Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» (ННГУ)

На правах рукописи

Husupreus

Сибиркин Алексей Алексеевич

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕЛЛУРИТНО–МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ С УЛУЧШЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТЬЮ

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки)

Научный консультант доктор химических наук, профессор, академик РАН Чурбанов Михаил Федорович

Нижний Новгород, 2019

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	6
Введение	7
Актуальность исследования	7
Цель и задачи исследования	9
Разрабатываемые методы и подходы	10
Научная новизна	13
Практическая значимость	16
Глава 1. Получение и свойства ТМС (литературный обзор)	20
1.1. Стеклообразование в двух- и трехкомпонентных системах,	
содержащих TeO ₂ и MoO ₃	20
1.2. Методы получения ТМС	21
1.3. Структура ТМС	28
1.4. Физико-химические свойства бинарных ТМС	31
1.5. Оптические свойства ТМС	47
1.6. Актуальные задачи в получении и исследовании свойств ТМС	
как оптических материалов	63
Глава 2. Предпосылки к разработке новых методов получения ТМС	65
2.1. Методы, использующие шихту из сложных оксидов	66
2.2. Методы, изменяющие дисперсность исходной шихты	87
2.3. Методы, воздействующие на степени окисления элементов,	
оксиды которых образуют стекло	92

Глава 3. Области стеклообразования и свойства стекол, полученных	
из бинарных оксидов	97
3.1. Области стеклования тройных ТМС	98
3.2. Термические свойства тройных стекол из бинарных оксидов	101
3.3. Оптическая прозрачность стекол из бинарных оксидов	102
Глава 4. Получение ТМС из шихты, осажденной из водного раствора	105
4.1. Исследование равновесий при осаждении компонентов шихты из	
индивидуальных растворов	107
4.2. Двойные ТМС	119
4.2.1. Состав и размер частиц получаемой шихты	119
4.2.2. Фазовые превращения шихты при термической обработке	129
4.2.3. Примесный состав стекол, полученных через осажденную	
шихту	133
4.2.4. Термические свойства бинарных ТМС из осажденной шихты	139
4.2.5. Спектры поглощения бинарных ТМС из осажденной шихты	142
4.3. Висмутсодержащие ТМС, полученные через осажденную шихту	144
4.3.1. Распределение макрокомпонентов при совместном	
осаждении соединений теллура, молибдена и висмута	144
4.3.2. Эволюция фаз при термической обработке шихты для ВТМС	148
4.3.3. Оптические свойства ВТМС из осажденной шихты	150
4.4. Лантансодержащие ТМС, полученные через осажденную шихту	152
4.4.1. Распределение макрокомпонентов при совместном	
осаждении соединений теллура, молибдена и лантана	152
4.4.2. Эволюция фаз при термической обработке шихты для ЛТМС	155
4.4.3. Термические и оптические свойства ЛТМС из осажденной	
ШИХТЫ	164

Глава 5. Получение ТМС через шихту из смеси кислот и солей	170
5.1. Методика получения стекол	170
5.2. Получение и свойства бинарных ТМС из кислот и солей	173
5.2.1. Эволюция кристаллических фаз в смесях кислот и солей	
для получения бинарных ТМС	173
5.2.2. Термические свойства бинарных ТМС из кислот и солей	176
5.2.3. Оптические свойства бинарных ТМС из кислот и солей	180
5.3. Свойства ВТМС из кислот и солей	181
5.3.1. Эволюция фаз в смесях кислот и солей, приводящих к ВТМС	181
5.3.2. Термические свойства ВТМС	185
5.3.3. Оптические свойства ВТМС из кислот и солей	188
5.4. Свойства ЛТМС из кислот и солей	190
5.4.1. Эволюция фаз в смесях кислот и солей, приводящих к ЛТМС	190
5.4.2. Термические свойства ЛТМС из кислот и солей	194
5.4.3. Оптические свойства ЛТМС из кислот и солей	195
5.5. Поглощение излучения примесями переходных элементов	196
Глава 6. Получение ТМС из сложных оксидов	198
6.1. Получение стекол из сложных оксидов	198
6.2. Термические свойства стекол, полученных из тройных оксидов	202
6.3. Оптические свойства стекол, полученных из тройных оксидов	208
6.4. Исследование магнитооптических свойств ПТМС	214
Глава 7. Исследование влияния Mo ⁺⁵ на оптические свойства ТМС	219
7.1. Роль окислительно-восстановительных процессов в получении	
ТМС, прозрачных в видимой и ближней ИК областях спектра	219
7.2. Причины снижения оптической прозрачности стекол,	
содержащих триоксид молибдена	226

7.3. Определение содержания Mo ⁺⁵ в ТМС	234
7.3.1. Оценка содержания атомов Мо ⁺⁵ в ТМС методом ЭПР	236
7.3.2. Оценка удельного коэффициента поглощения излучения	
атомами Мо ⁺⁵ в ТМС	242
Глава 8. Обсуждение результатов	245
8.1. Возможности и ограничения новых методов получения ТМС	245
8.1.1. Стекла из бинарных оксидов	245
8.1.2. Стекла из шихты, осажденной из солянокислых растворов	247
8.1.3. Стекла из смеси неорганических кислот и солей	249
8.1.4. Стекла из сложных оксидов	251
8.2. Применение развитых для ТМС подходов к получению	
халькогенидных и халькойодидных стекол	256
Выводы	264

Список использованных источников	268
----------------------------------	-----

Список сокращений и условных обозначений

TMC	теллуритно-молибдатное стекло
BTMC	висмутсодержащее теллуритно-молибдатное стекло
ЛТМС	лантансодержащее теллуритно-молибдатное стекло
ПТМС	празеодимсодержащее теллуритно-молибдатное стекло

Примечание. Ссылки на работы автора выделены подчеркиванием.

введение

Актуальность исследования. Объектами исследования являются двойные и многокомпонентные теллуритные стекла, содержащие оксид молибдена. Это стекла систем $TeO_2 - MoO_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$. 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 компактных магнитооптических изготовления 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 устойчивостью И 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 °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 Мо⁺⁶ до Мо⁺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 TMC. основ И методов получения 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, требования к сформулированы 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.

<u>Целью диссертационной работы</u> является развитие физикохимических 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 МоО₃ 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.

B 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 атомов Мо⁺⁶. Это явление частичное восстановление 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 Мо⁺⁶ применением окислителей, генерируемых в конденсированной фазе.

Окислительную среду, препятствующую восстановлению Мо⁺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 Мо⁺⁶ до Мо⁺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 Мо⁺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 халькойодидных 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 стеклообразующего расплава И при гомогенизирующей плавке как совокупности совместно протекающих превращений единой химически реагирующей В рамках 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. Развит 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. 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 $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$. 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 TMC 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.

<u>Достоверность</u> 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 TMC 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 MoO₃ 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 халькойодидных стекол с более низким содержанием примесей.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация по полученным результатам соответствует п. 1 своему содержанию И «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 Неорганические свойствами неорганических соединений. И наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 19 статей, в том 13 статей числе в рецензируемых отечественных журналах, рекомендованных ВАК (Неорганические Вестник ННГУ материалы, 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.

<u>Апробация работы.</u> 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 «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2007, 2011, 2015, 2018); всероссийских симпозиумах «Новые высокочистые материалы» (Нижний Новгород, 2008, 2013), всероссийских молодежных научных конференциях «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2012, 2014), а также на региональных конференциях.

<u>Структура и объем диссертации.</u> 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.

<u>Личный вклад автора.</u> 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, распределение отдельных задач между участниками творческого коллектива, обсуждении результатов и формулировании выводов.

Автор лично осуществлял выполнение экспериментов по синтезу теллуритно-молибдатных и халькойодидных 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.Девятых РАН и ННГУ им. Н.И.Лобачевского, которым автор выражает свою благодарность.

Получение TMC, рентгенофазовый образцов анализ шихты, спектров регистрация оптических стекол выполнено на кафедре неорганической ННГУ совместно к.х.н. О.А.Замятиным, химии с 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 дифференциальносканирующей 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 халькойодидных системах и синтез халькойодидных стекол выполнены совместно с к.х.н. А.П.Вельмужовым и д.х.н. В.С.Ширяевым.

Определение примесного состава халькойодидных 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.

Глава 1. Получение и свойства ТМС (литературный обзор)

1.1. Стеклообразование в двух- и многокомпонентных системах, содержащих TeO₂ и MoO₃

Первое упоминание о теллуритных стеклах найдено в работе Явление стеклообразования И.Я.Берцелиуса [1]. было замечено при охлаждении расплавов, содержащих смеси диоксида теллура с оксидами щелочных металлов или бария. Свойства полученных стекол не были охарактеризованы. Систематические исследования, направленные на разработку методов получения теллуритных стекол заданного состава, нахождение границ областей стеклования, исследование свойств стекол и поиск областей их применения, проводятся, начиная с 50-х годов XX века [2, 3, 4, 5]. С этих основополагающих работ начинается исследование ТМС.

Границы области стеклования в двойной теллуритно-молибдатной системе характеризуются интервалом содержания триоксида молибдена от 12.5 до 58.5 % мол. MoO₃ [6] или от 12 до 62 % мол. MoO₃ [7]. Недавно были получены охарактеризованы образцы, содержащие И 70 % мол. МоО₃ [8]. Таким образом, бинарная теллуритно-молибдатная стеклообразующая система является одной из наиболее протяженных по интервалу охватываемых составов среди известных бинарных оксидных стеклообразующих систем, содержащих диоксид теллура [4, 5, 6, 9, 10]. Это позволяло рассчитывать на то, что эта система окажется базовой для создания многокомпонентных стекол на основе оксидов тяжелых элементов, и в эту систему можно будет успешно вводить другие компоненты, причем в значительном количестве.

Эти ожидания подтвердились экспериментальным исследованием нескольких тройных систем. Так, в ТМС удавалось ввести до 70 % V_2O_5 [4, 11], до 30 % CeO₂ [12], до 30 % Na₂O [13], не более 15 % B₂O₃ во избежание ликвации [14], до 45 % ZnCl₂ [15] или до 30 % BaCl₂ [16].

Диаграммы состояния этих систем с указанием границ областей стеклообразования приводятся на рис. 1 – 6. Авторы [17] установили границы области стеклообразования в четырехкомпонентной системе TeO₂ – MoO₃ – V₂O₅ – SeO₂ (рис. 7).

В литературе отсутствует информация об областях стеклообразования в теллуритно-молибдатных системах, содержащих оксиды висмута и редкоземельных элементов. Такие системы интересны с точки зрения их применения как сред для передачи излучения в волоконной и планарной оптике и создания магнитооптических материалов. Исследование границ области стеклообразования в этих системах составляет одну из задач этого исследования.

1.2. Методы получения ТМС

Получение теллуритных стекол включает стадии приготовления шихты, ее гомогенизирующего плавления, формования стекла из расплава и его отжига. Шихта представляет собой смесь измельченных и перемешанных твердых веществ заданного состава, который в значительной мере определяет состав получаемого стекла. На стадии гомогенизирующего плавления протекают процессы совместного плавления компонентов шихты и растворения тугоплавких веществ в образовавшемся расплаве, результатом которых является получение однородной жидкости. Расплав далее выливается в формы, обеспечивающие получение образца стекла заданных размеров. При отжиге стекол протекают процессы снятия внутренних напряжений, улучшающие механические свойства полученных стекол.

Известные способы получения теллуритных стекол отличаются методиками приготовления шихты. Традиционный способ получения стекол предполагает отверждение расплава смеси TeO₂ и других оксидных компонентов. Гомогенизирующую плавку проводят в тигле из платины [18, 19], золота [20] или оксида алюминия [21, 22, 23, 24].



Рис. 1. Диаграмма состояния системы $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ [7, 11]. Границы области стеклования показаны цепочками точек. В области стеклования находятся сложные оксиды Te_2MoO_7 , $Te_2V_2O_9$, $Te_3Mo_2V_2O_{17}$ и $TeMoV_2O_{10}$.



Рис. 2. Область стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ – CeO₂ [12]. Светлым кружком обозначены составы, образующие устойчивые стекла, темным – кристаллические вещества, полусветлым – смесь стекла и кристаллов.



Рис. 3. Диаграмма состояния системы $TeO_2 - MoO_3 - Na_2O$ [13]. Границы области стеклообразования отмечены пунктиром. На границах диаграммы состояния находятся относящиеся к области стеклообразования сложные оксиды Te_2MoO_7 , $Na_2Te_2O_5$ и $Na_2Te_4O_9$.



Рис. 4.Областьстеклообразованиявсистеме $TeO_2 - MoO_3 - B_2O_3$ [14]: 1 – стекло, 2 – ликвирующее стекло, 3 – кристалл.



Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы $TeO_2 - MoO_3 - ZnCl_2$ на треугольник составов: 1 – область ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии, 2 – область стеклования [15].



Рис. 6.ПроекцияповерхностиликвидусасистемыTeO2 – MoO3 – BaCl2 на треугольник составов: 1 – область стеклования [16].



Ряд методик получения теллуритных стекол предусматривает предварительную термическую обработку смеси оксидов, которая осуществляется при температуре 200 °C в течение 6 часов [18] или при температуре 400 °C в течение 1 часа [23, 24].

Условия (температуру и продолжительность) гомогенизирующего плавления шихты выбирают таким образом, чтобы все компоненты системы образовали однородный расплав. Традиционно она составляет 600 – 850 °C [8, 19, 20, 22], реже применяется более высокая температура 900 – 1000 °C [8, 18, 21]. Продолжительность гомогенизирующего плавления составляет 15 минут [18, 20], 30 минут [8, 19, 22] или 1 час [21]. Методика получения стекла иногда дополняется перемешиванием стеклообразующего расплава [21, 23]. Окружающей расплав газовой средой обычно является воздух [8, 21, 22].

Формование стекла проводят в стальных [19, 21, 23, 24] или медных [8, 18, 22] формах. Отжиг стекла проводят при 200 °C в течение 10 часов [21] или при 300 °C в течение 1 часа [23, 24] с последующим охлаждением в выключенной печи в течение суток [23].

В традиционном методе необходимо использовать высокочистые оксиды элементов, поскольку очистка стеклообразующего расплава не предусматривается, и это является недостатком этого метода. Примесный состав стекол, источники примесей, концентрация примесей в ТМС не изучались.

высокой температуре плавки интенсифицируются При шихты химические реакции между расплавом И материалом тигля. Это обусловливает предпочтительное применение для варки стекла тиглей из благородных металлов, но даже и эти материалы не исключают загрязнения изучении аналогичной изучаемой расплава. Так. при теллуритновольфраматной системы найдено, ЧТО платиновый тигель является источником этой примеси в стекле на уровне 50 – 90 ррт масс. [25]. Поступление примесей в теллуритные стекла из тиглей из оксидных материалов не изучено и составляет одну из задач этого исследования.

Гомогенизация расплава протекает В условиях, допускающих частичное улетучивание некоторых компонентов, что вызывает отклонение макросостава стекла состава исходной шихты. Так, при плавке на воздухе при 900 – 950 °C в течение 1 часа в условиях перемешивания расплава происходит преимущественное испарение триоксида молибдена [21]. Из образцов $(TeO_2)_{0.90}(MoO_3)_{0.10}$, $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$, шихты состава были $(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$, $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$ получены стекла действительного $(TeO_2)_{0.908}(MoO_3)_{0.092},$ $(TeO_2)_{0.815}(MoO_3)_{0.185}$ состава $(TeO_2)_{0.719}(MoO_3)_{0.281}, (TeO_2)_{0.647}(MoO_3)_{0.353}$ соответственно. Последствия улетучивания части компонентов можно было бы снизить, если заменить бинарные оксиды другими веществами с меньшим давлением насыщенного пара. Другим подходом к решению этой проблемы, используемым в этой работе, является снижение температуры и продолжительности гомогенизации расплава.

Приготовление шихты химическим осаждением из газовой фазы составляет основу другого способа получения стекол. Этот метод разработан для теллуритных систем, не содержащих триоксида молибдена, а именно, для теллуритно-цинкатных стекол [26]. Осаждение шихты проводят по реакции окисления алкильных производных теллура и цинка.

Принципиально этот способ может быть пригоден и для получения TMC, если в синтезе использовать гексакарбонил молибдена, его галогениды или оксогалогениды. Но даже при наличии у молибдена летучих соединений сама возможность их использования не позволит преодолеть трудности этого метода, а именно, низкую производительность, необходимость применения низкотемпературной плазмы для протекания реакции. Кроме того, продуктом реакции является не стекло, а шихта, которую на следующей стадии нужно гомогенизировать плавлением.

Пленка теллуритно-титанатного стекла получена прокаливанием смеси алкоголятов теллура и титана в работе [27]. Этот метод принципиально подходит и для получения ТМС, если в качестве одного из исходных веществ использовать алкоголяты молибдена. Однако применение органических производных может сопровождаться восстановлением атомов Мо⁺⁶, что способно ухудшить оптическую прозрачность получаемых стекол. По этой причине этот метод не может быть рекомендован.

Таким образом, все известные методы получения теллуритных стекол являются двухстадийными. Они отличаются друг от друга способами приготовления шихты на первом этапе и одинаковы по замыслу на втором – этапе гомогенизирующей плавки шихты, формования и отжига стекла. Одной из задач этой работы является разработка новых методов приготовления и термической обработки шихты перед ее плавлением, что призвано обеспечить получение ТМС с улучшенной оптической прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

1.3. Структура ТМС

Изучение ближнего порядка расположения атомов теллура, молибдена и кислорода выполнено методами дифракции рентгеновских лучей [28] или нейтронов [29]. Зарегистрированные кривые радиального распределения атомов в ТМС позволили выявить преобладающие межатомные расстояния в исследованных образцах.

Первый максимум на таких кривых, приходящийся на 0.195 – 0.205 нм [28] или 0.185 – 0.192 нм [29], был отнесен авторами к связям Те – О и Мо – О. Эти значения хорошо согласуются с длинами таких связей в кристаллических оксидах теллура и молибдена.

Следующий максимум, наблюдаемый в экспериментах по рассеянию нейтронов и приходящийся на 0.284 – 0.285 нм, коррелирует с расстояниями между атомами кислорода. Примерно на таком расстоянии друг от друга находятся атомы кислорода в кристаллических структурах α -TeO₂, MoO₃ и Te₂MoO₇ [29].

Очередной максимум, отвечающий интервалам 0.36 - 0.40 нм [28] или 0.39 - 0.40 нм [29], а также следующий за ним максимум при 0.41 - 0.42 нм [28], идентифицируется неоднозначно вследствие многообразия возможных структурных фрагментов в сетке стекла. Эти максимумы соответствует как расстоянию между атомами теллура в сетке стекла (0.363 нм и 0.378 нм в кристаллическом диоксиде теллура, 0.351 нм в кристаллическом Te₂MoO₇), так и расстоянию между атомами теллура и молибдена (0.368 нм в кристаллическом Te₂MoO₇), а также расстоянию между атомом теллура и атомом кислорода из второй координационной сферы.

Последующие зарегистрированные максимумы при 0.475 нм и 0.55 нм [29] из-за нарастающего многообразия возможных межатомных расстояний в этом интервале отнесены не были.

Природа координационных полиэдров теллура и молибдена в сетке ТМС установлена методами колебательной спектроскопии. В работах [22, 28, 30, 31] зарегистрированы ИК-спектры, авторами [20, 32] представлены КР-спектры ТМС в интервале волновых чисел 400 – 1000 см⁻¹. Дополнительная информация о том, являются ли атомы кислорода в сетке стекла концевыми или мостиковыми, получена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [21, 31, 32].

Из колебательных спектров были выделены составляющие полосы. Отнесение полос и выявление структурных фрагментов сетки стекла выполнено на основании сравнения колебательных спектров ТМС со спектрами кристаллического диоксида теллура [28, 30, 33, 34], кристаллического триоксида молибдена и его производных [20, 28, 35], сложного оксида Te_2MoO_7 [20, 28, 30, 34], стекол, содержащих диоксид теллура без триоксида молибдена [20, 33, 36, 37, 38, 39], стекол, содержащих триоксид молибдена без диоксида теллура [40, 41, 42].

Полоса при $920 - 940 \text{ см}^{-1}$ [20, 31] или при $945 - 980 \text{ см}^{-1}$ [28], интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации MoO₃ в стекле [20], относится к валентному колебанию Mo–O с несвязывающим атомом кислорода в октаэдрах MoO₆ [28, 35, 42] или тетраэдрах MoO₄ [31].

Полоса при $875 - 885 \text{ см}^{-1}$ [20, 22, 31], интенсивность которой возрастает при увеличении содержания MoO₃ в стекле [20], может быть вызвана или колебаниями цепочки Mo–O–Mo между тетраэдрами MoO₄ [22, 31] или октаэдрами MoO₆ [20, 28, 31, 35] в сетке стекла, или колебаниями в тетраэдре MoO₄ [40, 42].

Полоса при 830 – 835 см⁻¹, выделенная авторами [31], отнесена ими к валентным колебаниям тригональной пирамиды TeO₃ с несвязывающим атомом кислорода или к валентным колебаниям цепочки Te–O–Mo.

Появление полосы при 770 – 790 см⁻¹ [20, 22, 31, 32], интенсивность которой возрастает по мере увеличения содержания триоксида молибдена в стекле [20], может быть вызвано колебаниями тетраэдров MoO₄ [40, 41],

колебаниями непрерывной сетки тригональных дипирамид TeO₄ [20, 34, 36], причем ответственными за эти колебания являются связи атома теллура с экваториальными атомами кислорода [37], колебаниями тригональных пирамид TeO₃ [22, 31, 32, 39], в том числе с несвязывающими атомами кислорода [47], и, наконец, с валентными колебаниями атомов в цепочке Te–O–Mo [20, 31, 32].

Полоса с максимумом около 720 см⁻¹, увеличивающая интенсивность по мере добавления в стекло триоксида молибдена [20], может происходить от валентных колебаний Te–O в тригональных пирамидах TeO₃ [32, 37, 39] или тригональных дипирамидах TeO₄ [20, 34, 36], а вызываться колебаниями в цепочках атомов Te–O–Mo [20].

Полосу в максимумом в области $660 - 690 \text{ см}^{-1}$ [20, 22, 30, 31], интенсивность которой снижается по мере введения в стекло MoO₃ [20, 22], относят к валентным колебаниям Te–O в тригональных дипирамидах TeO₄ со связывающими атомами кислорода [22, 30, 31, 34, 38, 39], а также к колебаниям атомов цепочки Te–O–Te [20, 36].

Полоса при 610 – 620 см⁻¹ [20, 31] вызвана колебаниями атомов в тригональных дипирамидах TeO₄ связывающими co атомами кислорода [20, 31, 34, 39], причем это колебание вызвано наличием связи атомов теллура с аксиальными атомами кислорода [37]. Происхождение этой полосы не удается связать с антисимметричными колебаниями цепочки атомов Мо-О-Мо, наблюдающимися на тех же волновых числах [40, 41, 42], поскольку интенсивность характеризуемой полосы убывает по мере введения молибдена [20], триоксида В стекло что должно сопровождаться уменьшением числа таких мостиков в стекле.

Широкая полоса с максимумом при 440 – 460 см⁻¹ [20, 22] может быть вызвана симметричными деформационными колебаниями цепочек атомов Te–O–Te [20, 33, 36, 38] или симметричными колебаниями мостиков Мо–O–Mo [22, 40, 41]. Авторы [20] относят эту полосу к двойному мостику через атомы кислорода, который связывает два атома молибдена. Это

означает, что два координационных полиэдра с атомами молибдена в центре имеют общее ребро. Такой структурный фрагмент, а именно, сдвоенные октаэдры MoO₆, присутствует в кристаллическом сложном оксиде Te₂MoO₇ [20, 28] и реализуется в стекле.

Таким образом, сетка ТМС содержит в своей структуре тригональные дипирамиды TeO₄, тригональные пирамиды TeO₃, изолированные и сдвоенные октаэдры MoO₆ и некоторое количество одиночных тетраэдров MoO₄. Все структурные фрагменты соединены через мостиковые (связывающие) атомы кислорода, часть атомов кислорода является концевыми (несвязывающими).

Авторы [43], исследуя структуру молибдатно-фосфатных стекол, обратили внимание на **частичное восстановление** триоксида молибдена до Mo^{+5} , что было замечено по появлению синей или зеленой окраски образцов стекол. Было найдено, что метод инфракрасной спектроскопии не чувствителен к изменению степени окисления атомов молибдена, и независимо от доли атомов Mo^{+6} , подвергшихся восстановлению до Mo^{+5} , в структуре стекол представлены октаэдры MoO_6 . Это обстоятельство позволяет предположить, что и в ТМС, содержащих такие же структурные фрагменты, метод инфракрасной спектроскопии не позволит получить информацию о доле атомов Mo^{+6} , претерпевших восстановление. Кроме того, с другой стороны, это дает основание полагать, что в ТМС атомы Mo^{+5} будут находиться в положениях, характерных для атомов Mo^{+6} , что может быть полезным при обсуждении результатов этой работы.

1.4. Физико-химические свойства бинарных ТМС

Плотность и молярный объем ТМС. В работах [7, 18, 20, 29, 44, 45] приводятся экспериментальные значения молярного объема или плотности бинарных ТМС в зависимости от их состава. Эти величины являются зависимыми друг от друга. Молярный объем *V_m* рассчитывается из плотности стекла по уравнению

$$V_m = \frac{M}{r},$$

где ρ – плотность стекла,

$$M = M(TeO_2)x(TeO_2) + M(MoO_3)x(MoO_3) -$$

молярная масса смеси, $M(\text{TeO}_2) = 159.60 \text{ г/моль}$ и $M(\text{MoO}_3) = 143.94 \text{ г/моль} - молярные массы компонентов, <math>x(\text{TeO}_2)$ и $x(\text{MoO}_3) -$ молярные доли таких формульных единиц в смеси.

Плотность измерялась на компактных образцах методом гидростатического взвешивания. Плотность образцов рассчитывается по уравнению

$$\mathbf{r} = \frac{W}{W - W_l} \rtimes \mathbf{r}_l,$$

где W – вес образца в воздухе, W_l – вес образца, погруженного в жидкость (воду [7], *пара*-ксилол [20] или толуол [44]), ρ_l – плотность окружающей жидкости.

В табл. 1 систематизированы значения плотностей и молярных объемов стекол, представленные в статьях [7, 18, 20, 29, 44, 45]. Если в цитируемых работах были представлены только значения молярных объемов, например, в [20], то значения плотностей были рассчитаны из них.

Значения плотностей стекол равного состава, полученные разными авторами, достаточно хорошо согласуются между собой. Прослеживается общая тенденция уменьшения плотности образцов c увеличением триоксида молибдена В пределах каждой содержания В них ИЗ охарактеризованных серий. Эта закономерность соответствует различию плотностей кристаллических бинарных оксидов – макрокомпонентов стекла. $4.69 \ \Gamma/cm^3$, плотность Плотность MoO_3 равна α -TeO₂ составляет 6.02 г/см³ [47]. Плотность стеклообразного TeO₂ равна 5.105 г/см³ [48].

Состав стекла, % мол.		Плотность,	Молярный объем,
TeO ₂	MoO ₃	Γ/cm^3	см ³ /моль
	Согл	асно [7]	
75.0	25.0	5.239	
70.0	30.0	4.839	
66.66	33.34	4.952	
60.0	40.0	4.918	
55.0	45.0	4.810	
50.0	50.0	4.702	
	Согла	асно [18]	
60	40	4.84	
50	50	4.68	
40	60	4.67	
	Согла	асно [20]	
95.0	5.0	5.53	28.70
90.6	9.4	5.48	28.85
85.0	15.0	5.39	29.15
79.9	20.1	5.32	29.40
75.0	25.0	5.25	29.65
69.9	30.1	5.16	30.00
64.9	35.1	5.07	30.40
Согласно [29]			
80.0	20.0	5.28	
66.7	33.3	4.95	
50.0	50.0	4.70	
Согласно [44]			
80	20	5.01	31.23
70	30	4.9	31.61
55	45	4.75	32.2
50	50	4.6	32.9
Согласно [45]			
63.26	36.74	4.95	
53.44	46.56	4.88	
44.08	55.92	4.61	
31.63	68.37	4.55	
Согласно [46]			
80	20	5.31	

Табл. 1. Плотности и молярные объемы ТМС

Отличия плотностей может быть связано с тем, что в условиях гомогенизирующего плавления шихты и последующего стеклования расплава получаются образцы стекол, содержащие различное количество газовых включений.

Температуры стеклования в системе TeO₂ – MoO₃. Зависимость температуры стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ от ее состава изучалась в [20, 46]. Образцы стекол получены плавлением химически чистых образцов диоксида теллура и триоксида молибдена в золотом тигле при 700 - 850 °C в течение 10 – 15 минут, температуры стеклования измерялись дилатометрическим методом [20]. Температуры кристаллизации найдены природа кристаллических фаз установлена методом ДTA, методом В табл. 2 рентгеновской дифрактографии. систематизированы экспериментальные значения температур стеклования и кристаллизации в системе $TeO_2 - MoO_3$.

Табл. 2. Температуры стеклования и кристаллизации в системе TeO₂ – MoO₃ и природа кристаллических фаз.

Состав с	стекла,	Температура	Температура	Природо
% мо	ол.	стеклования	кристаллизации	природа
TeO ₂	MoO ₃	$T_{\rm g},^{\circ}{ m C}$	$T_{\rm c}$, °C	кристаллических фаз
		Co	огласно [20]	
95.0	5.0	304	_	-
90.6	9.4	306	_	_
90.0	10.0	_	382	α -TeO ₂
85.0	15.0	311	405	α -TeO ₂
79.9	20.1	312	422	α -TeO ₂
75.0	25.0	310	422	α -TeO ₂ , Te ₂ MoO ₇
69.9	30.1	314	422	Te_2MoO_7
64.9	35.1	315	412	Te_2MoO_7
59.9	40.1	310	415	Te_2MoO_7
Согласно [46]				
80	20	308		

Обращает на себя внимание примерное постоянство (300 – 315 °C) температур стеклования в исследованной области составов и хорошее согласие результатов, представленных разными авторами.

Температуры размягчения ТМС. Зависимость температуры размягчения в системе TeO₂ – MoO₃ от ее состава получена в работе [7] методом Китайгородского [49]. В табл. 3 систематизированы экспериментальные значения температур размягчения ТМС. Температура размягчения обнаруживает тенденцию к уменьшению с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле.

Состав стекла, % мол.		$T_{\text{OV}} = T_{\text{OV}} = T_{O$	
TeO_2	MoO ₃	Температура размягчения T_s , С	
75.0	25.0	362	
70.0	30.0	373	
66.66	33.34	383	
60.0	40.0	350	
55.0	45.0	336	
50.0	50.0	325	

Табл. 3. Температуры размягчения стекол системы TeO₂ – MoO₃ [7].

Авторы [7] не уточняют, какому значению вязкости соответствуют приведенные температуры размягчения. Это имеет значение, поскольку в литературе [50, 51, 52, 53] отсутствует однозначность в вопросе о том, какое значение вязкости соответствует температуре размягчения. Оно варьирует в очень широких пределах от $10^3 \dots 10^4$ пуаз [50] до 10^{11} пуаз [51]. В качестве предельного значения вязкости можно выбрать находящееся в этом интервале значение 10^9 пуаз, которое соответствует температуре течения, или верхней границе области стеклования [52]. В другом источнике [49] речь ведут о начале и конце размягчения, которым соответствуют вязкости примерно $3 \cdot 10^{12}$ и $2 \cdot 10^8$ пуаз.

Наиболее строгое определение температуры размягчения приводится в работе [53], за которую принимают температуру, при которой вязкость стекла составляет 10^{7.6} пуаз. При такой вязкости стержень длиной 24 см и диаметром 0.7 мм удлиняется под действием собственного веса со скоростью 1 мм/мин.

Коэффициент термического расширения ТМС. Коэффициентом термического расширения *α* называется частное от деления относительного удлинения образца, вызванного увеличением температуры, к разности температур, вызвавшей такое удлинение. В табл. 4 систематизированы значения коэффициента термического расширения ТМС.

Состав стекла, % мол.		Коэффициент	
ТаО	MoO	термического	Источник
	WI0O ₃	расширения α , К ⁻¹	
95.0	5.0	$176 \cdot 10^{-7}$	
90.6	9.4	$173 \cdot 10^{-7}$	
85.0	15.0	$175 \cdot 10^{-7}$	
79.9	20.1	$171 \cdot 10^{-7}$	[20], отсчитано по
75.0	25.0	$170\cdot10^{-7}$	графику в работе
69.9	30.1	$170\cdot10^{-7}$	
64.9	35.1	$170 \cdot 10^{-7}$	
60.0	40.0	$169 \cdot 10^{-7}$	
67	33	$165 \cdot 10^{-7}$	[54]

Табл. 4. Коэффициент термического расширения ТМС.

Коэффициент термического расширения мало зависит от состава стекла и находится на уровне $170 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Значения, полученные различными авторами, немного отличаются между собой. Малая зависимость коэффициента термического расширения от состава стекла означает, что ТМС является привлекательным в технологическом отношении материалом для изготовления из него волоконных световодов, поскольку коэффициенты
термического расширения материала сердцевины и оболочки будут отличаться друг от друга незначительно даже при существенном отличии их состава в рамках этой стеклообразующей системы.

ТМС отличаются более высоким коэффициентом термического расширения от традиционных силикатных стекол для изготовления электровакуумных изделий и химико-лабораторной посуды $((30 - 100) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$ и существенно выше такового для кварцевого стекла $(6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$ [50].

Коэффициент термического расширения ТМС превышает таковой для углеродистых и легированных сталей (($(110 - 130) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), находится на уровне такового для нержавеющих сталей и медных сплавов (($(150 - 180) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), оказывается меньше такового для алюминия и его сплавов (($(210 - 240) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [55]. Эта информация позволяет выбрать подходящий материал для изготовления металлических приспособлений для формования и отжига ТМС.

Механические свойства ТМС. Механические свойства твердых тел характеризуют рядом параметров. Так, модуль упругости Юнга E [56] характеризует относительное удлинение образца $\Delta l/l$, которое возникает при действии на цилиндрический образец сечением *S* растягивающей силы *F*:

$$\frac{F}{S} = E \frac{\mathsf{D}l}{l}$$

Удлинение цилиндрического образца при деформации вдоль его оси вызывает его поперечное сжатие. Относительное поперечное сжатие цилиндрического образца $\Delta r/r$ пропорционально его относительному удлинению $\Delta l/l$ [56]. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом Пуассона μ :

$$\frac{\mathsf{D}r}{r} = \mathsf{m}\frac{\mathsf{D}l}{l}$$

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона достаточны для полной характеристики других упругих свойств изотропного материала [57], а именно, модуля сдвига *G*, модуля объемного (всестороннего) сжатия *K*, модуля одностороннего растяжения (сжатия) *L*, которые выражаются через них следующим образом:

$$G = \frac{E}{2 \times (1 + m)}, \quad K = \frac{E}{3 \times (1 - 2m)}, \quad L = \frac{E(1 - m)}{(1 + m)(1 - 2m)}.$$

Упругие константы материала определяют как прямыми измерениями механических деформаций, вызванных приложенными усилиями, так и в результате исследования распространения ультразвука в нем [44, 48]. Экспериментально определяют скорость распространения звуковых колебаний в продольном v_1 и поперечном v_s направлениях, обрабатывая наблюдаемую интерференционную картину. Пользуясь значением плотности материала ρ , рассчитывают все упругие константы по формулам [44]:

$$L = r v_l^2, \quad G = r v_s^2,$$

m= $\frac{L - 2G}{2L - 2G}, \quad E = 2G \times (1 + m), \quad K = L - \frac{4}{3}G.$

В табл. 5 приведены значения механических характеристик стеклообразного диоксида теллура и ТМС.

Табл. 5. Механические свойства ТМС.

Состав стекла, % мол.		<i>v</i> _l , м/с	$v_{\rm s},$	μ	E,	G,	<i>К</i> ,	L,	Источник
TeO ₂	MoO ₃		M/C		111a	111a	111a	111a	
80	20	3272	1870	0.257	44.0	17.5	30.28	53.6	[44]
70	30	3190	1823	0.258	41.0	16.3	28.15	49.9	[44]
55	45	3147	1798	0.257	38.7	15.4	26.56	47.0	[44]
50	50	3137	1793	0.257	37.2	14.8	25.55	45.3	[44]
100	0	3403	2007	0.233	50.6	20.6	31.7	59.1	[48]

Увеличение содержания триоксида молибдена в стекле согласно [44] приводит к монотонному снижению модуля Юнга при постоянстве коэффициента Пуассона. Поскольку в том же направлении увеличивается и молярный объем стекла, то это приводит к уменьшению среднего числа связей в единице объема стекла. Следствием это является снижение жесткости сетки стекла и снижение модулей упругости.

ТМС подчиняются правилу Баркера [58], согласно которому произведение квадрата коэффициента линейного термического расширения и модуля упругости является постоянной величиной $\alpha^2 E \approx 15 \text{ Па} \cdot \text{K}^{-2}$.

Литературные данные дают достаточно полное представление о механических свойствах ТМС. Модуль нормальной упругости Юнга таких стекол меньше, чем у традиционных конструкционных материалов (стали, меди, алюминия, E = 80 - 210 ГПа), находится на уровне природных твердых кристаллических материалов (гранит, E = 45 - 50 ГПа) [59, 60] и несколько уступает таковому для стекол для изготовления электровакуумных изделий и химико-лабораторной посуды (E = 60 - 75 ГПа) [50].

Коэффициент Пуассона ТМС находится на уровне такового для традиционных электровакуумных и химико-лабораторных стекол ($\mu = 0.20 - 0.24$) [50] и ряда металлов (железа, алюминия, магния, цинка, $\mu = 0.24 - 0.29$), но меньше такового для меди и ее сплавов ($\mu = 0.34 - 0.35$) и каучуков ($\mu = 0.47$) [59].

Электропроводность ТМС. В литературе приводятся экспериментальные результаты исследования электропроводности двойных ТМС [45, 18, 7] и ряда тройных систем, содержащих кроме того оксиды железа [61] или серебра [62].

Электрическая проводимость стекол обсуждается в рамках представлений о поляронах – электронах, поведение которых зависит от характера колебаний атомов в веществе, вызывающих волны электрической

39

воздействующие поляризации, на электрон (электрон-фононное взаимодействие), развитых Моттом И Остином [63, 64, 65] ЛЛЯ некристаллических веществ. Свободные электроны, перемещение которых обусловливает электрическую проводимость вещества, возникают В результате частичного восстановления атомов переходного металла. В рассматриваемой системе таким процессом является переход $Mo^{+6} \rightarrow Mo^{+5}$.

Температурный диапазон разделяется на несколько участков, определяемых значением характеристической температуры Дебая θ_D , рассчитанной из частоты фононов v_0 материала:

$$q_D = \frac{hn_0}{k}$$

где *h* – постоянная Планка, *k* – постоянная Больцмана.

В высокотемпературной области ($T > \theta_D/2$, т.е. выше половины характеристической температуры Дебая) зависимость электрической проводимости σ , вызванная перемещением поларонов между ближайшими соседями, от температуры T описывается выражением

$$s = \frac{n_0 N e^2 R^2}{kT} c (1 - c) \exp(-2aR) \exp \overset{\text{e}}{\underset{e}{\leftarrow}} \frac{W}{kT} \overset{\text{o}}{\underset{\varphi}{\leftrightarrow}},$$

где c – доля атомов переходного элемента (молибдена), перешедших в низшее состояние окисления, от общего числа таких атомов, N – общее число атомов переходного элемента в единице объема стекла, R – среднее расстояние между атомами переходного элемента, т.е. дистанция, преодолеваемая электроном при перемещении к соседнему атому, или расстояние перескока электрона, обеспечивающего электропроводность, α – множитель туннелирования, а именно, константа, характеризующая приближение к нулю волновой функции d-орбитали, W – энергия активации электрической проводимости. Эта энергия активации из предположения о

сильном взаимодействии электронов с решеткой представляется двумя равенствами:

$$W = W_H + \frac{W_D}{2} \quad при \quad T > \mathbf{q}_D / 2,$$
$$W = W_D \quad при \quad T < \mathbf{q}_D / 4,$$

где $W_{\rm H}$ – энергия перескока электрона, $W_{\rm D}$ – энергия разупорядочивания, вызванная различием энергии соседних положений. Если перемещение электрона происходит адиабатически, множитель $\exp(-2\alpha R)$ приближается к единице, так что выражение для температурной зависимости электропроводности упрощается.

Среднее расстояние R рассчитывается, исходя из концентрации атомов переходного элемента N в стекле, каждому из которых ставится в соответствие сфера характерного радиуса:

$$R = \overset{\text{argman}}{\underset{e}{\mathsf{c}}} \frac{3}{4\mathsf{p}N} \overset{\overset{1}{\mathsf{o}}^{\frac{1}{3}}}{\overset{\cdot}{\mathsf{o}}}.$$

Для теоретической оценки энергии перескока электрона $W_{\rm H}$ [66] и энергии разупорядочивания $W_{\rm D}$ [67] используется еще одна характеристика r_p , имеющая размерность длины и названная радиусом полярона [68, 69, 70], рассчитываемая по уравнению:

Далее в рамках представлений Мотта и Остина вклады в энергию активации электрической проводимости рассчитываются по формулам [45, 61]:

$$W_{H} = \frac{e^{2}}{4e_{p}} \underbrace{\overset{\textcircled{e}1}{e}}_{r_{p}} - \frac{1}{R} \underbrace{\overset{\textcircled{o}}{e}}_{z} \operatorname{M} W_{D} = \frac{0.3e^{2}}{e_{s}R},$$

где

$$\frac{1}{\mathbf{e}_p} = \frac{1}{\mathbf{e}_{\mathtt{Y}}} - \frac{1}{\mathbf{e}_s},$$

причем ε_{∞} и ε_{s} – высокочастотная и статическая диэлектрические константы.

Для описания экспериментальных результатов температурную зависимость электрической проводимости представляют в виде

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{s}_0}{T} \exp \overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}, \\{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}{\overset{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}}}}, \end{array}$$

где σ_0 и W – предэкспоненциальный множитель и энергия активации электрической проводимости соответственно. Из линейной зависимости натурального логарифма произведения σT от обратной температуры находят характеристические константы в этом выражении.

В табл. 6 систематизированы значения электрической проводимости, предэкспоненциального множителя и энергии активации электрической проводимости ТМС. В табл. 7 приведены значения констант в уравнениях Мотта и Остина, физический смысл которых раскрыт выше. В табл. 8 представлены экспериментальные значения электропроводности нескольких теллуритных стекол для сопоставления их электропроводности.

Состав стекла,		Удельная Температура,		σ_{0}			
%	МОЛ.	электропроводность,	K	См · К/см	<i>W</i> , эВ		
TeO ₂	MoO ₃	См/см	i c				
	Согласно [8], аморфные пленки, осажденные из паровой фазы						
B Ba	акууме. Ис	спарению подвергалоси	ь измельченное	стекло, пол	ученное		
плав	плавлением бинарных оксидов при 800 °С в течение 30 минут на воздухе						
70	30	$1.21 \cdot 10^{-9}$	373	_			
60	40	$9.41 \cdot 10^{-6}$	373	_			
50	50	$1.18 \cdot 10^{-7}$	373	—	—		
40	60	$5.81 \cdot 10^{-7}$	373	—	—		
30	70	$1.45 \cdot 10^{-6}$	373	-	_		
70	30	$4.11 \cdot 10^{-8}$	473	$1.64 \cdot 10^2$	0.652		
60	40	$1.44 \cdot 10^{-6}$	473	$9.91 \cdot 10^4$	0.762		
50	50	$6.53 \cdot 10^{-6}$	473	$7.23 \cdot 10^2$	0.504		
40	60	$1.29\cdot10^{-5}$	473	$1.52 \cdot 10^4$	0.599		
30	70	$2.52\cdot10^{-4}$	473	$1.26 \cdot 10^{5}$	0.564		
	Соглас	но [18], стеклянные ди	ски толщиной о	около 0.5 мм	м,		
	плавлени	е бинарных оксидов п	ри 1000 °С в теч	нение 15 ми	нут		
60	40	$5.62 \cdot 10^{-11}$	364	_	0.72		
50	50	$3.98 \cdot 10^{-10}$	364	_	0.66		
40	60	$2.11 \cdot 10^{-9}$	364	_	0.59		
	Согла	сно [45], стеклянные ді	иски толщиной	около 1 мм	,		
	плавлен	ние бинарных оксидов	при 1000 °С в т	ечение 1 ча	ca		
63.26	36.74				0.66		
53.44	46.56				0.62		
44.08	55.92				0.56		
31.63	68.37				0.51		
	Согла	асно [7], стеклянные ди	ски толщиной	около 2 мм,			
	услов	ия гомогенизирующего	о плавления не	уточняются	[
75.0	25.0	$3.41 \cdot 10^{-11}$	298				
70.0	30.0	$3.73\cdot10^{-11}$	298				
66.66	33.34	$9.57 \cdot 10^{-11}$	298		0.60 - 0.85		
60.0	40.0	$4.89 \cdot 10^{-11}$	298		0.09 0.85		
55.0	45.0	$7.59 \cdot 10^{-11}$	298				
50.0	50.0	$1.46 \cdot 10^{-10}$	298				
Co	Согласно [71], синтез образца в кварцевой трубке при 1175 – 1325 К						
	в тече	ние 1 часа, охлаждение	е на алюминиев	ой пластине	e		
80	20	$4.96 \cdot 10^{-14}$			0.80		
80	20	$1.34 \cdot 10^{-11}$	400				

Табл. 6. Электрическая проводимость ТМС.

Табл. 7. Значения констант в уравнениях Мотта и Остина для ТМС и теллуритно-вольфраматного стекла.

Coo	став								
стекла,		$N_{\rm c} M^{-3}$	[Mo ⁺⁵],	$[Mo^{+5}]$	<i>R</i> ,	r _p ,	α,	$W_{\rm H}$,	$W_{\rm D}$,
% N	иол.		см ⁻³	$c = \frac{1}{N}$	Å	Å	$\mathrm{\AA}^{-1}$	эВ	эВ
TeO ₂	MoO ₃								
Согла	сно [45]	, определен	ие Мо ⁺⁵ из и	змерений в	магни	гной в	оспри	имчив	ости
63.26	36.74	$7.51 \cdot 10^{21}$	$9.89 \cdot 10^{18}$	0.0013	5.11	2.04	0.33	0.37	_
53.44	46.56	$9.64 \cdot 10^{21}$	$1.36 \cdot 10^{19}$	0.0014	4.70	1.88	0.39	0.34	_
44.08	55.92	$1.07 \cdot 10^{22}$	$2.29 \cdot 10^{19}$	0.0021	4.54	1.81	0.46	0.32	_
31.63	68.37	$1.32\cdot 10^{22}$	$4.50 \cdot 10^{19}$	0.0034	4.29	1.71	0.60	0.31	_
Согласно [18], определение Мо ⁺⁵ обработкой спектров ЭПР									
60	40	$0.81 \cdot 10^{22}$	$0.41 \cdot 10^{20}$	0.0051	4.98	2.00	0.59	0.66	0.07
50	50	$0.98 \cdot 10^{22}$	$0.59 \cdot 10^{20}$	0.0060	4.67	1.88	0.61	0.61	0.08
40	60	$1.17 \cdot 10^{22}$	$0.85 \cdot 10^{20}$	0.0073	4.40	1.77	0.67	0.56	0.09

Табл. 8. Сравнительная характеристика электропроводности стекол, содержащих диоксид теллура

	Электропрово				
(остальное – TeO ₂)	при темпе	при температуре, °С			
(20	200			
Стеклообразный ТеО ₂	$2 \cdot 10^{-8}$		[72, 73]		
33 % WO ₃	$3 \cdot 10^{-8}$		[72, 73]		
36 – 69 % MoO ₃	$(5-50) \cdot 10^{-6}$	$(2-9) \cdot 10^{-4}$	[45]		
40 – 60 % MoO ₃	$(4-45) \cdot 10^{-6}$		[18]		
$10 - 20 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3, 10 - 40 \% \text{ MoO}_3$		$(3-8) \cdot 10^{-3}$	[61]		
30 % Ag ₂ O, 14 – 42 % MoO ₃	$(3-7) \cdot 10^{-4}$		[62]		
40 % Ag ₂ O, 18 – 36 % MoO ₃	$(1-2) \cdot 10^{-3}$		[62]		

Электрическая проводимость бинарных ТМС на несколько порядков превышает таковую для стеклообразного диоксида теллура и теллуритновольфраматного стекла. При близких параметрах в уравнениях Мотта и Остина к таковым для ТМС существенно более высокая электропроводность может быть вызвана значительной концентрацией в стекле атомов Мо⁺⁵, появление которых связано с весьма выраженной по сравнению с W^{+6} Mo^{+6} способностью атомов к восстановлению В условиях гомогенизирующего плавления шихты. Поэтому теллуритно-вольфраматные обладают электропроводностью, незначительно стекла превышающую таковую для стеклообразного диоксида теллура.

Добавление в двойную теллуритно-молибдатную систему других оксидов переходных металлов приводит к дальнейшему возрастанию электрической проводимости стекла вследствие появления других склонных к восстановлению атомов переходных элементов. Так, в тройной системе $TeO_2 - MoO_3 - Fe_2O_3$ представлены атомы железа, более подверженные восстановлению по схеме $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, чем атомы Mo^{+6} . Доля атомов Fe^{+2} среди всех атомов этого элемента составляет 3-9% в зависимости от состава стекла [61].

Таким образом, электрическая проводимость ТМС является характерным свойством этих материалов среди других стеклообразных теллуритных систем. Механизм электропроводности ТМС заключается в перемещении электрона от атома Mo⁺⁵ к соседнему атому Mo⁺⁶.

Исследования электропроводности способствовали развитию методов определения содержания в стекле атомов Mo^{+5} . К ним относятся методы измерения магнитной восприимчивости и ЭПР. Доля атомов молибдена, находящихся в этом состоянии окисления, составляет 0.1 - 0.7 % от общего числа таких атомов в зависимости от состава стекла и условий его получения.

Диэлектрические свойства ТМС. Измерению значения диэлектрической константы ε ТМС и ее зависимости от температуры и частоты посвящена работа [24]. Измерения диэлектрических свойств выполнены для серии образцов ТМС диаметром около 1 мм и толщиной порядка 4 мм, к полированным граням которых присоединялись серебряные электроды.

В табл. 9 приведены значения диэлектрической постоянной, измеренной в статических условиях ε_s (при нулевой частоте), производных диэлектрической постоянной по температуре *T* и по частоте *f* для стеклообразного диоксида теллура, ТМС и теллуритно-вольфраматного стекла для сравнения.

Стекло	ε _s при 290 К	$\mathrm{d}arepsilon/\mathrm{d}f,\Gamma\mathrm{u}^{-1}$	$\mathrm{d}arepsilon/\mathrm{d}T,\mathrm{K}^{-1}$
TeO ₂	20.1	$-6.2 \cdot 10^{-7}$	$8.2\cdot 10^{-3}$
$(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$	12.0	$-41.2 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-3}$
$(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$	7.8	$-16.6 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$
$(TeO_2)_{0.55}(MoO_3)_{0.45}$	6.5	$-3.3 \cdot 10^{-5}$	$23 \cdot 10^{-3}$
$(TeO_2)_{0.67}(WO_3)_{0.33}$	17.8	$-5.7 \cdot 10^{-7}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$

Табл. 9. Диэлектрические свойства ТМС

Общим для всех представленных стекол является их способность увеличивать диэлектрическую константу с увеличением температуры и значительно уменьшать ее с увеличением частоты. Кроме того, не наблюдается и линейной зависимости величины ($\varepsilon_s - 1$)/($\varepsilon_s + 2$) от отношения плотности стекла ρ к его молярной массе M, отвечающей уравнению Клаузиуса-Моссотти

$$\frac{\mathbf{e}_s - 1}{\mathbf{e}_s + 2} = \frac{4\mathrm{pa}N_A\mathbf{r}}{3M},$$

где *а* – статическая поляризуемость, *N*_A – постоянная Авогадро.

Авторы [24] объясняют существенное отличие диэлектрической константы ТМС (примерно вдвое меньше, чем для их аналогов) тем, что в этих средах процесс перескока электрона от одного атома молибдена к другому происходит прежде, чем наступает поляризация материала. С увеличением содержания триоксида молибдена в стеклах происходит как уменьшение диэлектрической постоянной, так и увеличение электропроводности.

Поскольку теллуритно-вольфраматное стекло по своей электропроводности незначительно превосходит стеклообразный диоксид теллура, то процесс перехода электрона в теллуритно-вольфраматном стекле практически не облегчается, что благоприятствует проявлению этими стеклами высокой поляризуемости и обладанию высокой диэлектрической константой.

Рассмотренные факты свидетельствуют о том, что диэлектрические свойства ТМС значительно отличаются от таковых для ряда аналогичных теллуритных систем.

1.5. Оптические свойства ТМС

Показатель преломления ТМС. В табл. 10 приведена зависимость показателя преломления стекла состава (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} от длины волны излучения [46].

Для характеристики дисперсии излучения материалами применяют число Аббе [74, 75], определяемое равенством

$$\mathsf{n}_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C},$$

где n_d , n_F , n_C – показатели преломления при длинах волн 587.6 нм, 486.1 нм, 656.3 нм соответственно. Для стекла состава (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} число Аббе найдено равным 15.4 [75]. Для других теллуритных стекол этот показатель

находится в интервале 14 – 20, тогда как для кварцевого стекла он равен 69 [75].

Табл. 10. Зависимость показателя преломления стекла состава (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} от длины волны излучения.

Обозначение линии	Длина волны, нм	Показатель преломления
(e) Hg	546.1	2.20422
(d) He	587.6	2.18613
(<i>C'</i>) Cd	643.9	2.16813
(C) H ₂	656.3	2.16495
(r) He	706.5	2.15374
(t) Hg	1014.0	2.11932
	1710.1	2.09571

В работе [75] найдены коэффициенты уравнений Зелмейера, аппроксимирующих зависимость показателя преломления от длины волны, которая позволила найти значения хроматической дисперсии

$$V = -\frac{1}{c}\frac{d^2}{d!^2}n(1)$$

где *с* – скорость света (табл. 11).

Длина волны нулевой дисперсии охарактеризованного ТМС равна 2274 нм, в то время как для стеклообразного диоксида теллура эта величина принимает значение 1688 нм. Как и другие модификаторы, триоксид молибдена смещает длину волны нулевой дисперсии в сторону больших длин волн [75].

Уменьшение показателя преломления ТМС с увеличением длины волны излучения подобно таковому для других теллуритных стекол [75].

В работе [8] найдена зависимость показателя преломления аморфных пленок из диоксида теллура и триоксида молибдена от их состава в области длин волн от 600 до 900 нм (табл. 12). Показатель преломления возрастает по мере увеличения содержания триоксида молибдена в системе.

Величина	Значение			
Уравнение Зелмейера $n^2 = 1$	$+\frac{B}{1-\frac{C}{ ^2}}$, (λ измеряется в мкм)			
В	3.35417			
С	0.0389075			
Уравнение Зелмейера $n^2 = A + \frac{B}{1 - \frac{C}{ ^2 }^2} + \frac{D}{1 - \frac{E}{ ^2 ^2 }}$, (λ измеряется в мкм)				
A	2.4716292			
В	1.9138763			
С	0.059416834			
D	2.5412795			
E	225			
Хроматическая дисперсия, пс/(км·нм), при длине волны				
850 нм	-1123.2			
1330 нм	-230.2			
1550 нм	-127.1			

Табл. 11. Параметры зависимости показателя преломления стекла состава (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} от длины волны излучения.

Табл. 12. Зависимость показателя преломления аморфных пленок из диоксида теллура и триоксида молибдена от их состава [8].

Состав пле	Показатель	
TeO_2	TeO ₂ MoO ₃	
70	30	2.27
60	40	2.29
50	50	2.42
40	60	2.39
30	70	2.43

Согласно другому способу представления зависимости показателя преломления от длины волны (энергии фотона), используют уравнение [76, 77, 78, 79]

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0^2 - E^2}{E_d \times E_0},$$

где E = hv – энергия фотона, E_d – энергия электронного осциллятора, относящаяся к дисперсии, E_0 – средняя энергия возбуждения для электронного перехода. Параметры этого уравнения для ряда стеклообразных материалов приведены в табл. 13.

Табл. 13. Значения параметров *E*⁰ и *E*^{*d*} для некоторых стеклообразных материалов

Состав стекла	<i>Е</i> ₀ , эВ	E_d , эВ	Источник
SiO ₂	13.38	14.71	[77]
TeO_2	6.85	23.7	[77]
$(TeO_2)_{0.90}(LaO_{1.5})_{0.10}$	9.05	29.91	[78]
$(TeO_2)_{0.85}(LaO_{1.5})_{0.15}$	9.11	29.65	[78]
$(TeO_2)_{0.80}(LaO_{1.5})_{0.20}$	9.16	29.50	[78]
$(TeO_2)_{0.90}(MoO_3)_{0.10}$	8.73	28.8	[79]
$(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$	8.70	28.9	[79]
$(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$	9.52	30.8	[79]
$(TeO_2)_{0.90}(WO_3)_{0.10}$	7.66	26.5	[79]
$(TeO_2)_{0.80}(WO_3)_{0.20}$	7.65	26.5	[79]
$(TeO_2)_{0.70}(WO_3)_{0.30}$	7.63	26.5	[79]

Показатели преломления и параметры E_d и E_0 их зависимости от длины волны излучения используются для определения величин, коррелирующих с нелинейным показателем преломления.

Акустооптические свойства теллуритных стекол. Главными факторами, определяющими пригодность материалов для изготовления акустооптических устройств, являются эффективность влияния акустических воздействий на оптические свойства, низкие акустические потери, малое влияние температуры на оптические и акустические характеристики [80]. Количественной мерой влияния акустических воздействий на оптические свойства среды является акустооптический показатель качества материала *Me* [80, 81, 82, 83], связывающий оптические постоянные материала по напряжениям с модулем упругости

$$Me = \frac{n^6 p^2}{r v^3},$$

где n – показатель преломления материала, ρ – плотность материала, v – скорость звука в среде, p – упругооптическая постоянная, рассчитываемая по формуле [82]

$$p = \frac{2E > (2mK_s + (1 - m)K_p)}{n^3 (2m - 1)(m + 1)}$$

в которой E – модуль упругости, μ – коэффициент Пуассона, K_s и K_p – коэффициенты оптической чувствительности по напряжениям P в поперечном (*s*) и продольном (*p*) направлениях, определяемых равенствами

$$K_s = \frac{dn_s}{dP}$$
 H $K_p = \frac{dn_p}{dP}$

Для стеклообразного диоксида теллура значение $Me = 23.9 \cdot 10^{-18} \text{ c}^3/\text{г}$, в то время как для кварцевого стекла $Me = 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ c}^3/\text{г}$ [83]. Это означает, что теллуритные стекла предпочтительнее для применения в акустооптических приборах, чем кварцевое.

Поглощение ультразвуковых колебаний ТМС [84, 85] показало, что оно проходит через максимум при температурах 170 – 250 К в зависимости от состава стекла (от 20 до 50 % мол. МоО₃) и частоты ультразвука (от 2 до 10 МГц). При температуре около 300 К уровень поглощения изменяется в пределах от 1.0 до 3.5 дБ/см и возрастает с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле и частоты ультразвука.

Оптическая ширина запрещенной зоны. Анализ спектров пропускания стекол позволяет получить информацию об электронной структуре стекол. В области высоких коэффициентов поглощения (коэффициент поглощения $\alpha(v) > 10^4 \text{ см}^{-1}$) для аморфных веществ эта величина связана с энергией фотона *hv* уравнением [86, 87]:

$$a(n) \not\prec n = B(hn - E_{opt})^{\prime}$$

где E_{opt} – оптическая ширина запрещенной зоны, n – число, характеризующее процесс поглощения излучения. В зависимости от типа перехода эта величина принимает значения: n = 1/2 – прямой разрешенный переход, n = 1 – неметаллический материал, n = 3/2 – непосредственно запрещенный переход, n = 2 – непрямой разрешенный переход, n = 3 – непрямой запрещенный переход. Константа *B* определяется выражением:

$$B = \frac{4p \times s_0}{n c E_e}$$

где c – скорость света, n – показатель преломления материала, σ_0 – экстраполированная к $1/T \rightarrow 0$ электрическая проводимость материала, E_e – ширина хвостовой части полосы поглощения.

Край поглощения многих разупорядоченных материалов в области малого поглощения (коэффициент поглощения $\alpha(v) < 10^4 \text{ см}^{-1}$) описывается уравнением Урбаха [88]

$$a(n) = \exp \frac{\partial n}{\partial E_e} \frac{\ddot{o}}{\dot{e}}$$

где *hv* – энергия фотона, *E*_e – ширина хвостовой части полосы поглощения, связанная с отсутствием дальнего порядка в стекле.

В перечисленных выражениях характеристиками теллуритного стекла являются оптическая ширина запрещенной зоны E_{opt} и ширина хвостовой части полосы поглощения E_e . В табл. 14 приведены значения этих величин

для ТМС различных составов, полученные обработкой спектров пропускания стекол [8].

Табл. 14. Оптическая ширина запрещенной зоны и ширина хвостовой части полосы поглощения ТМС [8].

Состав сте	кла, % мол.	E pD	$E \rightarrow D$	
TeO_2	MoO ₃	$L_{\text{opt}}, $ 3D	<i>L</i> _e , 3D	
70	30	2.860	0.247	
60	40	2.785	0.232	
50	50	2.737	0.229	
40	60	2.790	0.234	
30	70	2.780	0.234	

Значение длины волны, соответствующее оптической ширине запрещенной зоны, равное примерно 440 нм, может считать оценкой положения коротковолнового края пропускания этого типа стекол.

Поглощение светового излучения ТМС. Снижение интенсивности светового потока, вызванное поглощением излучения в результате его прохождения через среду, характеризуется основным законом светопоглощения

$$I = I_0 \times \exp(-al) = I_0 \times \exp(-eCl),$$

где I – интенсивность прошедшего излучения, I_0 – интенсивность падающего излучения, l - длина оптического пути (толщина образца), $\alpha = \varepsilon C$ – коэффициент поглощения, ε – удельный коэффициент поглощения, C – концентрация вещества, вызывающего поглощение. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны излучения представляет собой спектр поглощения стекла. Область длин волн, отвечающая малым значениям коэффициента поглощения, называется областью пропускания стекла. Происхождение границ области пропускания связано с физическими явлениями, сопровождающими поглощение излучения. Коротковолновая граница пропускания обусловлена переходами электронов с атома элемента, несущего отрицательный заряд (атома кислорода для ТМС) на атом элемента, несущего положительный заряд (атома теллура или молибдена). Длинноволновая граница появляется вследствие расходования энергии фотонов на колебания сетки стекла.

Внутри области пропускания могут наблюдаться полосы поглощения, вызванные присутствием примесей или легирующих атомов. Первую группу примесей составляют атомы переходных элементов, оказывающие красящее действие не только на теллуритное, но и на другие виды стекол. К этой группе примесей следует отнести и примесь атомов молибдена в промежуточных степенях окисления, которые могут появляться в стекле в результате частичного восстановления триоксида молибдена, являющегося макрокомпонентом стекла. Полосы поглощения являются результатом электронных переходов в атомах этих элементов. Вторую группу примесей составляют гидроксильные группы, в том числе входящие в состав молекул воды, соединенные с сеткой стекла. Колебания этих атомных групп вызывают появление полос поглощения в области длин волн около 3 мкм.

Содержание примесей переходных элементов и их влияние на оптические свойства ТМС до настоящего времени не изучалось, и это является одной из задач этого исследования. Влияние частичного восстановления триоксида молибдена на оптические свойства ТМС также не изучалось и является предметом этой работы.

Частичное восстановление триоксида молибдена позволяет объяснить снижение оптической прозрачности стекол систем, не содержащих диоксид теллура. По мере увеличения содержания в них триоксида молибдена снижается оптическая прозрачность стекол систем $MoO_3 - P_2O_5$ (рис. 8, 9) [89, 90] и PbO – $MoO_3 - B_2O_3$ (рис. 10) [91]. Это проявляется в смещении положения коротковолнового края пропускания

стекол [89] и появления широких полос поглощения в видимой [90, 91] и ближней инфракрасной [90] областях спектра.



Обозначение Состав стекла 8020 $(P_2O_5)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ $(P_2O_5)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$ 7030 6040 $(P_2O_5)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$ 5050 $(P_2O_5)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$ 4060 $(P_2O_5)_{0.40}(MoO_3)_{0.60}$ 3070 $(P_2O_5)_{0.30}(MoO_3)_{0.70}$ 2080 $(P_2O_5)_{0.20}(MoO_3)_{0.80}$

Рис. 8. Поглощение излучения стеклами системы MoO₃ – P₂O₅ [89].



Рис. 9. Спектр поглощения Mo⁺⁵ в стеклах (MoO₃)_{0.80}(P₂O₅)_{0.20} (1) и (MoO₃)_{0.60}(P₂O₅)_{0.40} (2) [90].



Рис. 10. Увеличение интенсивности полосы поглощения Mo⁺⁵ в стеклах системы PbO – B₂O₃ – MoO₃ с увеличением содержания MoO₃ в них [91].

Снижение оптической прозрачности стекол, содержащих триоксид молибдена, объясняют присутствием в стекле атомов молибдена в промежуточных состояниях окисления. В большинстве опубликованных работ [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96] отмечается, основной что вклад В уменьшение пропускания стекол в коротковолновой части области прозрачности вносят атомы Мо⁺⁵. Ряд исследователей [95] полагают, что за светопоглощение в этой области спектра ответственны, кроме Мо⁺⁵, также атомы Mo^{+4} и Mo^{+3} . В отличие от атомов Mo^{+6} , атомы молибдена в промежуточных состояниях окисления содержат один или несколько 4*d*-электронов. Эти электроны совершают переходы между энергетическими уровнями атома молибдена, на которые расходуется энергия излучения. В литературе представлены сведения о положении максимумов полос поглощения и типах переходов, которые систематизированы в табл. 15. Поглощение света атомами молибдена соответствует длинам волн видимой и ближней инфракрасной областей спектра, то есть той части области пропускания, в которой наблюдается снижение оптической прозрачности стекол, содержащих триоксид молибдена.

Положение о влиянии промежуточных состояний окисления молибдена на снижение оптической прозрачности стекол подтверждается исследованием образцов стекол, полученных в присутствии восстановителей. Авторы [95] изучали процесс окрашивания цинкатно-фосфатных стекол атомами молибдена в различных состояниях окисления. Такие стекла получали, добавляя триоксид молибдена в количествах до 1 % к цинкатнофосфатному стеклу, после чего восстанавливали Мо⁺⁶ в стеклообразующем расплаве углем или оловом. По мере добавления восстановителя окраска вследствие стекол изменялась постепенного последовательного восстановления атомов молибдена до состояний окисления Mo⁺⁵, Mo⁺⁴ и Мо⁺³, причем в большинстве стекол, как отмечают исследователи, содержались атомы молибдена одновременно в нескольких состояниях окисления. Не приводя деталей методики определения значений показателей удельного поглощения, авторы приводят спектральные кривые удельного поглощения ионов молибдена отдельно для каждого состояния окисления (рис. 11). Полоса, край которой приходится на 300 - 360 нм, обусловлена присутствием атомов Мо⁺⁶, полосы с максимумами при 720 и 380 нм происходят от Мо⁺⁵, полоса при 540 нм отнесена к Мо⁺⁴, полосы с максимумами при 440 и 360 нм вызваны атомами Мо⁺³ [95].

Табл. 15. Характеристики электронных переходов, обусловленные присутствием в стеклах атомов Мо⁺⁵.

Переход	Длина	Стеклообразующая	Истонник	
переход	волны, нм	система		
$^2B_2 \rightarrow ^2B_1 \ (C_{4\mathrm{v}}$ или $D_{4\mathrm{h}})$	860 - 880	$M_0 \Omega_1 - P_1 \Omega_2 - K_1 \Omega_2$	[00]	
$^{2}B_{2} \rightarrow ^{2}E$	480 - 540	$MOO_3 + 2O_5 + R_2O$	[90]	
${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	860 - 880			
${}^{2}B_{2} \rightarrow {}^{2}E$	600 - 665	$M_0 \Omega = P_0 \Omega$	[00]	
Полоса переноса		WIOO3 I 205	[90]	
заряда $Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$	1205			
$B_2(d_{\rm xy}) \to (d_{\rm xz}, d_{\rm yz})$	670	$PbO - MoO_3 - B_2O_3$ [85]	[01 02]	
$B_2(d_{xy}) \to (d_{x^2-y^2})$	435	$PbO - As_2O_3$ [76]	[71, 72]	
$B_2 \rightarrow E$	714	$N_{2}O - P_{1}O_{2}$	[03]	
$B_2 \rightarrow B_1$	377	Na ₂ O 1 205	[95]	
$B_2 \to B_1 \ (C_{4v})$	377	$N_{2}O - P_{2}O_{2}$	[0/1]	
$B_2 \rightarrow E$	714	11420 1 205	[/+]	
	380	$ZnO - P_2O_5$	[05]	
	720	$K_2O - ZnO - P_2O_5$	[95]	
${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g \ (D_{4h})$	700	$LiF - P_2O_5$	[96]	
$^{2}B_{2g} \rightarrow ^{2}B_{1g}$	377			



Рис. 11. Удельное поглощение ионов молибдена в стеклах $(ZnO)_{0.50}(P_2O_5)_{0.50}$: *1* – для 0.1 % Mo⁺⁴, *2* – для 1 % Mo⁺⁴, *3* – для 1 % Mo⁺⁵, *4* – для 1 % Mo⁺³, *5* – для 1 % Mo⁺³ [95].

Таким образом, степень изученности вопроса о поглощении света ТМС характеризуется следующими моментами.

1. В литературных источниках, опубликованных к моменту начала исследования, отсутствует информация, относящаяся к поглощению излучения оптического диапазона двух- и многокомпонентными ТМС. Поведение триоксида молибдена в стеклообразующих расплавах и стеклах охарактеризовано для других систем.

2. В стеклах, содержащих триоксид молибдена, наблюдается частичное восстановление атомов Mo⁺⁶ до промежуточных состояний окисления. Этот процесс ответственен за появление полос поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. В литературе имеется фрагментарная и противоречивая информация о положении полос поглощения атомами молибдена в промежуточных степенях окисления, требующая дополнения и проверки на примере ТМС.

3. Химическая природа компонентов ТМС допускает, что в стеклах этой системы может иметь место поглощение излучения оптического диапазона. Состояние окисления атомов молибдена, вызывающих светопоглощение в ТМС, не установлено. Сведения о положении и интенсивности полос поглощения стеклами этой системы отсутствуют.

4. Содержание примесей переходных элементов и их влияние на оптическое поглощение в ТМС не изучались.

Исследование поглощения электромагнитного излучения теллуритномолибдатными стеклами в видимой и ближней инфракрасной областях является одной из задач этой работы.

Нелинейные оптические свойства. Теллуритные стекла обладают высокой нелинейностью оптических свойств по сравнению с кварцевым стеклом. Нелинейные свойства проявляются в непропорциональном отклике среды на действие излучения большой мощности. Так, показатель преломления среды *n*, рассматриваемый как константа в слабых силовых полях, проявляет зависимость от мощности излучения. Ограничиваясь линейной составляющей этой зависимости, выражение для показателя преломления имеет вид [97]

$$n = n_0 + n_2 I ,$$

где n_0 – показатель преломления в слабом световом поле, n_2 – нелинейный показатель преломления, I – плотность светового потока (отношение мощности светового потока к площади его поперечного сечения).

С другой стороны, поляризованность (степень поляризации) среды *Р* выражается через напряженность электрического поля в среде *E* в векторной форме уравнением

$$P = c^{(1)}E + c^{(2)}EE + c^{(3)}EEE + ...,$$

где $\chi^{(1)}$ – линейная диэлектрическая восприимчивость, измеряемая традиционными методами в слабых световых полях, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ – нелинейные диэлектрические восприимчивости второго и третьего порядков [97]. Первое

слагаемое в ряду характеризует линейный отклик, а все последующие – нелинейный. Оптический отклик на действие излучения в общем случае также характеризуется набором диэлектрических восприимчивостей.

Основываясь на теоретических представлениях [98, 99, 100, 101], нелинейный показатель преломления рассчитывают из значения нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, измеренной в направлении проходящего первичного излучения. Принимая с точностью до постоянного множителя плотность светового потока равной квадрату напряженности электрического поля в нем, т.е.

$$n=n_0+n_2E^2,$$

для изотропной среды приходят к выражению

$$n_2 = \frac{12p}{n_0} c^{(3)}$$

Экспериментально нелинейную оптическую восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ определяют из интенсивности генерации третьей гармоники с использованием образца сравнения, для которого эта величина принимает значение $\chi_0^{(3)}$. В расчетах используют уравнение [77, 78, 79]:

$$\mathbf{C}^{(3)} = \mathbf{C}_{0}^{(3)} \times \frac{l_{c0}}{l_{c}} \times \sqrt{\frac{I_{3\mathrm{W}}}{I_{3\mathrm{W}0}}} \times f(n, T),$$

в котором индекс «0» относится к образцу сравнения, где $I_{3\omega}$ – интенсивность генерации третьей гармоники,

$$l_c = \frac{\mathsf{I}_w}{6(n_{3w} - n_w)} -$$

длина когерентности (расстояние, на котором наблюдается взаимная согласованность световых колебаний), λ_{ω} – длина волны исходного пучка, $n_{3\omega}$ и n_{ω} – показатели преломления, соответствующие излучению третьей

гармоники и исходному излучению (например, 633 нм и 1900 нм в работах [77, 78, 79]), $\chi_0^{(3)}$ – интенсивность третьей гармоники, генерируемой в образце сравнения (для кварцевого стекла $\chi_0^{(3)} = 2.8 \cdot 10^{-14}$ единиц СГСЭ [77]),

$$f(n,T) = \sqrt{\frac{T_{w0}^{3} \rtimes T_{3w}}{T_{w}^{3} \rtimes T_{3w0}}} \times \sqrt{\frac{n_{w}^{3} \rtimes n_{3w}}{n_{w0}^{3} \rtimes n_{3w0}}} -$$

поправочный множитель [77, 79], в котором $T_{3\omega}$ и T_{ω} – кажущееся пропускание, включающее потери на отражение на поверхности, на длинах волн генерируемой гармоники и первичного излучения.

В табл. 16 представлены значения нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка для ряда стекол. Высокие значения нелинейной оптической восприимчивости теллуритных В стеклах достигаются благодаря наличию у атомов теллура вакантных 5*d*орбиталей [77], перекрывающихся с 2*p*-орбиталями атомов кислорода. Этот эффект практически не заметен, если длина связи между этими атомами превышает 0.23 нм и быстро возрастает по мере приближения длины связи к 0.20 нм, характерной для стеклообразного диоксида теллура.

Для теоретической количественной оценки нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ или нелинейного показателя преломления n_2 разработаны физические теории, связывающие эту величину с другими характеристиками стекла [100, 102] и найдены эмпирические зависимости. Наиболее употребительной из них является оценка нелинейных свойств, основанная только на значениях линейного показателя преломления. В этих математических выражениях учитывается дисперсия материала, которая характеризуется числом Аббе [78, 98, 99, 100] или параметрами E_0 и E_d [79]:

$$n_2 (10^{-13} \text{ eд. C}\Gamma\text{C}\Theta) = \frac{68(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{n_d \sqrt{1.517 + n_d \times \frac{(n_d^2 + 2)(n_d + 1)}{6n_d}}}$$

$$\mathbf{c}^{(3)} = A \times (n_{w}^{2} + 2)^{3} (n_{w} - 1) \frac{E_{d}}{E_{0}^{2}},$$

где А – эмпирическая константа.

Табл. 16. Нелинейные оптические восприимчивости третьего порядка для кварцевого стекла и ряда теллуритных стекол.

Состав стекла	$n_{3\omega}$	n_{ω}	$l_{3\omega}$, мкм	χ ₀ ⁽³⁾ · 10 ¹³ , ед. СГСЭ	Источник
SiO ₂	1.457	1.439	18.1	0.28	[77]
TeO ₂	2.184	2.121	5.03	14.10	[77]
$(\text{TeO}_2)_{0.90}(\text{LaO}_{1.5})_{0.10}$	2.071	2.113	12.13	10.48	[78]
$(TeO_2)_{0.85}(LaO_{1.5})_{0.15}$	2.063	2.103	11.57	8.83	[78]
$(TeO_2)_{0.80}(LaO_{1.5})_{0.20}$	2.053	2.092	10.81	6.84	[78]
$(TeO_2)_{0.90}(MoO_3)_{0.10}$	2.082	2.115	9.60	6.7	[79]
$(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$	2.089	2.132	7.36	7.1	[79]
$(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$	2.065	2.092	11.70	6.9	[79]
$(TeO_2)_{0.90}(WO_3)_{0.10}$	2.122	2.166	7.20	14.2	[79]
$(TeO_2)_{0.80}(WO_3)_{0.20}$	2.124	2.169	7.00	14.8	[79]
$(TeO_2)_{0.70}(WO_3)_{0.30}$	2.126	2.172	6.90	15.9	[79]

Таким образом, нелинейная оптическая восприимчивость ТМС оказывается наименьшей среди исследованных теллуритных систем, но существенно превышает таковую для кварцевого стекла. Это указывает на перспективность применения ТМС как нелинейных оптических материалов. Улучшение характеристик нелинейных свойств таких стекол возможно путем введения в них компонентов, повышающих показатель преломления.

1.6. Актуальные задачи в получении и исследовании свойств ТМС как оптических материалов

Анализ проблемы получения ТМС с улучшенными оптическими свойствами позволяет сформулировать следующие задачи исследования.

1. Исследование явления стеклообразования в тройных теллуритномолибдатных системах. В литературе отсутствует информация о получении трехкомпонентных стекол с перспективными оксидами тяжелых элементов (висмута и редкоземельных элементов), о границах области стеклообразования в них. Исследование границ области стеклообразования и получение стекол позволит получить информацию о термических и оптических свойствах таких материалов, перспективных для современной оптики, магнитооптики и фотоники.

2. Исследование оптических свойств ТМС. Присутствие триоксида молибдена в шихте и стекле допускает возможность его частичного восстановления, что способно вызвать снижение оптической прозрачности ТМС в видимой и ближней инфракрасной областях спектра по мере возрастания содержания триоксида молибдена в них. Рабочая версия состоит в предположении о том, что атомами, ответственными за светопоглощение стекол являются атомы Мо⁺⁵. С точки зрения химии высокочистых веществ это означает, что примесью, влияющей на свойства вещества, являются атомы того же химического элемента, который является макрокомпонентом изучаемого материала, но находящиеся в другом состоянии окисления.

Становится необходимым выяснить условия, способствующие частичному восстановлению атомов Мо⁺⁶, действие критичных факторов на такой процесс и на оптическое поглощение стекол. Это позволит установить оптимальные температурно-временные режимы термической обработки шихты и ее гомогенизирующего плавления, сформулировать требования к допустимому содержанию примеси Mo⁺⁵ в стеклах для оптических применений.

3. Установить характер химических и фазовых превращений при термической обработке шихты. Изучить влияние химической природы и дисперсности исходных компонентов шихты на химическую и фазовую чистоту и свойства получаемых стекол.

4. Экспериментальная проверка возможностей получения ТМС плавлением шихты, приготовленной из соединений различных химических классов, а именно:

 осаждением из водных растворов соединений теллура, молибдена и других элементов;

 плавлением смеси неорганических кислот и солей, способных при термическом разложении превращаться в конечном счете в бинарные оксиды теллура, молибдена и других элементов, находясь в индивидуальном состоянии;

– из сложных оксидов теллура, молибдена и других элементов.

5. Сравнительный анализ традиционной и новых методик получения TMC.

Глава 2. Предпосылки к разработке новых методов получения ТМС

Основные задачи, требующие решения при получении ТМС как оптических материалов, состоят в установлении факторов, определяющих прозрачность стекол в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, улучшении однородности стекол и снижении загрязняющего действия материала тигля.

Есть основания полагать, что снижение оптической прозрачности связано с присутствием в исходной шихте, стеклообразующем расплаве и в стеклах атомов Mo⁺⁵, ответственных за появление интенсивных полос поглощения в спектрах пропускания стекол. Однородность стекол в известных методах получения достигается конвективным и диффузионным перемешиванием компонентов расплава при растворении тугоплавких веществ в имеющемся расплаве. Уменьшение загрязняющего действия материала тигля достигается использованием тиглей из благородных металлов, обладающих малой химической активностью.

Улучшения свойств ТМС можно достичь видоизменением обязательных стадий получения стекол и введением дополнительных.

Повышению однородности стекол может способствовать использование мелкодисперсной шихты с максимальной возможной химической однородностью. Такая шихта может быть получена совместным осаждением соединений теллура, молибдена и других элементов из водного раствора. Этот процесс может рассматриваться как дополнительный по отношению к последующему гомогенизирующему плавлению.

Снижения интенсивности взаимодействия стеклообразующего расплава с материалом тигля можно достичь уменьшением температуры и продолжительности гомогенизирующего плавления. Это возможно путем применения в составе шихты веществ с меньшими температурами плавления вместо тугоплавких исходных компонентов. Процессам восстановления атомов Mo⁺⁶ можно воспрепятствовать и реакции образования соединений Mo⁺⁵ можно обратить применением химического взаимодействия в ходе термической обработки шихты и в условиях ее плавки. Для этого предполагается использовать окислители в составе исходной шихты и окружающей расплав газовой среде.

Для снижения продолжительности и температуры плавки может быть эффективным использование соединений класса сложных оксидов, если эти соединения будут обладать более низкими температурами плавления, чем традиционно используемые бинарные оксиды.

Создание окислительной среды в твердой шихте и расплаве возможно применением как сложных оксидов, так и неорганических кислот и солей, проявляющих окислительные свойства. Поиск подходящих соединений с такими свойствами определяет содержание этой главы.

Перспектива получения шихты, гомогенизированной осаждением, выясняется в результате анализа поведения соединений теллура, молибдена и других элементов в водном растворе.

2.1. Методы, использующие шихту из сложных оксидов

Сложные оксиды – это индивидуальные соединения трех или более элементов, содержащие атомы кислорода. В двойных оксидных системах теллура, молибдена, висмута и лантаноидов имеет место взаимодействие компонентов, приводящее к получению сложных оксидов этих элементов:

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

Обычные неорганические соли также можно рассматривать как представители сложных оксидов. При их получении из бинарных оксидов один из них проявляет свою основную функцию, а второй – кислотную:

$$Bi_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Bi_2(MoO_4)_3$$
, или $Bi_2Mo_3O_{12}$.

Ряд свойств сложных оксидов может быть полезен при разработке методов получения двух- и многокомпонентных ТМС расплавным методом. К ним относятся:

1. Более низкая температура плавления этих веществ по сравнению с бинарными оксидами, что способно уменьшить продолжительность и температуру гомогенизирующего плавления шихты из сложных оксидов по сравнению с шихтой из бинарных оксидов.

2. Сложные оксиды элементов способны к химическим превращениям при термической обработке шихты (фазовые переходы, сопровождающиеся перестройкой структуры и изменением координационного окружения) и ее плавлении (отщепление части бинарного оксида при инконгруэтном плавлении). Это изменяет структуру компонентов шихты и может формировать структурные фрагменты сетки стекла.

3. При образовании сложных оксидов из бинарных они могут связывать кислород, способный после расплавления выделяться в стеклообразующий расплав и участвовать в окислительновосстановительных процессах в расплаве, в частности, препятствовать самопроизвольному восстановлению атомов Mo⁺⁶.

Возможности и перспективы составления шихты из сложных оксидов можно оценить по литературным данным.

Система TeO₂ – MoO₃. Двойная теллуритно-молибдатная система TeO₂ – MoO₃ охарактеризована [103, 104] диаграммой состояния (рис. 12). В этой системе имеет место образование одного сложного оксида состава Te₂MoO₇, которое плавится без разложения при 551 °C [16, 105] или 543 °C [106], т.е. заметно ниже, чем плавятся бинарные оксиды теллура и молибдена.

В этой системе имеются две эвтектические точки. Первая из них соответствует 44.5 % мол. МоО₃ и плавится при 526 °C, вторая содержит 32.5 % мол. МоО₃ и плавится при 543 °C. Состав, отвечающий химическому

соединению, и окружающие его области эвтектик составляют область стеклообразования [107].



Рис. 12. Фазовая диаграмма системы TeO₂ – MoO₃.

В кристаллической структуре Te₂MoO₇ представлены фрагменты [Mo₂O₁₀] в виде сдвоенных октаэдров [MoO₆] с общим ребром [104, 108] (рис. 13). В каждом октаэдре имеется по одной двойной связи Mo=O длиной 0.1745 нм, колебания вдоль которой характеризуются волновым числом 906 см⁻¹ [28].



Рис. 13. Структура *а*-Те₂МоО₇.

Информация об оптических свойствах Te₂MoO₇ получена из спектров отражения [109]. Максимум полосы поглощения в коротковолновой области

этого сложного оксида приходится на длину волны 360 нм, тогда как максимумы аналогичных полос для TeO_2 и MoO_3 располагаются при 310 и 320 нм соответственно. Это явление связывают с искажением координационных полиэдров [TeO_4] и [MoO_6], представленных в диоксиде теллура и триоксиде молибдена, в ходе превращения этих соединений в сложный оксид Te_2MoO_7 .

Смещение максимума поглощения, определяющего положение ЭТИХ соединений коротковолновой границы пропускания стекол, И получаемых из них, объясняет появление желтой окраски Te₂MoO₇, полученного из бесцветных TeO₂ и MoO₃. Полоса поглощения Te₂MoO₇ захватывает коротковолновую часть видимого диапазона, соответствующую фиолетовому и синему спектральным цветам. Поэтому гептаоксид молибдена-дителлура оказывается желтым – он окрашен в соответствующий дополнительный цвет.

Авторы [103] отмечают склонность этого вещества К стеклообразованию. Согласно [28], стеклообразный Te₂MoO₇ содержит в своей структуре тетраэдры [TeO₄], тригональные бипирамиды [MoO₅] и две связанных вместе структурные единицы $[Mo_2O_8].$ Существование стеклообразной формы состава Te₂MoO₇ подтверждает перспективность получения устойчивого стекла плавлением кристаллического *а*-Te₂MoO₇.

Таким образом, сложный оксид Te₂MoO₇ является перспективным исходным веществом для получения TMC с улучшенными свойствами. Его состав находится в середине области стеклообразования в двойной оксидной системе. Это вещество расплавляется при более низкой температуре, чем бинарные оксиды теллура и молибдена. Расплавы этого вещества трудно кристаллизуются. Структурные фрагменты, представленные в кристаллическом Te₂MoO₇, реализуются и в TMC. Вещество прозрачно в видимой области спектра.

Это соединение получается взаимодействием оксидов теллура и молибдена в мольном соотношении $TeO_2 : MoO_3 = 2 : 1$, соответствующем

составу сложного оксида, при 450 °C [110, 111], причем полное превращение компонентов достигается через 8 часов при 500 °C [109]. Другой способ получения этого соединения основан на высушиванием азотнокислых растворов гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 при 110 °C с последующим прокаливанием смеси при 550 – 600 °C или при меньшей температуре на воздухе в течение 8 ч в фарфоровых тиглях и охлаждением в печи до комнатной температуры [109]. Подобно этому, выпаривая водный раствор $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и H_6TeO_6 и нагревая сухой остаток до 470 °C [112] или 500 °C [113], получают это целевое соединение.

образованные оксидами Системы, висмута, лантана или празеодима и оксидами теллура. В литературе приводятся результаты исследования двойных систем, образованных окидами теллура и висмута, в инертной [114, 115, 116, 117] окислительной [118] атмосферах. И Охарактеризованы тройные оксиды теллура И висмута [114, 115, 116, 119, 120], которые могут быть потенциальными компонентами шихты для получения тройных ТМС.

Создаваемая инертная атмосфера позволяет изучить поведение сложных оксидов Te^{+4} и перечисленных элементов в состоянии окисления +3, поскольку исключает окисление атомов теллура в высшее состояние окисления Te^{+6} . Процессы частичного или полного окисления Te^{+4} в Te^{+6} наблюдаются при контакте с окислителем, например, кислородом воздуха, и это приводит к появлению еще одного ряда тройных оксидов.

На рис. 14, 15 и 16 приведены диаграммы плавкости системы **TeO**₂ – **Bi**₂**O**₃, дополненные формулами тройных оксидов элементов. В системе регистрируется эвтектика и ряд тройных оксидов теллура и висмута, превращающихся друг в друга при нагревании и плавлении. Это Bi₂Te₄O₁₁, Bi₂Te₂O₇, Bi₂TeO₅, Bi₁₆Te₅O₃₄, Bi₁₀Te₂O₁₉, Bi₁₂TeO₂₀. Кроме того, в системе представлены три твердых раствора Bi_{2(1-x)}Te_xO_(3-x), где x = 0 - 0.15, x = 0.14 - 0.4, и x = 0.5 - 0.67 [114, 116]. Границами области существования последнего из перечисленных твердого раствора являются сложные оксиды Bi₂TeO₅ и Bi₂Te₂O₇. Соединение Bi₂Te₄O₁₁ образует эвтектику с диоксидом теллура, которая содержит 87 % мол. TeO₂ и плавится при 600 °C [116].



Рис. 14. Диаграмма состояния системы Bi₂O₃ – TeO₂ согласно [114].



Рис. 15. Фазовая диаграмма системы $TeO_2 - Bi_2O_3$ [116].



Рис. 16. Фрагмент диаграммы состояния системы TeO₂ – Bi₂O₃ [117].

Химическое взаимодействие оксидов теллура и висмута в широкой области составов при отсутствии газообразного окислителя начинается с образования *α*-Bi₂Te₄O₁₁ при 450 °C [117, 121]. Далее *α*-Bi₂Te₄O₁₁ реагирует оставшимся оксидом висмута с образованием Bi₂TeO₅ с при 500 - 850 °C [117, 122, 123, 124, 125, 126] $Bi_2Te_2O_7$ И при 650 - 700 °C [124,127, 128]. Модификация β -Bi₂Te₄O₁₁ образуется быстрым α -Bi₂Te₄O₁₁, выдержанного охлаждением расплава при 720 – 730 °С [121, 129], обратный переход достигается отжигом при 500 °C [121].

Сложный оксид $Bi_{16}Te_5O_{34}$ согласно диаграмме состояния [114] образуется из смеси Bi_2TeO_5 и α - Bi_2O_3 около 540 °C и переходит в $Bi_{10}Te_2O_{19}$ при 570 °C. Продукт $Bi_6Te_2O_{13}$ получается закалкой соответствующей стехиометрической смеси оксидов висмута и теллура от 900 °C до комнатной температуры [130].

Исследованы превращения этих фаз в отсутствие окислителя. Для сложных оксидов Bi_2TeO_5 и $Bi_2Te_4O_{11}$ приводят точки плавления 875 – 909 °C [114, 116, 117, 131, 132] и 645 – 662 °C [114, 116] соответственно. Авторы [121] уточнили значения температуры плавления для α -Bi₂Te₄O₁₁ (650.8 °C) и для β -Bi₂Te₄O₁₁ (626.7 °C). Сложные оксиды
Вi₂Te₂O₇, Bi₁₆Te₅O₃₄ и Bi₁₀Te₂O₁₉ испытывают несколько фазовых переходов в твердом состоянии и плавятся при 825 - 838 °C, 875 °C и 845 - 865 °C соответственно [114, 116, 117, 120].

Для атомов теллура в этих сложных оксидах характерно частичное или полное окисление до состояния окисления Te^{+6} . Взаимодействие Bi_2TeO_5 с кислородом начинается при 450 – 480°C и завершается при 670 °C [133] образованием Bi_2TeO_6 . Смесь оксидов висмута и теллура состава, отвечающего соединению $Bi_2Te_2O_7$, в среде кислорода превращается в $Bi_2Te_2O_8$ [134, 135, 136]. Этот же продукт образуется в смеси с другими веществами при окислении $Bi_2Te_4O_{11}$ в атмосфере кислорода при 725 °C [134]. Соединение $Bi_6Te_2O_{13}$ при медленном охлаждении на воздухе от 900 °C до комнатной температуры окисляется до $Bi_6Te_2O_{15}$ [130].

Такое поведение сложных оксидов Te^{+4} и Bi^{+3} можно объяснить их строением. Структура флюорита CaF_2 является характерным мотивом внутреннего строения сложных оксидов Bi_2TeO_5 [127, 133], $Bi_2Te_2O_7$ [127, 128], α -Bi_2Te_4O_{11} [129, 137], β -Bi_2Te_4O_{11} [121, 129], $Bi_6Te_2O_{13}$ [130] и $Bi_{10}Te_2O_{19}$ [120]. Атомы теллура и висмута занимают позиции атомов кальция, а атомы кислорода – позиции атомов фтора. Для каждого из этих соединений наблюдается дефицит атомов кислорода. Тенденция к заполнению вакансий атомов кислорода объясняет способность этих соединений реагировать с молекулярным кислородом.

По мере увеличения содержания в системе атомов висмута способность атомов теллура окисляться до Te^{+6} усиливается [135]. Соединение $Bi_2Te_4O_{11}$ оказывается устойчивым даже в атмосфере кислорода, поскольку характеризуется низким относительным содержанием в нем атомов висмута. Оно разрушается только при продолжительном нагревании (70 часов) при 550 °C. Следующее по увеличению содержания Bi_2O_3 ряду соединение содержит теллур в двух различных состояниях окисления $Bi_2Te^{+4}Te^{+6}O_8$. При дальнейшем увеличении относительного содержания $Bi_6Te_2O_{15}$

содержит только атомы Te^{+6} . Подобного явления не наблюдается в других системах, включающих диоксид теллура, например $TiO_2 - TeO_2$ или $SnO_2 - TeO_2$. Полагают [135], что атомы Bi^{+3} промотируют реакцию твердофазного окисления атомов Te^{+4} в Te^{+6} .

Общим методом получения сложных оксидов теллура и висмута, содержащих Te^{+6} , является нагревание Bi_2O_3 и TeO_2 , смешанных в требуемом молярном отношении, в атмосфере воздуха или кислорода. Сложный оксид Bi_2TeO_6 получается при 670 – 800 °C [135, 138], $Bi_2Te_2O_8$ при 600 °C [135], $Bi_{14}Te_2O_{27}$ при 650 °C [135, 136], $Bi_6Te_2O_{15}$ при 650 °C [118, 130, 135]. Соединение Bi_2TeO_6 получается также нагреванием Bi_2TeO_5 на воздухе или в кислороде 550 – 680 °C [125, 133, 138, 139] или взаимодействием $Bi_2Te_2O_8$ и $Bi_6Te_2O_{15}$ в атмосфере кислорода при 670 °C [138].

Исследованы процессы термического разложения сложных оксидов теллура и висмута, содержащих Te^{+6} . Соединение Bi_2TeO_6 устойчиво до 700 °C, но выше 730 – 750 °C разлагается до Bi_2TeO_5 [133, 139, 140] через стадию образования смеси $Bi_6Te_2O_{15}$ и $Bi_4Te_3O_{12}$ [118, 138]. Разложение Bi_2TeO_6 завершается при 827 – 860 °C 860 °C [124, 133]. Этот процесс обратим, при охлаждении системы окисление возобновляется при 845 °C и прекращается ниже 500 °C [133].

Сложный оксид $Bi_2Te_2O_8$ плавится инконгруэнтно с выделением кислорода и образованием $Bi_4Te_3O_{12}$ и TeO_2 [118], ниже 720 °C имеет место обратный переход.

Разложение $Bi_6Te_2O_{15}$ происходит при 815 - 830 °C [130, 135, 140] и сопровождается выделением кислорода и образованием $Bi_6Te_2O_{13}$, который плавится при 920 °C [130].

Ряд сложных оксидов Bi^{+3} и Te^{+4} охарактеризован с точки зрения их оптических свойств. В оттенки желтого цвета окрашены сложные оксиды Bi_2TeO_5 [126], $Bi_2Te_2O_7$ [127] и $Bi_2Te_4O_{11}$ [116], что свидетельствует об их прозрачности в видимой области спектра.

В литературе отсутствуют диаграммы состояния двойных систем, образованных оксидами теллура и лантана, теллура и празеодима, но охарактеризовано несколько сложных оксидов этих элементов.

Общим методом получения этих соединений является прокаливание смеси оксидов лантана или празеодима с диоксидом теллура в заданном молярном отношении, определяемом составом целевого соединения. Так получают La_2TeO_6 и Pr_2TeO_6 в атмосфере кислорода или воздуха при 900 – 927 °С [141] и 900 – 1100 °С [142, 143] соответственно, $La_2Te_3O_9$ и La₂Te₄O₁₁ без доступа кислорода при 900 °С [144, 145] и при 650 – 950 °С [144, 145, 146] соответственно, $Pr_2Te_4O_{11}$ при 850 °С [147], La₆TeO₁₂ при 900 – 1100 °С [142], Рг₂Те₆О₁₅ при 800 °С [148]. Синтез La₂TeO₆ можно выполнить аналогично при 800 – 1000 °C, заменив диоксид теллура ортотеллуровой кислотой [143]. К получению La₂TeO₆ и Pr₂TeO₆ ведет окисление La₂O₂Te или Pr₂O₂Te кислородом воздуха при 750 – 800 °C [149] и гидротермальный метод [150]. Сложные оксиды La₂Te₃O₁₂ и Pr₂Te₃O₁₂ образуются при прокаливании при 750 – 1000 °C осадков, получающихся при действии раствора теллурита натрия раствор нитрата на лантана [151, 152, 153] или действием аммиака на растворы LaCl₃ или PrCl₃ и $H_6 TeO_6$ в требуемом молярном соотношении [154].

В отличие от висмута, лантан и празеодим не образуют с теллуром оксидных фаз состава, аналогичного Bi_2TeO_5 . Согласно [145], в образцах эквимолярного состава $La_2O_3 \cdot TeO_2$ после отжига присутствует фаза La_2O_3 . При прокаливании смеси состава $La_2O_3 \cdot TeO_2$ на воздухе происходит окисление атомов Te^{+4} до Te^{+6} при температуре 800 °C в течение 4 часов с образованием продукта другого состава. Кроме того, сложные оксиды $La_2Te_3O_{12}$ и $Pr_2Te_3O_{12}$ кристаллографически не охарактеризованы, и их существование сомнительно.

Структура La₂TeO₆ включает искаженные октаэдры TeO₆, атомы лантана находятся в кристаллографически неэквивалентных положениях и окружены семью атомами кислорода [155]. Структура Pr₂Te₄O₁₁ содержит

искаженные квадратные антипризмы PrO_8 и полиэдры TeO_4 , соединенные в чередующиеся слои Pr_2O_{10} и Te_4O_{11} [147]. Соединение La_6TeO_{12} обладает структурой пирохлора [142].

Исследованы [145] свойства двух сложных оксидов $La_2Te_3O_9$ и $La_2Te_4O_{11}$. Они окисляются на воздухе выше 700 °C с образованием соединений Te^{+6} , причем с большей скоростью для $La_2Te_3O_9$, чем для $La_2Te_4O_{11}$. Разложение $La_2Te_4O_{11}$ в окислительной атмосфере происходит выше температуры плавления (980 °C), и этот процесс сопровождается испарением диоксида теллура. Сложный оксид $La_2Te_4O_{11}$ обладает областью прозрачности от 0.325 до 6 мкм.

В системе $\text{TeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ при быстрой закалке расплава наблюдается стеклование в узком интервале составов. Так, согласно [5, 9], границы области стеклования составляют от 4.5 до 9.5 % (мол.) La_2O_3 . Авторами [156] получены стекла в более широком интервале содержаний от 2 до 14 % (мол.) La_2O_3 .

В работе [157] границы области стеклования этой системы найдены равными от 4.0 до 9.9 % (мол.) La_2O_3 . Стекло $(TeO_2)_{0.960}(La_2O_3)_{0.040}$ обладает плотностью 5.662 г/см³ и показателем преломления 2.1596. Второй состав $(TeO_2)_{0.901}(La_2O_3)_{0.099}$ характеризуется плотностью 5.707 г/см³ и показателем преломления 2.1082.

Теллуритные стекла, содержащие ионы редкоземельных элементов, характеризуются тем, что характер ближайшего окружения этих ионов в сетке стекла аналогичен координации таких атомов в кристаллической решетке [158, 159].

Таким образом, среди сложных оксидов теллура, висмута, лантана и празеодима имеются несколько соединений, перспективных для использования в составе исходной шихты для синтеза теллуритных стекол.

Привлекательны сложные оксиды с высоким содержанием теллура, а именно, Bi₂Te₄O₁₁ и La₂Te₄O₁₁. Введение этих веществ в шихту в значительных количествах позволит решить одновременно две задачи –

получить расплав с высоким содержанием диоксида теллура и ввести в систему оксид редкоземельного элемента, при необходимости, в больших количествах.

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 , $Bi_2Te_2O_8$, $Bi_6Te_2O_{15}$, La_2TeO_6 , Pr_2TeO_6 и La_6TeO_{12} . Они могут быть получены термической обработкой шихты в тигле непосредственно перед ее плавлением или предварительно синтезироваться для применения в составе шихты. 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 TMC с низким содержанием Mo^{+5} и улучшенной благодаря этому оптической прозрачностью.

Системы, образованные оксидами висмута, лантана или празеодима и триоксидом молибдена. Диаграмма состояния системы $MoO_3 - Bi_2O_3$ полностью или частично приводится (рис. 17, 18, 19) и обсуждается в работах [160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167]. В системе представлена эвтектика, содержащая 71 – 74 % (мол.) MoO₃, которая плавится при 610 – 625 °C [160, 161, 162, 163]. В области диаграммы, соответствующей высокому содержанию оксида висмута [163], существуют области твердых растворов, которые обозначены символами ε , v, Ω , η , δ^* -Bi₂O₃ (рис. 17).



Рис. 17. Часть равновесной фазовой диаграммы системы Bi₂O₃ – MoO₃ по [160].



Рис. 18. Фазовая диаграмма системы $Bi_2O_3 - MoO_3$ по [161].



Рис. 19. Диаграмма состояния системы $Bi_2O_3 - MoO_3$ по [163]: **a** – область составов $MoO_3 - Bi_2O_3$: $MoO_3 = 1.4 : 1$, **б** – область составов $Bi_2O_3 : MoO_3 = 1.4 : 1 - Bi_2O_3$.

Согласно [168], область стеклообразования системы $Bi_2O_3 - MoO_3$ в заключена между 65 и 83 % мол. MoO_3 . В этом интервале находятся точки, соответствующие составам $Bi_2Mo_3O_{12}$ и $Bi_2Mo_2O_9$.

В системе Bi₂O₃ – MoO₃ представлено несколько сложных оксидов. Флюоритоподобные структуры с вакансиями атомов кислорода характерны Bi₃₈Mo₇O₇₈ [169]. для $\alpha - Bi_2 Mo_3 O_{12}$ [167] И Среди координационных молибдена представлены тетраэдры MoO_4 полиэдров В структурах Вi₂Mo₂O₉ [170, 171], *у*'-Bi₂MoO₆ [172], Bi₂₆Mo₁₀O₆₉ [173], Bi₁₄MoO₂₄ [174] и перовскитоподобные октаэдров MoO_6 γ -Bi₂MoO₆ [172]. слои В Координационное окружение висмута представляет собой квадратные пирамиды BiO₄ в у-Bi₂MoO₆ и у'-Bi₂MoO₆ [172], колонны Bi₁₂O₁₄ в δ -Bi₆Mo₂O₁₅ [175] и Bi₂₆Mo₁₀O₆₉ [173], квадратные антипризмы и полиэдры неправильной формы в структуре $Bi_2Mo_2O_9$ [170, 171].

Выдерживанием смеси бинарных оксидов элементов висмута и молибдена в течение нескольких часов или суток при 400 – 950 °С получают

 $Bi_2Mo_3O_{12}$ [176], $Bi_2Mo_2O_9$ [165, 176], Bi_2MoO_6 [177], сложные оксиды Ві₃₈Мо₇О₇₈, Ві₄₂Мо₈О₈₇, Ві₂₆Мо₁₀О₆₉ и Ві₁₄МоО₂₄ [169, 174, 178, 179]. Другой способ получения $Bi_2Mo_3O_{12}$, $Bi_2Mo_2O_9$ и Bi_2MoO_6 состоит в обезвоживании и прокаливании осадков, полученных смешиванием растворов нитрата висмута и гептамолибдата аммония, взятых в необходимом молярном отношении, при контролируемом рН [170, 180, 181, 182, 183]. Сложный оксид δ -Bi₆Mo₂O₁₅ получается добавлением триоксида молибдена к азотнокислому раствору нитрата висмута с последующим отделением и высушиванием осадка [175]. Кристаллический $Bi_2Mo_2O_9$ получается кристаллизацией стекол состава, отвечающего этому соединению [184]. Гидротермальным синтезом [165] получается β' -Bi₂Mo₂O₉.

Охарактеризованы фазовые переходы индивидуальных сложных оксидов. Соединение $Bi_2Mo_3O_{12}$ плавится при 648 – 660 °C [160, 161, 162, 163, 185], претерпевая фазовый переход в твердом состоянии вблизи этой точки [162].

Переход модификация β'' -Bi₂Mo₂O₉ в β -Bi₂Mo₂O₉ имеет место при 300 – 320 °C, превращение β' -Bi₂Mo₂O₉ в β -Bi₂Mo₂O₉ наблюдается при 500 °C [165]. Моноклинный β -Bi₂Mo₂O₉ расплавляется по перитектической реакции при 650 – 692 °C [163, 176, 186].

Модификация β -Bi₂Mo₂O₉ устойчива при температурах выше 540 °C [161, 176]. При температурах 400 – 540 °C она превращается в смесь низкотемпературной фазы γ -Bi₂MoO₆ (коехлинит) и α -Bi₂Mo₃O₁₂ [183]. Этот процесс протекает в обратном направлении при 590 °C [161].

Низкотемпературная фаза Bi_2MoO_6 (коехлинит) не изменяется при нагревании до 310 - 320 °C [187]. В интервале температур 570 - 640 °C эта фаза превращается в промежуточную модификацию Bi_2MoO_6 [188, 189, 190, 191]. Переход этой промежуточной формы в низкотемпературную является обратимым [187, 189, 190, 191]. В интервале 620 - 690 °C [187, 188, 191] происходит превращение промежуточной фазы в моноклинную высокотемпературную фазу. Этот фазовый переход считается необратимым, поскольку при уменьшении температуры превращение высокотемпературной фазы другие В не наблюдается [187, 189, 190, 191] или протекает крайне медленно [188]. высокотемпературной формы Bi₂MoO₆ Плавление происходит при 933 – 970 °C [160, 185, 189].

Сложный оксид $Bi_6Mo_2O_{15}$ выше 650 °C переходит в высокотемпературную форму, которая сосуществует с низкотемпературной при температурах 650 – 825 °C, обратный переход имеет место при 625 °C. При температуре 860 °C переходит в другую высокотемпературную фазу, которая плавится при 970 ± 5 °C [166].

Моноклинная форма $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$, получается обратимо из триклинной формы при 310 °C [192]. Температура перехода низкотемпературной формы $Bi_{14}MoO_{24}$ в высокотемпературную составляет 22 °C [174].

Охарактризованы оптические свойства этих веществ. В оттенки желтого окрашены оксиды $Bi_2Mo_3O_{12}$ [180], цвета сложные Bi₂Mo₂O₉ [171, 180] Bi₂MoO₆ [160, 191]. Коротковолновые И границы пропускания и показатели преломления двух соединений [166] приведены в табл. 17. Все эти величины показывают, что введение в состав шихты сложных оксидов висмута и молибдена может привести к получению стекол с высоким показателем преломления, прозрачных в видимой области спектра.

Табл. 17. Оптические характеристики сложных оксидов висмута и молибдена.

Вещество	Коротковолновый край пропускания, нм	n _x	$n_{ m y}$	nz
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	410	2.284	2.328	2.492
Bi ₆ Mo ₂ O ₁₅	410	2.323	2.361	2.369

Диаграммы состояния **системы** La₂O₃ – MoO₃, представленные в нескольких работах [193, 194] (рис. 20, 21), хорошо согласуются между собой. Отмечены две эвтектические точки (рис. 20) [193]. Согласно [194], состав одной из эвтектик найден равным 11 мол. % La₂O₃. Диаграмма состояния системы Pr₂O₃ – MoO₃ в литературе не найдена.



Рис. 20. Диаграмма состояния системы La₂O₃ – MoO₃ по [193].



Рис. 21. Диаграмма состояния системы La₂O₃ – MoO₃ по [194].

В системах $MoO_3 - La_2O_3$ и $MoO_3 - Pr_2O_3$ имеет место образование нескольких сложных оксидов. Общим методом их получения является нагревание смеси бинарных оксидов этих элементов, взятых в заданном молярном отношении [195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206]. Сложные оксиды Ln_2MoO_6 получены кроме того кристаллизацией из раствора такой смеси оксидов в расплавах NaCl или KCl при температуре 900 – 950 °C [207].

Структурными единицами La₂MoO₆ являются слои La₂O₂ и тетраэдры MoO₄ [195]. Структура La₂Mo₄O₁₅ состоит из октаэдров MoO₆ и тетраэдров MoO₄, соединенных в структурные единицы Mo₆O₂₂, изолированные друг от друга многогранниками LaO₉ [196].

Сложные оксиды $La_2Mo_3O_{12}$ и $Pr_2Mo_3O_{12}$ образуют несколько кристаллических модификаций [193, 197, 198, 199, 200] и плавятся при 1005 – 1010°C [193, 198] и 1035 – 1060 °C [198, 200] соответетвенно. При 560 – 580 °C [193, 194, 201] протекает переход α –La₂Mo₂O₉ в β –La₂Mo₂O₉.

Сложный оксид $La_2Mo_4O_{15}$ претерпевает полиморфное превращение [194] при 530 °C. При 650 – 675 °C продукт разлагается [196] или плавится инконгруэтно при 810 °C [193]. Аналогичное соединение $Pr_2Mo_4O_{15}$ выше 800 °C разлагается [202] или плавится инконгруэнтно [194].

Соединение La₂Mo₆O₂₁ имеет состав, близкий к эвтектике системы La₂O₃ – MoO₃ [194], и плавится инконгруэнтно при 680 °C [203]. Сложный оксид $Pr_2Mo_6O_{21}$ получен взаимодействием оксидов при 680 – 700 °C [204]. Он образуется при спекании оксидов в области температур, близких к температуре плавления, разлагается при 550 °C [203]. Это соединение претерпевает обратимые фазовые переходы и образует несколько модификаций [194].

Изучение последовательности взаимных превращений в смесях оксидов молибдена и лантана показало [202, 205, 206], что в смесях с низким содержанием оксида лантана при температурах до 450 °C в системе

присутствуют только исходные оксиды. При 450 - 490 °C образуется фаза La₂Mo₄O₁₅, которая при дальнейшем нагревании выше 500 °C постепенно переходит в La₂Mo₃O₁₂, и этот переход завершается при 650 °C. В смесях с более высоким содержанием оксида лантана он вступает в реакцию с La₂Mo₃O₁₂ при температуре выше 600 °C с образованием La₂Mo₂O₉. Это вещество устойчиво до 1000 °C, но выше этой температуры в присутствии оксида лантана переходит в La₂MoO₆. Выше 1200 °C сложный оксид La₂MoO₆ в присутствии оксида лантана переходит в La₂MoO₆.

Анализ литературных сведений о молибдатах висмута, лантана и соединений празеодима показывает, что для ЭТИХ нехарактерны окислительно-восстановительные процессы при нагревании. Это означает, этих компонентов в исходную шихту не позволит что введение воздействовать на состояния окисления атомов молибдена. Перспектива использования этих соединений в синтезе стекла связана с их невысокими температурами плавления, особенно для сложных оксидов лантана и празеодима La₂Mo₆O₂₁, Pr₂Mo₆O₂₁, La₂Mo₄O₁₅ и Pr₂Mo₄O₁₅.

В литературе приводится информация об образовании четверных сложных оксидов в системах $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ и $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. Нагреванием смеси бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 и Bi_2O_3 в атмосфере кислорода получен $Bi_6Te_2Mo_2O_{21}$ [208]. Взаимодействие TeO_2 , MoO_3 и La_2O_3 привело к получению соединения $La_2MoTe_3O_{12}$ [209].

В свете задач диссертационного исследования сложные оксиды элементов представляются **перспективными компонентами** шихты. Это заключение основывается на следующих моментах.

1. Диоксид теллура образует стекла с оксидами висмута и редкоземельных элементов, в составе которых преобладает TeO_2 . Границы области стеклообразования в двойной системе $TeO_2 - Bi_2O_3$ найдены равными 0 – 10.5% (мол.) Bi_2O_3 [212]. В системе $TeO_2 - La_2O_3$ область стеклования охватывает интервал составов 4.5 – 9.5% (мол.) La_2O_3 [9, 156]

или 2-14 % (мол.) La₂O₃ [5]. Области стеклообразования в этих системах расположены около эвтектических составов. Это обусловливает возможность получения висмутсодержащих теллуритных стекол в условиях возможно более низкой температуры гомогенизирующего плавления шихты.

Относительно невысокое содержание оксидов висмута, лантана и празеодима в этих двойных теллуритных стеклах означает, что наибольший интерес для включения в состав шихты для получения теллуритных стекол, содержащих оксиды перечисленных элементов, будут представлять соединения с большим содержанием оксида теллура, которые будут вносить основной вклад в шихту, составленную из сложных оксидов элементов.

2. Оксиды теллура и молибдена образуют несколько химических соединений с оксидами висмута, лантана и празеодима. Каждое из этих соединений потенциально является исходным компонентом шихты.

Некоторые сложные оксиды лантана и празеодима обладают значительно более низкими температурами плавления, чем соответствующие бинарные оксиды этих элементов. Это может способствовать снижению температуры и продолжительности гомогенизирующего плавления шихты из сложных оксидов по сравнению с традиционной. Исчезает необходимость длительного выдерживания расплава при повышенной температуре для достижения полноты растворения тугоплавких оксидов редкоземельных элементов в имеющемся первоначальном расплаве. Выбор конкретных сложных оксидов может определяться составом и свойствами стекла, условиями его получения, свойствами сложного оксида при нагревании и плавлении, его поведением в присутствии других компонентов шихты.

Большинство охарактеризованных сложных оксидов не являются товарными продуктами. Это означает, что их применению в составе шихты будет предшествовать синтез. Существенным недостатком описанных методик получения сложных оксидов является их длительность. Поэтому актуальной является задача разработки способов приготовления сложных оксидов, отличающихся меньшей продолжительностью синтеза и

85

трудоемкостью выполняемых операций. Получение этих сложных оксидов станет целесообразным, если их использование в составе шихты приведет к получению стекол с лучшими характеристиками.

3. Многие сложные оксиды, представленные в описанных системах, испытывают перитектическое плавление. Это означает, что в расплав выделяется некоторое количество двойного оксида. Этим расплав шихты из сложных оксидов будет подобен расплаву бинарных оксидов, полученному из традиционной шихты. При дальнейшем повышении температуры в расплав перейдут и другие сложные оксиды, оставшиеся в твердой фазе при перитектическом плавлении благодаря их более высокой термической устойчивости. Это означает, что перитектическая реакция может быть источником некоторых устойчивых сложных оксидов, которые не успевают сформироваться при быстром нагревании бинарных оксидов в условиях нагревания шихты. Таким образом, расплав смеси сложных оксидов будет содержать сложно-оксидные компоненты, отсутствующие в расплаве бинарных оксидов.

4. В литературе представлена кристаллографическая информация о тройных оксидах, образованных теллуром, молибденом, висмутом, лантаном и празеодимом. Эти данные полезны для идентификации продуктов взаимодействия исходных компонентов шихты при ее термической обработке. Сведения о кристаллической структуре необходимы также для идентификации сложных оксидов, синтезируемых для последующего их введения в шихту.

5. Теллур в тройных оксидах с висмутом, лантаном и празеодимом находится полностью или частично в состоянии окисления Te^{+6} . Присутствие таких тройных оксидов в составе шихты может подавлять восстановление Mo^{+6} по схеме $2Mo^{+5} + Te^{+6} \rightarrow 2Mo^{+6} + Te^{+4}$.

86

2.2. Методы, изменяющие дисперсность исходной шихты

Одной из задач по развитию методов получения ТМС является продолжительности снижение температуры И гомогенизирующего плавления. Это позволит уменьшить загрязнение расплава примесями из материала тигля, расширить круг применяемых материалов, уменьшить время протекания реакций самопроизвольного восстановления атомов Мо⁺⁶ в расплаве, сместить равновесие протекания этих процессов в сторону исходных веществ. Для достижения этой цели перспективны методы получения стекол из высокодисперсной шихты, частицы которой обладают высокой поверхностной энергией. Это позволяет рассчитывать на переход таких частиц в расплав при более низкой температуре и способствовать продолжительности снижению температуры гомогенизирующего И плавления.

Другой задачей в развитии методов получения стекол с высокой однородностью является разработка способов получения стекол из шихты с максимально возможной однородностью. Это может быть достигнуто использованием в синтезе стекол шихты, обладающей высокой дисперсностью.

Высокая дисперсность позволит рассчитывать на то, что частицы разнородных веществ будут перемешаны так, что при плавлении шихты потребуется непродолжительное время для выравнивания состава расплава по его объему. Классическим методом получения высокодисперсных частиц является их осаждение из гомогенного раствора действием реагентов. Такой метод допускает химическое взаимодействие частиц при их осаждении, что позволяет рассчитывать на включение в состав отдельной частицы атомов нескольких растворенных веществ. Появление в составе одной частицы атомов различных химических элементов будет также способствовать достижению высокой однородности исходной шихты. 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 аммиака или других оснований. Возможности совместного осаждения элементов в близких условиях определяются состоянием этих элементов в растворе. Ниже рассмотрены литературные данные, свидетельствующие об обоснованности изложенного подхода.

Поведение теллура (IV) в водном растворе. Диоксид теллура легко переходит в солянокислый раствор с высоким содержанием HCl с образованием хлоридных комплексов [211, 212]:

> $TeO_2 + HCl \rightarrow TeO(OH)Cl,$ $TeO_2 + 2HCl \rightarrow TeOCl_2 + H_2O,$ $TeO_2 + 3HCl \rightarrow H[TeOCl_3] + H_2O,$ $TeO_2 + 4HCl \rightarrow H_2[TeOCl_4] + H_2O,$ $TeO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[TeCl_6] + 2H_2O.$

При нейтрализации соляной кислоты щелочами или аммиаком при pH = 0.7 начинается осаждение теллуристой кислоты. Растворимость $H_2 TeO_3$ достигает минимума при pH от 4 до 5 [213], при pH > 8 осадок растворяется.

Авторы [211] установили, что в растворах кислот при pH от 2 до 3 растворимость молекулярной формы H_2 TeO₃ составляет $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л и не зависит от природы кислоты, находящейся в растворе. Теллуристая кислота термически неустойчива [214] и выше 40 °C легко отщепляет воду с образованием TeO₂.

Поведение молибдена (VI) в водном растворе. Гептамолибдат аммония растворяется в соляной кислоте, переходя в хлоридный комплекс:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 20HCl \rightarrow 6NH_4Cl + 7H_2[MoO_3Cl_2] + 3H_2O_3Cl_2$$

При связывании избытка соляной кислоты щелочами или аммиаком хлоридный комплекс разрушается, и выпадает осадок гидрата молибденовой кислоты H₂MoO₄ · H₂O [215]:

$$H_2[MoO_3Cl_2] + 2H_2O \rightarrow H_2MoO_4 \cdot H_2O + 2HCl_4O_4 \cdot H_2O + 2HCl_4O_4 \cdot H_2O_4 \cdot H_2O_4 + 2HCl_4O_4 \cdot H_2O_4 + 2HCl_4O_4 \cdot H_2O_4 \cdot H_$$

При дальнейшем добавлении оснований молибденовая кислота растворяется, образуя изополимолибдат-ионы. Природа изополимолибдатионов и интервалы рН их существования в растворе в литературных противоречиво. Так, В большинстве работ источниках отражены [214, 215, 216, 217, 218] описываются мономолибдаты, гексамолибдаты, гептамолибдаты и октамолибдаты. Кроме того, ряд авторов описывают и характеризуют тримолибдаты, додекамолибдаты [215, 217]И парамолибдаты [214], не уточняя их природу. Они отмечают интервалы рН существования растворе, причем границы области ИХ В водном существования форм оказываются существенно одних И тех же отличающимися друг от друга.

Противоречивость литературных данных о состоянии Mo(VI) в растворе требует проведения дополнительных исследований.

Поведение висмута (III) в водном растворе. При действии соляной кислоты оксид висмута Bi₂O₃ превращается в трихлорид BiCl₃, который в избытке концентрированной соляной образует хлоридные комплексы [215, 216]:

$$Bi_2O_3 + 6HCl → BiCl_3 + 3H_2O,$$

 $BiCl_3 + HCl → H[BiCl_4],$

$$2\text{BiCl}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9],$$
$$\text{BiCl}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3[\text{BiCl}_6].$$

В сильнокислых растворах висмут (III) в отсутствие лигандов образует нонааквакомплексы $[Bi(H_2O)_9]^{3+}$ [219]. При увеличении pH до 2 – 4 создаются условия для депротонирования координированных молекул воды и гидроксоляции, что приводит к образованию многоядерного комплексного катиона с мостиковыми лигандами состава $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ [219], который упрощенно записывают в виде BiO^+ . Этот процесс можно вызвать как добавлением оснований, так и сильным разбавлением раствора [219, 220]:

$$6\text{BiCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}_6\downarrow + 12\text{HCl},$$

$$6\text{BiCl}_3 + 12\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}_6\downarrow + 12\text{NH}_4\text{Cl}.$$

Осадок основного хлорида висмута не растворяется в щелочах и аммиаке, что позволяет рассчитывать на практически полное осаждение висмута в виде оксохлорида действием оснований.

Поведение лантана (III) в водном растворе. Оксид лантана проявляет выраженный основный характер и хорошо растворяется в кислотах. В водном растворе ионы лантана представлены октааквакатионами $[La(H_2O)_8]^{3+}$ [216] со структурой куба или нонааквакатионами $[La(H_2O)_9]^{3+}$ [219] со структурой трехшапочной тригональной призмы. По мере снижения кислотности среды ион лантана превращается в основную соль

$$[Ln(H_2O)_8]^{3+} \rightarrow [Ln(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H^+,$$

формулу которой упрощенно представляют в виде La(OH)²⁺ [221].

При связывании ионов водорода аммиаком или другими основаниями лантан осаждается в виде гидроксида La(OH)₃ [222]. При pH = 7.66 растворимость гидроксида лантана в воде составляет 63.4 мг/л и при достижении pH = 10.30 она снижается до 0.084 мг/л [223].

При титровании раствора хлорида лантана гидроксидом натрия наблюдается скачок pH от 8 до 11.5 [224]. Начало осаждения гидроксида лантана из растворов, содержащих хлорид-ионы, характеризуется значением pH = 8.03 [224, 225] при концентрации трихлорида лантана 0.01128 моль/л и отвечает pH = 7.41 при содержании трихлорида лантана 0.0133 моль/л [225]. Произведение растворимости гидроксида лантана оценивается значениями $9.1 \cdot 10^{-23}$ и 5.0 $\cdot 10^{-21}$ [225].

Таким образом, осаждение лантана из индивидуальных растворов начинается в слабощелочной среде. Это указывает на выраженные основные свойства этого элемента по сравнению с теллуром, молибденом и висмутом. С практической точки зрения это означает, что осаждение лантана происходит в тех условиях, в которых растворимость соединений теллура и, в особенности, молибдена значительна. Принимая во внимание основный характер соединений лантана, остается надеяться, что совместное с теллуром и молибденом осаждение лантана может произойти благодаря его взаимодействию его ионов с осадками теллуристой и молибденовой кислот.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о следующем.

1. Соединения теллура, молибдена, висмута и лантана способны осаждаться из водных растворов в характерном для них интервале pH. Это является необходимой предпосылкой для их совместного осаждения. Совместное осаждение соединений теллура и молибдена, теллура, молибдена и висмута, теллура, молибдена и лантана не изучалось. Не определены условия (интервал pH), при которых протекает совместное осаждение нескольких компонентов, не установлена зависимость состава осадка от состава исходного раствора и pH осаждения. Предстоит выяснить,

существует ли возможность создать такие условия, при которых состав осадка будет равен (приближен) к составу исходного раствора.

2. Не изучены процессы формирования твердых фаз при нагревании шихты, полученной осаждением из водного раствора, процессы ее плавления и свойства полученных стекол. Эта информация позволит выявить преимущества и недостатки получения стекол из осажденной шихты по сравнению со стеклами, полученными традиционным методом.

2.3. Методы, воздействующие на степени окисления элементов, оксиды которых образуют стекло

Традиционно теллуритные стекла получают сплавлением оксидов, причем макрокомпоненты стекла представляют собой те же самые вещества, из которых составлялась исходная шихта. Получение стеклообразующего расплава рассматривают обычно как физическое растворение компонентов. Химическим реакциям в ходе термической обработки и плавления шихты не уделяют достаточного внимания.

Однако химические превращения содержат в себе перспективный ресурс воздействия на систему. Он заключается в возможности использования в качестве исходных компонентов шихты веществ, в конечном счете разлагающихся с образованием двойных оксидов – макрокомпонентов стекла. В процессе их разложения могут протекать реакции, в том числе окислительно-восстановительные, способные повлиять на состояние окисления атомов молибдена в системе.

В этом разделе рассматриваются соединения, содержащие атомыокислители, способные воспрепятствовать восстановлению Мо⁺⁶ или окислить атомы Мо⁺⁵.

Высшие оксиды и кислоты теллура. Кроме диоксида, теллур образует еще несколько кислот и оксидов, содержащих полностью или частично атомы этого элемента в высшем состоянии окисления Te⁺⁶ [226].

Это H_6TeO_6 , H_2TeO_4 , TeO_3 , Te_2O_5 и Te_4O_9 , которые можно рассматривать как подходящие прекурсоры диоксида теллура и возможные исходные компоненты шихты.

Для получения ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 среди известных методов предпочтительны такие, в которых не используются соединения переходных элементов. Это методы, основанные на окислении теллура или диоксида теллура в водном растворе хлорноватой кислотой [227, 228] или пероксидом водорода [229, 230].

Термическое разложение ортотеллуровой кислоты протекает в несколько стадий. На первой стадии (100 – 260 °C) ортотеллуровая кислота дегидратируется до аллотеллуровой кислоты H_2 TeO₄ [214, 231, 232, 233, 234]. Далее при 300 – 400 °C аллотеллуровая кислота отщепляет воду и превращается в α -TeO₃ [214, 228, 231, 233, 235, 236].

Триоксид теллура α -TeO₃ в виде аморфного вещества [235, 237] получается разложением ортотеллуровой кислоты около 320 °C [235]. Он проявляет выраженные окислительные свойства, реагируя с типичными восстановителями [238]. Вещество устойчиво при 350 °C и начинает разлагаться до Te₂O₅ при 390 °C [236].

Триоксид теллура β -TeO₃ получается выдерживанием ортотеллуровой кислоты при 320 – 400 °C [235, 237, 239]. Продукт разлагается при 430 – 450 °C с образованием Te₂O₅ и кислорода [235, 236].

Пентаоксид дителлура Te_2O_5 является соединением, содержащим два вида атомов Te^{+6} и Te^{+4} в их характерном координационном окружении. Октаэдры $Te^{+6}O_6$ и тригональные бипирамиды $Te^{+4}O_4$ соединены общими вершинами [240]. Вещество образуется при разложении триоксида теллура при 400 – 450 °C [231, 235]. Фаза Te_2O_5 разлагается при 500 – 610 °C [226, 235, 236].

Оксид теллура состава Te_4O_9 , содержащий атомы Te^{+6} и Te^{+4} , получается гидротермальным синтезом из ортотеллуровой кислоты, диоксида теллура и воды при 350 °C [241] или длительным нагреванием α -TeO₃ при 450 °C [235]. Это вещество разлагается с образованием α -TeO₂ и O₂ при 600 °C [235].

Способность этих соединений Te⁺⁶ проявлять при нагревании окислительные свойства, в том числе освобождать кислород, создает перспективу их использования в составе шихты для получения теллуритных стекол.

Нитраты висмута и редкоземельных элементов Компонентами шихты, проявляющими окислительное действие, являются нитраты элементов и их кристаллогидраты, разлагающиеся с образованием в конечном счете оксидов этих элементов.

Нитрат висмута образует кристаллогидрат состава Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, который начинает отщеплять воду выше 30 °C [47]. При дальнейшем нагревании это вещество плавится при 75.5 °C [222]. Другой оценкой температуры плавления является значение 80 °C, которому соответствует эндотермическое превращение Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, не сопровождающееся потерей массы [242]. При 70 – 80 °C происходит частичный гидролиз нитрата висмута водой, выделившейся из кристаллогидрата, продуктом которого являются основные нитраты висмута состава [Bi₆O₆]₂(NO₃)₁₁(OH) · 6H₂O или [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ · 4H₂O [243]. Конечным продуктом разложения является γ -Bi₂O₃, образующийся при 630 °C и плавящийся при 824 °C [47, 222].

$$\begin{split} \text{Bi}(\text{NO}_{3})_{3} & \stackrel{\times}{\to} \text{H}_{2}\text{O} & \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\bullet} \mathbb{B} \\ & [\text{Bi}_{6}\text{O}_{4}(\text{OH})_{4}](\text{NO}_{3})_{6} & \stackrel{\times}{\to} \text{H}_{2}\text{O} & \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \mathbb{B} \\ & [\text{Bi}_{6}\text{O}_{4}(\text{OH})_{4}](\text{NO}_{3})_{6} & \stackrel{\times}{\to} \text{H}_{2}\text{O} & \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \mathbb{B} \\ & [\text{Bi}_{6}\text{O}_{4}(\text{OH})_{4}](\text{NO}_{3})_{6} & \stackrel{\times}{\to} \text{H}_{2}\text{O} & \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \mathbb{B} \\ & [\text{Bi}_{5}\text{O}_{7}\text{NO}_{3} & \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \stackrel{\times}{\to} \mathbb{B} \\ & \text{Bi}_{2}\text{O}_{3} \end{split}$$

Термическое разложение кристаллогидрата нитрата лантана [244] в среде паров воды или инертного газа приводит к образованию безводной соли через стадии кристаллогидратов с меньшим содержанием воды. Далее La(NO₃)₃ разлагается с выделением кислорода и диоксида азота, превращаясь по схеме:

$$La(NO_{3})_{3} \times 6H_{2}O^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \otimes B La(NO_{3})_{3} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \otimes B LaONO_{3} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \otimes B La_{3}O_{4}NO_{3} \times 4^{3}_{4} \times 4^{3}_{4} \otimes B La_{2}O_{3}$$

Термическое разложение кристаллогидрата **нитрата празеодима** подробно исследовано авторами [245]. Отщепление молекул воды не вызывает гидролиза ионов празеодима, и промежуточным продуктом распада является безводный нитрат, который разлагается далее с отщеплением диоксида азота и кислорода, превращаясь в устойчивый оксид состава Pr₆O₁₁. Последовательность превращений отражается схемой:

$$\begin{array}{c} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot 6\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{130\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot 5\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{180\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \\ \xrightarrow{200\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{230\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{250\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \cdot \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \\ \xrightarrow{340\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr(\mathrm{NO}_{3})_{3} \xrightarrow{362\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr\mathrm{O}_{0.25}(\mathrm{NO}_{3})_{2.5} \xrightarrow{382\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr\mathrm{O}_{0.5}(\mathrm{NO}_{3})_{2} \rightarrow \\ \xrightarrow{400\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr\mathrm{O}_{0.75}(\mathrm{NO}_{3})_{1.5} \xrightarrow{430\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr\mathrm{O}(\mathrm{NO}_{3}) \xrightarrow{465\,^{\circ}\mathrm{C}} \Pr\mathrm{O}_{1.833} \end{array}$$

Таким образом, существуют устойчивые и доступные соединения теллура, висмута, лантана и празеодима, способные разлагаться с выделением летучих окислителей – паров азотной кислоты, газообразных кислорода и диоксида азота. Конечными твердыми продуктами их термического распада являются оксиды этих элементов – макрокомпоненты стекла. Это позволяет рассчитывать на получение стекол, аналогичных по составу традиционным стеклам из бинарных оксидов.

Ортотеллуровая кислота, кристаллогидраты нитратов висмута, лантана и празеодима, равно как и промежуточные продукты их термического разложения, могут быть потенциальными компонентами шихты для получения многокомпонентных ТМС. Окисляющее действие этих соединений и летучих продуктов их разложения может способствовать сохранению атомов молибдена в высшей степени окисления.

Промежуточные и конечные твердые продукты реакций термического разложения ряда соединений теллура, висмута И редкоземельных элементов, взятых в индивидуальном состоянии, способны реагировать между собой с образованием сложных оксидов. Это позволяет рассчитывать на то, что к моменту плавления смеси в ней сформируются твердые фазы, которые отсутствуют в традиционной шихте. Следствием этого может быть, во-первых, появление в стеклообразующем расплаве и полученном из него стекле структурных фрагментов, характерных для таких соединений, но отсутствующих в стеклах, полученных традиционным методом.

Названные предпосылки получения ТМС с улучшенной прозрачностью в коротковолновой части области прозрачности определяют направления предпринимаемых исследований с шихтой, составленной из смеси неорганических кислот и солей. Предстоит выяснить, способны ли образующиеся в системе окислители предотвратить самопроизвольное восстановление триоксида молибдена и получить стекло с лучшей прозрачностью.

Глава 3. Области стеклообразования и свойства стекол, полученных из бинарных оксидов

Эта глава содержит изложение экспериментальных результатов по определению границ области стеклования изученных тройных систем, не известных из литературных данных. В главе охарактеризованы термические и оптические свойства ТМС, полученных по обычной методике – плавлением шихты, представляющей собой смесь бинарных оксидов элементов. Эта информация необходима, чтобы сопоставить свойства стекол, полученных из новых видов шихты, со свойствами стекол, получаемых традиционной методом, выявить преимущества и недостатки новых видов шихты и способов ее приготовления.

Методика получения стекол и определения границ области стеклования. Стекла из бинарных оксидов получали отверждением расплава смеси исходных веществ по традиционной методике.

В работе товарный использовали диоксид теллура (ТУ 6-09-1401-76). Триоксид молибдена приготавливали термическим разложением тетрагидрата гептамолибдата аммония (ГОСТ 3765–78), очищенного перекристаллизацией, при 500 °С. Источником Bi₂O₃ служили пентагидрат нитрата висмута, который получали его разложением при 750 °С. Товарные оксиды La₂O₃ и Pr₆O₁₁ освобождали от примесей растворением в азотной кислоте, кристаллизацией гексагидратов нитратов этих элементов и последующим разложением выделенных продуктов при 600 °С. При этих температурах происходит полное разложение нитратов элементов до их оксидов. Плавку шихты проводили в фарфоровых тиглях в течение 15 минут в муфельной печи на воздухе при 750 - 850 °C при получении висмутсодержащих стекол и при 800 - 1000 °C при получении стекол, содержащих тугоплавкие оксиды редкоземельных элементов. В этих условиях происходило полное расплавление шихты.

В экспериментах по установлению границ области стеклования расплав, полученный из шихты массой 5 г, выливался из тигля на массивную металлическую пластину, находящуюся при комнатной температуре. Некристаллический характер продукта подтверждали методом рентгенофазового анализа. Испытанию подвергали отвержденные образцы без предварительного отжига. В дифрактограммах всех изученных образцов наблюдается гало с широким максимумом в области углов 20 от 25° до 30° и отсутствуют острые пики, превышающие по интенсивности фоновую линию, характерные для кристаллических фаз. Состав, не содержащий веществ, соседствующий с кристаллических составом, В котором кристаллические фазы присутствуют, относится к области стеклования.

Формование и отжиг компактных образцов стекол с плоскопараллельными поверхностями для исследования их оптических свойств выполнялись в стальных формах при температурах от 300 – 400 °C до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

3.1. Области стеклования тройных ТМС

На рис. 22, 23 и 24 изображены границы областей стеклообразования ТМС, содержащих оксиды висмута, лантана и празеодима [246, 247, 248, 249], которые не были известны ранее.

Содержание оксида висмута в стекле может достигать 40 % мол. (в пересчете на $BiO_{1.5}$). Высокой растворимости оксида висмута в ТМС способствует более высокое содержание триоксида молибдена в нем. Область стеклования открывается в сторону диаграммы $MoO_3 - Bi_2O_3$ в интервал составов, включающий эвтектику этой бинарной системы и соединение $Bi_2Mo_3O_{12}$, что хорошо согласуется с литературными данными (см. главу 2).

Наиболее высокое содержание оксидов лантана и празеодима (30 % мол. в пересчете на LnO_{1.5}) наблюдается в ТМС, содержащих примерно равное соотношение оксидов теллура и молибдена.

Во всех трех случаях области стеклования включают интервал составов на стороне треугольной диаграммы TeO₂ – MoO₃ от 10 до 70 % мол. MoO₃, что хорошо согласуется с литературными данными (см. главу 1). В недавних исследованиях других авторов [250] сообщается о возможности получения TMC, содержащих от 10 до 80 % мол. MoO₃.

Таким образом, 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. 22. Область стеклования в системе $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$.



Рис. 23. Область стеклования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.



Рис. 24. Область стеклования в системе $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$.

3.2. Термические свойства

трехкомпонентных стекол из бинарных оксидов

Температуры стеклования $T_{\rm g}$ и кристаллизации $T_{\rm c}$ определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Регистрация кривых ДСК приборе Netzsch STA 409 PC Luxx при нагревании на выполнена co скоростью 10 К/мин. Значения температур систематизированы В табл. 18 [246, 251]. Для образцов, В кривых ДСК которых пик кристаллизации отсутствует, приведены только температуры стеклования.

Табл. 18. Температуры стеклования $T_{\rm g}$ и кристаллизации $T_{\rm c}$ тройных ТМС из бинарных оксидов

Содержание компонента, % мол.			TOC			
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}	I_{g}, \mathcal{C}	$I_{\rm c}$, °C	$T_{\rm c} - T_{\rm g}, {}^{\circ}{\rm C}$
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

С повышением содержания оксида висмута в стеклах при прежнем соотношении концентраций оксидов теллура и молибдена наблюдается незначительное увеличение температуры стеклования, менее, чем на 1 °C на 1 % (мол.) BiO_{1.5}. Для ЛТМС характерно заметное повышение температуры стеклования по мере увеличения содержания оксида лантана при неизменном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена. Количественно эта тенденция может быть охарактеризована значением 4 - 5 °C на 1 % (мол.) LaO_{1.5}.

3.3. Оптическая прозрачность стекол из бинарных оксидов

Регистрация спектров поглощения образцов выполнена на спектрофотометре Shimadzu UV 3600 в диапазоне длин волн от 500 до Ha рис. 25 2000 нм. приведены коротковолновые участки спектра излучения TMC. При постоянной поглощения температуре гомогенизирующего плавления с увеличением содержания триоксида молибдена в происходит постепенное снижение оптической стекле прозрачности. Заметное поглощение излучения видимого диапазона характерно для образцов, содержащих более 25 % мол. МоО₃.

В табл. 19 систематизированы значения коротковолновой границы пропускания двух- и трехкомпонентных ТМС, определенная по уровню пропускания 10 % излучения образцом толщиной 1 см [252, 253]. Бинарные ТМС для исследования оптических свойств были получены плавлением шихты при 750 °C, висмутсодержащие ТМС – при 850 °C, лантансодержащие ТМС – при 950 °C.

В стеклообразующем расплаве протекает внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение триоксида молибдена [251], в результате которого часть атомов молибдена восстанавливается в состояние окисления Mo^{+5} , а атомы кислорода, находящиеся в стеклообразующем расплаве, образуют молекулярный кислород: $4Mo^{+6} + 2O^{-2} \rightarrow 4Mo^{+5} + O_2$.



Рис. 25. Зависимость коэффициентов поглощения излучения теллуритно-молибдатными стеклами, полученных из бинарных оксидов, от их состава. Номера кривых соответствуют составам:

$1 - (TeO_2)_{0.85}(MoO_3)_{0.15}$	$4 - (TeO_2)_{0.70} (MoO_3)_{0.30}$	$7 - (TeO_2)_{0.55}(MoO_3)_{0.45}$
$2 - (TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$	$5 - (TeO_2)_{0.65}(MoO_3)_{0.35}$	$8 - (TeO_2)_{0.50} (MoO_3)_{0.50}$
$3 - (TeO_2)_{0.75}(MoO_3)_{0.25}$	$6 - (TeO_2)_{0.60} (MoO_3)_{0.40}$	$9 - (TeO_2)_{0.45} (MoO_3)_{0.55}$

Аналогичный процесс имеет место и в твердой фазе при температурах 550 - 800 °C. Это обусловило существование оксидов молибдена в нескольких состояниях окисления, например, Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $Mo_{17}O_{47}$ и Mo_4O_{11} , и среднее значение степени окисления молибдена в них в интервале от +5.5 до +6 [254]. Эти оксиды обладают интенсивной темносиней окраской, которая наблюдается и у образцов ТМС с высоким содержанием MoO_3 . Процесс образования высшего оксида молибдена из его низшего оксида MoO_2 и кислорода является экзотермическим [254]. Это означает, что равновесие разложения триоксида молибдена на низшие оксиды при повышении температуры смещается в сторону образования последних.

() IIV			
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}	. , пм
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

Табл. 19. Коротковолновые границы пропускания ТМС.

Глава 4. Получение ТМС из шихты, осажденной из водного раствора

В этой главе представлены результаты исследований по получению ТМС из высокодисперсной шихты, осажденной из водного раствора. Использованием такой шихты предполагается обеспечить снижение температуры и продолжительности гомогенизирующей плавки. Результатом этого может быть уменьшение потерь компонентов путем испарения и снижение загрязнения расплава примесями из материала тигля.

Исследовались закономерности совместного осаждения компонентов, поведение соединений теллура, молибдена, висмута и лантана в водном растворе, природа химических процессов, сопровождающих нагревание шихты до ее плавления.

Получение шихты для синтеза двух- и трехкомпонентных ТМС осаждением из растворов основано на способности соединений теллура, молибдена, висмута и лантана растворяться в соляной кислоте [215, 222].

$$\begin{split} \text{TeO}_2 + 6\text{HCl} &\rightarrow \text{H}_2[\text{TeCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}, \\ (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 20\text{HCl} &\rightarrow 7\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2] + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}, \\ \text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} &\rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, \\ \text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} &\rightarrow 2\text{LaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}. \end{split}$$

На этом этапе ожидается достижение молекулярной дисперсии компонентов, которые далее подлежат совместному осаждению. Действие раствора аммиака на солянокислые растворы этих соединений приводит к связыванию хлороводорода, что вызывает замещение атомов хлора, гидролиз хлоридов, хлоридных и оксихлоридных комплексов теллура, молибдена, висмута и лантана с образованием соответствующих гидроксидов.

$$\begin{split} H_2[\text{TeCl}_6] + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl}, \\ H_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2] + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{BiCl}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{BiOCl} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{LaCl}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}. \end{split}$$

На этапе совместного осаждения сохраняется расчет на то, что молекулярная дисперсия компонентов, достигнутая в растворе, сохранится в осадке. Полученный таким способом осадок отделяется от растворенных веществ (главным образом хлорида аммония) промывкой дистиллированной водой.

В результате последующего высушивания и прокаливания этот осадок освободится от летучих компонентов (воды, хлороводорода, аммиака) и будет интересен как шихта для получения ТМС. Главным ожиданием в этом методе от традиционно применяемых смесей оксидов является перспектива получения осадков, обладающих высокой дисперсностью. С этим связана возможность получения более однородных стекол, поскольку задача гомогенизации системы начинает решаться на стадии приготовления шихты.

Для получения шихты растворяли навески диоксида теллура, триоксида молибдена или кристаллогидрата гептамолибдата аммония, оксидов лантана и висмута в концентрированном растворе соляной кислоты (от 6 до 9 моль/л HCl). Далее к этому раствору добавляли раствор аммиака до достижения заданного значения водородного показателя. Полученный осадок отделяли декантацией, промывали несколькими порциями дистиллированной воды до начала пептизации и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Относительное содержание атомов теллура, молибдена, лантана и висмута в осадке определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа по интенсивности K_{α} -линий исследуемых образцов и образцов сравнения.

Термическую обработку шихты и ее плавление проводили в фарфоровых глазурованных тиглях, помещенных в электрическую муфельную печь ПМ–12. Температура и продолжительность термической обработки шихты и гомогенизирующего плавления определялись природой компонентов шихты. Синтезы выполняли в атмосфере окружающего воздуха и в среде концентрата кислорода, содержащего около 95 % O₂ (остальное – преимущественно аргон), который получали из атмосферного воздуха концентратором AirSep.

Образцы прогретой шихты отбирали на исследование природы кристаллических фаз и определение примесного состава в ходе повышения температуры печи.

Формование и отжиг образцов стекол выполняли в разборной стальной форме, разогретой до заданной температуры, В режиме выключенной печи Для полученных образцов на воздухе. стекол пропускания, дифференциальной регистрировали спектры кривые сканирующей калориметрии, исследовали примесный состав.

4.1. Исследование равновесий при осаждении компонентов шихты из индивидуальных растворов

Изучали превращения гидратных форм Te⁺⁴, Bi⁺³ и Mo⁺⁶ при их осаждении из солянокислого раствора аммиаком с целью выяснения числа стадий последовательных переходов гидратных форм этих элементов и уточнения их состава.

Решение этой задачи выполняли методом кислотно-основного титрования растворов с потенциометрической регистрацией водородного показателя. Каждый из наблюдаемых скачков титрования соответствовал отдельному переходу гидратных форм элементов, и относительное положение этих скачков позволило получить информацию о составе образующихся веществ.

Два раствора, содержащие Te^{+4} и Bi^{+3} , приготовлены добавлением 10 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 3.6 моль/л к 270 мг TeO_2 или к 671 мг Bi_2O_3 . При заданном соотношении оксидов теллура или висмута и хлороводорода в системе присутствовал большой избыток хлорид-ионов, что обеспечило полное растворение навесок и было достаточным для

образования возможных хлоридных комплексов этих элементов в растворе. Титрование выполняли раствором аммиака с концентрацией 2.4 моль/л, добавляемого порциями по 0.1 мл. Значения pH регистрировали анализатором жидкости АНИОН 4100, обеспечивающим погрешность измерения не более 0.02 единицы pH.

На рис. 26 и 27 приведены кривые титрования этих растворов. Как для теллура(IV), так и для висмута(III), при титровании наблюдается единственный скачок, отчетливо наблюдаемый на кривых титрования в дифференциальной форме. Это является доводом полагать, что химическое взаимодействие протекает в одну стадию для каждого из элементов.



Рис. 26. Кривая титрования аммиаком раствора диоксида теллура в соляной кислоте: а – интегральная кривая, б – дифференциальная кривая.



Рис. 27. Кривая титрования аммиаком раствора оксида висмута в соляной кислоте: а – интегральная кривая, б – дифференциальная кривая.
Момент появления осадка H_2 TeO₃ приходится на значение pH = 0.8. При добавлении основания количество осадка вначале увеличивается и, достигнув максимума, снижается вплоть до полного растворения при pH = 8.6, что хорошо согласуются с результатами работы [213]. Максимальное количество осадка в системе соответствует середине скачка титрования, находящегося в интервале pH от 1.6 до 7.4.

При титровании смеси хлоридных комплексов висмута, полученных при растворении оксида висмута в соляной кислоте, скачок титрования располагается в интервале pH от от 1.6 до 8.0. В отличие от теллуристой кислоты, осадок основной соли висмута BiOCl не растворяется в избытке аммиака.

Объемы добавленного титранта для обоих элементов соответствуют количеству соляной кислоты, использованной для растворения навесок TeO₂ и Bi₂O₃. Это означает, что скачок титрования соответствует полной нейтрализации хлороводородной кислоты, которая обеспечивала растворение оксидов теллура и висмута за счет образования хлоридных комплексов.

Поведение молибдена(VI) в растворе существенно отличается от такового для теллура(IV) или висмута(III) наличием протяженной области изменения рН [214], которая может включать несколько скачков. отвечающих отдельным переходам гидратных форм этого элемента. Выделение отдельных скачков И выяснение природы процессов, ответственных за их появление, проведено методом кислотно-основного потенциометрической регистрацией титрования с водородного показателя [255, 256].

Выполнено титрование растворов, полученных добавлением навесок гептамолибдата аммония к 6.0 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 3.72 моль/л. Титрантом являлся раствор аммиака с концентрацией 0.59 моль/л. Значения pH регистрировались иономером АНИОН 4100.

Кривые титрования представлены на рис. 28. Появление нескольких максимумов на кривой титрования в дифференциальной форме соответствует нескольким скачкам титрования и свидетельствует о последовательном превращении ряда гидратных форм молибдена(VI).

Положения максимумов на кривых титрования в дифференциальной форме систематизированы в табл. 20. Объемы титранта были отнесены к одной из семи групп. В каждой группе объединены значения объемов титранта, наблюдаемые при близких значениях pH. Отличие pH растворов, отвечающим скачкам из одной группы, не превышало ± 0.1 . Это позволило считать, что значения объема титранта, соответствующие заданной массе навески гептамолибдата аммония, отвечают одному и тому же переходу гидратных форм молибдена (VI) в растворе.

Наибольшее число скачков удается различить в опыте с навесками гептамолибдата аммония большой массы. Дальнейшее увеличение массы навески оказалось невозможным из-за достижения предела растворимости. С уменьшением массы титруемого вещества число наблюдаемых переходов снижается, поскольку соседние скачки титрования сливаются друг с другом из-за того, что количество аммиака, содержащегося в порции добавляемого титранта, оказывается слишком большим для их раздельной регистрации.

На рис. 29 представлены зависимости объема титранта, отвечающего каждому скачку титрования, наблюдаемому при исследовании систем с навесками гептамолибдата аммония заданной массы. Эти зависимости практически прямолинейны и исходят из одной точки, отвечающей исходному раствору HCl. Объемы раствора аммиака, вызывающие переходы одной гидратной формы молибдена (VI) в другую, пропорциональны массе (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, вводимого в раствор.

111



Рис. 28. Кривые титрования солянокислых растворов гептамолибдата аммония. Массы навесок $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: 1 - 0.050 г, 2 - 0.150 г, 3 - 0.200 г, 4 - 0.300 г, 5 - 0.400 г, 6 - 0.800 г, 7 - 1.000 г, 8 - 1.200 г.

Масса навески	Объемы титранта, мл						
гептамолибдата	1	2	3	4	5	6	7
аммония, г	-		Ũ	•	Ũ	Ũ	,
0.010	38.2			-	_		
0.050	38.2			37.5			_
0.100	38.2		36.9				—
0.150	39.0		37.0				_
0.200	39.4		36.9 36.1				
0.250	39.9		36	5.9		35.9	35.2
0.300	41.0	37.3		36.8		35.7	33.6
0.400	41.6	37.1	37.1 36.3 35.0				
0.500	43.2	37.2	37.2 35.9 34.0				31.1
0.800	45.6	36.2 33.9 32.7		31.2	28.3		
1.000	47.8	35.9	34.2	33.3	31.5	30.0	27.6
1.200	49.9	35.5	33.4	32.7	31.5	29.0	25.3

Табл. 20. Объемы раствора аммиака, отвечающие отдельным скачкам титрования



Рис. 29. Зависимость объема раствора аммиака от массы навески (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O. Точки соответствуют объемам, приведенным в табл. 20.

В табл. 21 приведены значения параметров линейных регрессий $V = V_0 + \beta \cdot m$, отвечающих каждому из переходов (табл. 20 и рис. 29). Здесь V_0 – объем раствора аммиака, требуемый для нейтрализации соляной кислоты, взятой для растворения навески, m – масса (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, введенного в исходный раствор.

N⁰	Параметры уравн	нения $V = V_0 + \beta \cdot m$	Коэффициент	×
перехода	V ₀ , мл	β, мл/г	корреляции R^2	5
1	37.6	10.2	0.995	1.02
2	38.1	-2.2	0.966	-0.22
3	38.2	-4.9	0.995	-0.49
4	38.1	-5.6	0.995	-0.56
5	38.1	-6.9	0.998	-0.69
6	37.9	-7.7	0.990	-0.77
7	38.0	-10.5	0.999	-1.05

Табл. 21. Параметры линейных регрессий.

Параметр β линейной регрессии показывает, как нужно изменить объем раствора аммиака, добавляемый в систему для обеспечения условий заданного перехода изополианионов, если масса гептамолибдата аммония, помещенная в исходный раствор, изменится на 1 г:

$$\mathsf{b} = \frac{\mathsf{D}V(NH_3)}{\mathsf{D}n((NH_4)_6Mo_7O_{24} \rtimes H_2O)}.$$

Величина β может быть пересчитана на молярное отношение ξ количеств аммиака и атомов молибдена (VI), отвечающих конкретному переходу изополианионов.

$$\mathbf{x} = \frac{\mathsf{D}n(NH_3)}{\mathsf{D}n(Mo)} = \frac{\mathsf{D}V(NH_3)}{\mathsf{D}m((NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \times 4H_2 O)} \times \frac{C(NH_3) \times M((NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \times 4H_2 O)}{7},$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{b} \times \frac{C(NH_3) > M((NH_4)_6 Mo_7 O_{24} > 4H_2 O)}{7}.$$

Значения молярных отношений ξ для каждого перехода приведено в табл. 21. Из молярных отношений ξ были рассчитаны значения приведенной основности ξ_0 – отношения числа ионов H⁺, замещаемых на катионы NH₄⁺ в ходе превращения, к числу атомов Mo⁺⁶. Принципиально для решения этой задачи достаточно выполнить отнесение одного скачка титрования, но для большей определенности выводов о природе превращений нужно идентифицировать несколько скачков титрования, основываясь на надежных литературных данных о взаимных переходах гидратных форм в растворе.

Так, согласно [214, 215, 217, 257], при pH > 7 в растворе содержатся ионы $MoO_4^{2^-}$. Кроме того, авторы [214, 215, 217] вполне однозначно указывают на то, что при pH \approx 1 молибден(VI) образует осадок молибденовой кислоты. Эти два перехода зарегистрированы и в проведенной в этой работе серии опытов. Разность полученных молярных отношений $\Delta \xi$ количеств вещества NH₃ и молибдена(VI), равная 2.07, подтверждает правильность отнесения этих гидратных форм Mo(VI) в растворах. Отклонение найденного значения от теоретического $\Delta \xi = 2$, отличающего молибденовую кислоту H₂MoO₄ от молибдат-иона MoO₄²⁻, соответствует погрешности титрования.

Для получения значения приведенной основности ξ_0 из молярного отношения ξ выполнено линейное преобразование таким образом, чтобы значению $\xi = -1.05$, характеризующему момент образования H₂MoO₄, соответствовало значение $\xi_0 = 0$, а величине $\xi = 1.02$, при которой происходит образование ионов MoO₄²⁻, отвечало $\xi_0 = 2$. Результаты такого пересчета представлены в табл. 22. Соответствующие переходы гидратных форм молибдена(VI) приведены там же.

			•	•
N⁰	ξ	ξ0	Переход	Значение ξ_0 для перехода
1	1.02	2.00	$Mo_7O_{24}^{6-} \leftrightarrow MoO_4^{2-}$	2.00
2	-0.22	0.80	$H_2Mo_7O_{24}^{4-} \leftrightarrow Mo_7O_{24}^{6-}$	0.86
3	-0.49	0.55	$Mo_8O_{26}^{4-} \leftrightarrow H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	0.57
4	-0.56	0.50	$\mathrm{HMo_8O_{26}}^{3-} \leftrightarrow \mathrm{Mo_8O_{26}}^{4-}$	0.50
5	-0.69	0.36	$H_2Mo_8O_{26}^{2-} \leftrightarrow HMo_8O_{26}^{3-}$	0.38
6	-0.77	0.26	$H_2MoO_4 \leftrightarrow H_2Mo_8O_{26}^{2-}$	0.25
7	-1.05	0.00	$H_2MoO_4 \leftrightarrow H_2[MoO_3Cl_2]$	0.00

Табл. 22. Отнесение скачков титрования по результатам расчета приведенной основности.

Химические уравнения процессов превращения молибденовой кислоты в приведенные в табл. 22 изополианионы Mo(VI) имеют вид:

$$\begin{split} 8H_{2}MoO_{4} + 2NH_{3} &\rightarrow H_{2}Mo_{8}O_{26}^{2^{-}} + 2NH_{4}^{+} + 6H_{2}O, \\ 8H_{2}MoO_{4} + 3NH_{3} &\rightarrow HMo_{8}O_{26}^{3^{-}} + 3NH_{4}^{+} + 6H_{2}O, \\ 8H_{2}MoO_{4} + 4NH_{3} &\rightarrow Mo_{8}O_{26}^{4^{-}} + 4NH_{4}^{+} + 6H_{2}O, \\ 7H_{2}MoO_{4} + 4NH_{3} &\rightarrow H_{2}Mo_{7}O_{24}^{4^{-}} + 4NH_{4}^{+} + 4H_{2}O, \\ 7H_{2}MoO_{4} + 6NH_{3} &\rightarrow Mo_{7}O_{24}^{6^{-}} + 6NH_{4}^{+} + 4H_{2}O, \\ H_{2}MoO_{4} + 2NH_{3} &\rightarrow MoO_{4}^{2^{-}} + 2NH_{4}^{+}. \end{split}$$

В табл. 23 проведено сопоставление интервалов pH существования изополимолибдат-ионов со значениями, приведенными в литературе. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с литературными данными о том, что при pH более 6.5 – 7 существуют ионы $MoO_4^{2^-}$. Эту информацию остается дополнить тем, что в исследованной области концентраций водородный показатель перехода $Mo_7O_{24}^{6^-} \rightarrow MoO_4^{2^-}$ возрастает с 6.8 до 7.3 по мере увеличения содержания Mo(VI) в растворе.

Табл. 23. Интервалы pH существования гидратных форм молибдена (VI) в водном растворе.

Изополи-	Интервалы рН					
анионы	[217]	[214]	[215]	[218]	[216]	[255]
$M_{\rm e}O^{2-}$	Балас 6 5	Балаа 6 5	5000065	50,000 6 5	более	более
MOO ₄	оолее 6.5	00Jee 0.5	00Jee 0.5	00Jiee 0.5	7	7.0
Mo ₃ O ₁₁ ⁴⁻	4.5 - 6.5					
Пара-		55 65				
молибдаты		5.5 - 0.5				
Mo ₆ O ₂₁ ^{6–}	1.5 - 4.5	2 - 5.5	5.5 - 6.5			
Mo ₇ O ₂₄ ^{6–}				4.5 - 6.5		4.4 - 7.0
$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$			4 – 5.5	2.9 - 4.5		2.9 – 4.4
Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻						2.5 - 2.9
HM0 ₈ O ₂₆ ³⁻		1.9 – 2.6	1.2 - 4	1.1 – 2.9	1-6	2.2 - 2.5
$H_2Mo_8O_{26}^{2-}$						1.9 - 2.2
Mo ₁₂ O ₄₁ ¹⁰⁻		0.9 - 1.25	1.25			
		0.9 и	0.9 и	0.9 и		1 1 1 0
$H_2 WOO_4$		менее	менее	менее		1.1 – 1.9

Проведенные исследования позволяют преодолеть неоднозначность в вопросе о природе гидратных форм молибдена(VI) в интервале pH от 4.4 до 7.0.

Так, согласно [214], в этом интервале pH существуют гексамолибдаты $Mo_6O_{21}^{6-}$ и парамолибдаты, состав которых не уточняется. В другой работе [215] отмечается, что в таких растворах представлены гекса- и гептамолибдаты. В работе [218] сообщается о способности ионов $Mo_7O_{24}^{6-}$ ступенчато протонироваться в этих условиях. В этой работе ступенчатое протонирование гептамолибдат-иона не наблюдалось, и соответствующий ему скачок титрования не регистрировался. Результаты проведенных опытов свидетельствуют о том, что ион $Mo_7O_{24}^{6-}$ при pH 4.4 присоединяет сразу два иона водорода и остается в этом состоянии до pH 2.9. Найденные в [218]

границы интервала pH хорошо воспроизводятся в проведенном исследовании. Отличие результатов не превышает десятых долей pH.

При достижении pH менее 2.9 ионы H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ переходят в октамолибдат-ионы. Точка ЭТОГО перехода точно совпадает С результатами [218]. В более раннем литературном источнике [214] отмечается, что в этой области рН представлены тетрамолибдат-ионы $Mo_4O_{13}^{2-}$. Нетрудно видеть, что указанная формульная единица тетрамолибдат-иона равна половине от формульной единицы октамолибдатиона $Mo_8O_{26}^{4-}$ и характеризуется тем же отношением заряда к числу атомов молибдена, а значит, и равной приведенной основностью. Поэтому литературные данные, где имеется указание на ионы Mo₄O₁₃²⁻, можно считать относящимися к октамолибдат-ионам. Образование тетрамолибдатионов из гептамолибдат-ионов противоречило бы общей тенденции увеличения числа атомов Мо в изополианионе при снижении рН.

По вопросу о протонировании $Mo_8O_{26}^{4-}$ -ионов в литературе нет единого мнения. Так, авторы [216] не отмечают такого факта, тогда как в работе [218] такая возможность допускается. Проведенные исследования дают основания полагать, что ион $Mo_8O_{26}^{4-}$ протонируется последовательно по двум ступеням при pH 2.5 и pH 2.2 соответственно и при дальнейшем снижении pH до 1.9 переходит в H₂MoO₄ или ее гидрат.

В работах [214, 215] указывается на существование $H_2Mo_{12}O_{40}^{6-}$ -ионов при pH = 1.25. Это утверждение нельзя признать верным, поскольку образование частицы такого состава при постепенном уменьшении pH противоречит тенденции уменьшения приведенной основности частиц. Отношение заряда иона к числу атомов молибдена в этой частице оказывается выше, чем таковое для иона $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$, существующем в соседнем интервале pH, соответствующем меньшей кислотности раствора.

В работе [258] отмечается существование додекамолибдат-иона состава $H_7Mo_{12}O_{41}^{3-}$. В проведенных экспериментах соответствующее этой форме значение приведенной основности $\xi_0 = 0.25$ было отнесено к иону

H₂Mo₈O₂₆²⁻. Это согласуется с результатами работ [214, 215 218], указывающими на присутствие оксоанионов, содержащих 8 атомов молибдена, в интервале pH 1.9 – 2.2.

В работе [216] отмечается существование частицы состава $[MoO(OH)_5]^-$. В проведенном исследовании этот ион, характеризуемый значением $\xi_0 = 1.00$, зарегистрирован не был.

Таким образом, методом кислотно-основного титрования установлены условия взаимного перехода следующих изополианионов молибдена(VI):

$$H_{2}MoO_{4} \neg \overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}{\overset{3^{H}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}} M_{M_{0}} M_{0} M_{0}$$

молибден(VI) Среди отмеченных гидратных форм только молибденовая кислота H₂MoO₄ или ее гидраты являются нерастворимыми веществами. Эта форма существует в осадке в сильнокислой среде и при pH > 1.9 переходит в раствор, образуя изополимолибдаты. Осаждение молибденовой кислоты в сильнокислых растворах подтверждает ee кислотный характер. Этим значением рН ограничивается интервал рН предполагаемого совместного осаждения производных Мо (VI) и Te (IV), если осаждение этих веществ происходит независимо друг от друга и не сопровождается химической реакцией между ними. В процессе промывки осадка водой часть молибдена может переходить в раствор и выводиться из системы с промывными водами. Соотношение количеств компонентов в осадке будет отличаться от такового в исходном растворе.

Обобщение экспериментальных результатов позволяет сформулировать ряд положений, критичных для исследования в целом.

Значительная протяженность интервала pH осаждения теллуристой кислоты (от 0.8 до 8.6), создает необходимые предпосылки для ее совместного осаждения с соединениями других элементов. Это позволяет

рассчитывать на то, что интервалы осаждения соединений молибдена, висмута и лантана будут накладываться, хотя бы частично, на область существования осадка теллуристой кислоты.

Соединения молибдена(VI) обладают выраженным кислотным характером и этим подобны теллуристой кислоте. Это означает, что эти вещества наиболее склонны к совместному осаждению с теллуристой кислотой. Оксиды и гидроксиды висмута и лантана характеризуются более основным характером по сравнению с теллуристой и молибденовой кислотами. Их осаждение может достигаться взаимодействием с ранее осажденными теллуристой и молибденовой кислотами.

4.2. Двойные ТМС

4.2.1. Состав и размер частиц получаемой шихты

Распределение макрокомпонентов при совместном осаждении соединений теллура и молибдена. Решающим фактором, определяющим зависимость соотношения компонентов в осадке от их содержания в растворе, является pH осаждения. Составы осадков определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа. На рис. 30 представлена зависимость состава осадка OT состава исходного раствора И pН осаждения [259, 260, 261, 262, 263]. По горизонтальной оси отложен состав исходного раствора, выраженный молярной долей молибдена(VI), по вертикальной – состав осадка, представленный той же величиной. Если состав осадка равен составу исходного раствора, получается точка на диагонали диаграммы. Если кривая распределения компонентов между осадком и раствором близка к диагонали, то это свидетельствует о пропорциональном осаждении компонентов. При отклонении кривой в ту или другую сторону имеет место обогащение осадка тем или другим компонентом.



Рис. 30. Распределение соединений теллура и молибдена между раствором и осадком в заданных условиях осаждения.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 30, подтверждают предсказание о том, что в кислой среде происходит пропорциональное осаждение теллура и молибдена из солянокислого раствора. Состав осадка можно считать практически равным составу исходного раствора в интервале pH от 1 до 4 в широком интервале молярных соотношений этих элементов. Этот интервал pH рекомендуется для окончания осаждения компонентов шихты для синтеза двойных ТМС, поскольку в нем достигается пропорциональное осаждение.

При увеличении pH свыше 4 наблюдается систематические отклонение содержания соединений молибдена в осадке в меньшую сторону по сравнению с таковым в исходном растворе. Это явление обусловлено образованием растворимых в воде изополисоединений молибдена (VI), которые извлекаются из осадка при его промывке.

Аналогичная картина наблюдается и в осадках, содержащих соединения теллура и вольфрама – электронного аналога молибдена [264]. Полученные аналогично, осадки гидроксидов теллура и вольфрама и возможные продукты их взаимодействия осаждаются пропорционально в интервале рН от 2 до 7, причем при меньших значениях рН осадки обогащаются соединениями вольфрама. Это связано с тем, что в средах, создаваемых избытком соляной кислоты, соединения теллура растворяются значительно лучше соединений вольфрама вследствие образования хлоридных комплексов.

Близость состава осадка составу исходного раствора определяет полноту осаждения компонентов, а значит, и выход шихты. Оценка полноты осаждения соединений теллура(IV) и молибдена(VI) может быть выполнена на основании условия материального баланса [265, 266]. Уравнения баланса, составленные для каждого из осаждаемых элементов, позволяют рассчитать молярную долю компонентов θ_{oc} , выпадающую в осадок, и долю компонентов θ_{p} остающуюся в растворе. Обозначив n_0 – суммарное количество вещества теллура и молибдена в первоначальном растворе, n_{oc} – итоговое количество вещества теллура и молибдена, образующее осадок, и n_p – общее количество вещества теллура и молибдена, остающееся в растворе, получим уравнения материального баланса

 $x_0 n_0 = x_{oc} n_{oc} + x_p n_p$ для атомов молибдена и

$$(1 - x_0)n_0 = (1 - x_{oc})n_{oc} + (1 - x_p)n_p$$
 для атомов теллура.

После деления на исходное количество вещества *n*₀ получаем:

 $x_0 = x_{oc} \mathbf{q}_{oc} + x_p \mathbf{q}_p$ для атомов молибдена и

 $(1 - x_0) = (1 - x_{oc})q_{oc} + (1 - x_p)q_p$ для атомов теллура.

Заменив в выражении для атомов молибдена $\theta_{\rm p}$ на $1 - \theta_{\rm oc}$, получаем:

$$\mathsf{q}_{\rm oc} = \frac{x_0 - x_p}{x_{oc} - x_p} \,.$$

Анализ этого выражения показывает, что значение θ_{oc} приближается к единице в том случае, если, во-первых, состав раствора близок к составу исходного раствора ($x_{oc} \rightarrow x_0$) и, во-вторых, состав оставшегося раствора x_p значительно отличается от них.

Представляется интересным оценить долю осаждаемых компонентов при pH = 5, при котором отклонения состава осадка от состава исходного раствора становятся заметными. В табл. 24 приведены значения относительного содержания теллура и молибдена в исходном растворе, осадке и равновесном с ним растворе, выраженные соответствующей молярной долей компонентов. Расчеты по приведенным выше уравнениям показывают, что для этого менее благоприятного для осаждения значения pH, находящегося рядом с верхней границей рекомендуемого интервала pH осаждения, имеет место достаточно полное для синтетических целей осаждение теллура и молибдена, степень которого превышает 95 %.

Таким образом, для обеспечения соответствия состава осадка составу исходного раствора и достижения полноты осаждения рекомендуется прекращать добавлять осадитель (аммиак) к солянокислому раствору соединений теллура (IV) и молибдена (VI) к моменту достижения pH от 1 до 4.

Табл. 24. Расчет степени осаждения макрокомпонентов при рН 5.

Относительное с	содержание	Доли компонентов <i>θ</i> , %, находящихся в		
в исходном растворе x_0	в осадке <i>x</i> _{ос}	в равновесном растворе $x_{\rm p}$	осадке $ heta_{ m oc}$	растворе $\theta_{\rm p}$
47.1	47.4	11.4	99.2	0.8
25.0	25.5	4.7	97.6	2.4
12.9	13.3	5.9	94.6	5.4

Следует отметить [266], что изменение рН в этом интервале малой порцией раствора достигается относительно аммиака. Это обусловлено тем, что уже в начале этого интервала имеет место полное осаждение соединений теллура и молибдена. относительно Извлечение этих компонентов из раствора заметно снижает его буферную емкость, и это является причиной того, что добавление небольшого количества аммиака существенно увеличивает рН среды. Рекомендуемый интервал соответствует началу скачка титрования, охватывающего интервал рН от 1.7 до 7.3. Выход за верхнюю границу скачка титрования вызывает полное растворение осадка, наблюдающееся при рН 9.

Применение дистиллированной воды для промывки осадка не приводит к заметному изменению его состава. Это объясняется тем, что рН дистиллированной воды находится близко к границам рекомендуемого для осаждения интервала рН и обычно находится в пределах от 5 до 6.

Исследование дисперности осадков гидроксидов теллура и молибдена. Для осадков теллуристой и молибденовой кислот нескольких составов, полученных при pH = 4, распределение частиц по размерам найдено из зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в области малых углов (рис. 31).

Предполагая, что частицы осадка имеют сферическую форму, было установлено [<u>267</u>, <u>268</u>], что большинство их размеров 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.

Нелинейный ход зависимости логарифма интенсивности рассеянного излучения от квадрата вектора обратной решетки (рис. 32) в области малых значений последнего указывает на полидисперсную природу образца и невозможность определения максимального размера частиц. Это означает, что в системе имеет место слияние мелких частиц в более крупные.

Присутствие в системе наночастиц осадков теллуристой и молибденовой кислот интенсифицирует процессы кристаллизации, протекающие в аморфной осажденной шихте.



Рис. 31. Дисперсный состав осадков теллуристой и молибденовой кислот.



Рис. 32. Зависимости логарифма интенсивности рассеянного излучения от квадрата вектора обратной решетки (координаты по Гинье) для осадков: 1 – (TeO₂)0.80(MoO₃)0.20, 2 – (TeO₂)0.70(MoO₃)0.30, 3 – (TeO₂)0.60(MoO₃)0.40, 4 – (TeO₂)0.50(MoO₃)0.50.

Взаимодействие теллуристой и молибденовой кислот при совместном осаждении. Взаимодействие теллуристой и молибденовой кислот при совместном осаждении исследовано титриметрическим методом. Навески диоксида теллура и гептамолибдата аммония заданной массы растворялись соляной кислоте концентрацией 3.7 – 4.0 моль/л. Титрантом являлся раствор аммиака с концентрацией 0.488 моль/л.

Варьированием масс компонентов в навесках установлено, что вид кривых титрования определяется тем, в каком соотношении находятся диоксид теллура и гептамолибдат аммония в системе. В избытке TeO₂ наблюдается один скачок титрования [266], подобный таковому при титровании раствора диоксида теллура в соляной кислоте (рис. 33). Это означает, что весь содержавшийся в системе молибден прореагировал с

125

соединениями теллура. Подобие кривых титрования указывают на то, что условия осаждения продукта взаимодействия и индивидуальной H₂TeO₃ близки.



Рис. 33. Кривая титрования раствора 0.700 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 0.500 г TeO₂ в соляной кислоте.

Если в систему вводилось большое количество гептамолибдата аммония, то в кривой титрования проявлялись характерные участки кривой титрования продукта взаимодействия кислот и фрагмент кривой титрования изополимолибдатов (рис. 34). Такой ход кривой указывает на избыток атомов молибдена в системе.



Рис. 34. Кривая титрования раствора 0.900 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и 0.050 г TeO₂ в соляной кислоте.

Возможность обнаружить и определить количественно избыток молибдена в системе по положению максимумов на дифференциальной кривой титрования позволило найти, в каком соотношении находятся атомы теллура и молибдена в осаждаемом химическом соединении.

Были проведены две серии экспериментов [269, 270, 271], в каждой из которых масса вводимого в раствор гептамолибдата аммония оставалась неизменной. В первой серии она составляла 0.700 ± 0.001 г, во второй была равна 0.900 ± 0.001 г. К этим навескам добавлялось переменное количество диоксида теллура. Солянокислый раствор смеси этих веществ был оттитрован раствором аммиака. В каждом опыте регистрировались два отчетливых скачка титрования. Первый из них, соответствующий осаждению продукта взаимодействия теллуристой и молибденовой кислот, наблюдался при рН около 3.5. Второй скачок при рН около 7 отвечал переходу непрореагировавшего молибдена(VI), находящегося в форме гептамолибдатиона, в мономерный молибдат. Из объема титранта, затраченного на превращение $Mo_7O_{24}^{6-} \rightarrow MoO_4^{2-}$, рассчитывалось количество молибдена, находящееся в избытке. Далее из этих значений рассчитывалось количество вещества молибдена(VI), вступившего в реакцию, и получалась зависимость этой величины от количества вещества диоксида теллура, введенного в (рис. 35). Из соотношения длин исходную смесь отсекаемых на координатных осях отрезков найдено, что Te(IV) и Mo(VI) образуют при совместном осаждении вещество с молярным отношением этих элементов, равным 1:3. Если Te(IV) и Mo(VI) представлены в системе в этом отношении, то наблюдается один скачок титрования при pH = 3.65 (рис. 36).

Таким образом, проведенные исследования указывают на возможность совместного осаждения соединений Te(IV) и Mo(VI) в кислой среде. Из растворов, содержащих 75 % (мол.) молибдена(VI), получается осадок состава, соответствующего содержанию теллура и молибдена в химическом соединении.



Рис. 35. Зависимость количества вещества Мо (VI), оказавшегося в избытке, от количества вещества Те (IV) в системе. Верхняя прямая – для массы гептамолибдата аммония 0.900 г, нижняя прямая – для 0.700 г.



Рис. 36. Кривая титрования смеси Te(IV) и Mo(VI) в отношении 1 : 3.

В смесях, обогащенных соединениями теллура (содержащими менее 75 % (мол.) Mo(VI)), осадок будет представлять собой продукт взаимодействия молибденовой и теллуристой кислот и H_2 TeO₃, причем сначала осаждается продукт взаимодействия молибденовой и теллуристой кислот (скачок при pH = 3.65) и далее – H_2 TeO₃ (скачок при pH = 4.8).

Рассматриваемый интервал составов включает целиком область стеклообразования двойной теллуритно-молибдатной системы. Незначительное различие положения скачков титрования, определяющее последовательность осаждения компонентов раствора, допускает некоторую композиционную неоднородность осадка, используемого далее как шихты для получения ТМС. Преодоление такой неоднородности можно будет достичь на стадии гомогенизирующего плавления шихты.

4.2.2. Фазовые превращения шихты при термической обработке

Для исследования фазовых превращений в осажденной шихте ее образцы выдерживали на воздухе при заданной температуре в течение определенного времени, создавая условия для формирования фаз. Дифрактограммы образцов регистрировали кристаллических на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 в интервале углов 2θ от 10 до 60 градусов. На рис. 37 – 40 приведены дифрактограммы образцов порошкообразной гомогенизированной шихты нескольких составов, отличающихся соотношением оксидов теллура и молибдена.

При нагревании на воздухе в течение нескольких часов не выше 300 °С шихта остается аморфной для всех испытанных составов. При 400 °С начинается образование твердой фазы Te₂MoO₇ во всех образцах. При нагревании смесей (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} и (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30} образуются Te₂MoO₇ и парателлурит TeO₂ (рис. 37, 38). В смесях (TeO₂)_{0.60}(MoO₃)_{0.40} и $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$ В этих условиях кристаллизуются Te_2MoO_7 И МоО₃ (рис. 39, 40). Это хорошо согласуется с диаграммой состояния бинарной телуритно-молибдатной системы, в соответствии с которой избыток оксида теллура или молибдена в исходных смесях по отношению к составу сложного оксида Те₂МоО₇, содержащего 33.3 % мол. МоО₃, образует отдельную фазу.



Рис. 37. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}.$



Рис. 38. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}.$



Рис. 39. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}.$



Рис. 40. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}.$

Авторы [110, 111] отмечают, что образование фазы сложного оксида Te_2MoO_7 из кристаллических TeO_2 и MoO_3 начинается при 450 °C. В проведенных опытах образование этого соединения и сопутствующих фаз бинарных оксидов из осадков теллуристой и молибденовой кислот, составленных наноразмерными частицами, происходило при меньшей температуре (400 °C) благодаря высокой дисперсности исходного аморфного порошка.

Формирование кристаллических фаз из осажденной шихты заканчивается при температуре 450 °С, выше которой новые фазы не образуются. При дальнейшем повышении температуры образцы плавятся. Таким образом, плавлению подвергается фактически смесь кристаллических веществ, соответствующая диаграмме состояния бинарной системы двойных оксидов.

Образование сложного оксида Te₂MoO₇ в исследуемой системе способствует снижению температуры гомогенизирующего плавления шихты. Этот факт является предпосылкой к замене части бинарных оксидов в составе исходной шихты на это вещество.

Более низкая по сравнению с соответствующими бинарными оксидами температура плавления Te₂MoO₇ позволяет избежать применения высоких температур гомогенизирующего плавления. Стеклообразующий 550 °C, расплав появляется ПО достижении температуры около соответствующей температуре плавления этого вещества и температурам эвтектик, окружающих его в диаграмме плавкости. Выбирая температуру, достаточную для растворения в имеющемся расплаве присутствующих в системе триоксида молибдена или диоксида теллура, можно избежать даже кратковременного повышения температуры системы, при которой наступает упрощение структуры стеклообразующего расплава. Это позволит сохранить в структуре стекла фрагменты кристаллических структур соединений, представленных в системе накануне ее плавления.

4.2.3. Примесный состав стекол, полученных через осажденную шихту

Определение содержания примесей элементов в исходных веществах, осажденной шихте и полученных стеклах выполнено прямым атомноэмиссионным методом с дуговым разрядом на спектрографе СТЭ-1 с регистрацией спектра на фотоэлектронной кассете и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрографе iCAP-3200Duo InterTechCorporation.

В табл. 25 обобщена информация о содержании примесей элементов в исходных веществах [272, 273]. Содержание примесей в применяемых растворах найдено прямым атомно-эмиссионным методом, в дистиллированной воде – атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Дистиллированная вода, применяемая ДЛЯ промывки осадка, характеризуется достаточно малым содержанием в ней переходных элементов (железа, кобальта, никеля, марганца, ванадия). Это определяет ее пригодность для промывки осадка. Низкое содержание примесей в воде позволяет уменьшить загрязнение осадков и получаемых из них стекол соединениями *d*-элементов. Относительно высокое содержание примесей щелочных и щелочноземельных элементов (натрия, калия, магния, кальция) может привести к загрязнению осадков этими элементами в результате сорбции и ионного обмена. Появление этих примесных элементов в осадке и далее в стекле не приводит к снижению оптической прозрачности теллуритных стекол, поскольку электронные переходы с участием таких действием атомов имеют место пол коротковолнового излучения, пределы области пропускания TMC. Однако, выходящего за концентрирование щелочных и щелочноземельных элементов осадком может области искажать положение границ стеклования И вызывать кристаллизацию теллуритных стекол.

133

Примаси	Водный	Соляная	Раствор	Раствор (NH) Мо О и 4НО	Дистиллированная
примесь	раствор	кислота		$(1114)_{61}(1070_{24} \cdot 411_{20})$	вода
	аммиака		HCI	B HCl	
Al	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	<3×10 ⁻⁴	$<\!\!2 \times 10^{-8}$
Cd	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	
Со	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-7}$
Cr	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-5}$	$< 4 \times 10^{-5}$	3×10^{-8}
Cu	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	7×10^{-6}
Fe	$< 1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	1×10^{-7}
Mg	3×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
Mn	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-7}$
Ni	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-5}$	<1×10 ⁻⁵	<4×10 ⁻⁷
Pb	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-5}$	<3×10 ⁻⁵	$<2 \times 10^{-7}$
Si	3×10^{-4}	2×10^{-4}	3×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-6}
Ti	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$	<1×10 ⁻³	
V	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-8}$
Na					3×10^{-4}
K					1×10^{-4}
Ca					2×10^{-4}
Ba					3×10 ⁻⁷
Sb					<4×10 ⁻⁷
Zn					1×10^{-5}

Табл. 25. Примесный состав исходных растворов, % масс.

Определение содержания примесей в осадках после их промывки и сушки на воздухе (табл. 26) подтверждает эффект концентрирования примесей осадком. Движущей силой поступления ионов металлов из раствора в осадок является выраженный кислотный характер его макрокомпонентов – теллуристой и молибденовой кислот. Наиболее заметно поглощение развитой поверхностью аморфного осадка ионов железа, алюминия и магния, которое достигает уровня $10^{-3} - 10^{-4}$ % масс. Ввиду

того, что количество применяемой дистиллированной воды многократно превышает количество отмываемого осадка и для этой цели порций применяется несколько растворителя, используемая дистиллированная вода должна обладать возможно более низким содержанием примесей металлических элементов.

	Содержание примесей в осадках состава:					
Примесь	$(TeO_2)_{0.80}$	$(TeO_2)_{0.70}$	$(TeO_2)_{0.60}$	$(TeO_2)_{0.50}$	$(TeO_2)_{0.55}$	
	(MoO ₃) _{0.20}	(MoO ₃) _{0.30}	(MoO ₃) _{0.40}	(MoO ₃) _{0.50}	(MoO ₃) _{0.45}	
Cu	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	
V	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	
Mn	$<4 \times 10^{-4}$	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	
Fe	3×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	1×10^{-3}	6×10^{-3}	
Al	5×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}	4×10^{-3}	$<4 \times 10^{-3}$	
Ca	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	
Mg	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	4×10^{-4}	5×10^{-4}	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	
Cr	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	
Si	1×10^{-3}	$7 imes 10^{-4}$	6×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	
Ag	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	
Ni	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<\!\!2 \times 10^{-4}$	
Со	<6 × 10 ⁻⁴	<6 × 10 ⁻⁴	<6 × 10 ⁻⁴	<6 × 10 ⁻⁴	<6 × 10 ⁻⁴	

Табл. 26. Содержание нелетучих примесей (% масс.) в осадках

Загрязнение полученных стекол материалом тигля установлено по результатам их атомно-эмиссионного анализа.

В первой серии опытов (табл. 27) термической обработке при температуре 400 - 500 °C с целью окисления производных Mo⁺⁵ в атмосфере воздуха подвергалась твердая шихта. Полнота такого превращения контролировалась визуально по изменению окраски шихты с серо-синей на светло-желтую. Продолжительность такой обработки составляла 40 - 50 часов с перерывами через каждые 6 - 8 часов для растирания. По

окончании термической обработки шихту расплавляли, и стеклообразующий расплав выдерживали в том же тигле не более получаса.

Во второй серии опытов (табл. 28) окисление молибдена в высшее состояние окисления выполняли в расплаве при 600 – 650 °C в течение 10 – 15 часов, что оказалось достаточным для изменения его окраски с черносиней на оранжево-коричневую.

Табл. 27. Примесный состав двойных ТМС, полученных из шихты, подвергнутой термической обработке в твердом состоянии (% масс.).

	Содержание примесей в стеклах состава:						
Примесь	$(TeO_2)_{0.80}$	$(TeO_2)_{0.70}$	$(TeO_2)_{0.60}$	$(TeO_2)_{0.50}$	$(TeO_2)_{0.55}$		
	(MoO ₃) _{0.20}	$(MoO_3)_{0.30}$	(MoO ₃) _{0.40}	(MoO ₃) _{0.50}	(MoO ₃) _{0.45}		
Cu	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$		
V	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$		
Mn	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-4}$		
Fe	4×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}		
Al	7×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-2}		
Ca	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-3}$		
Mg	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-3}		
Cr	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$	$<4 \times 10^{-3}$		
Si	2×10^{-3}	4×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}	7×10^{-3}		
Ag	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$		
Ni	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$		
Со	<6 × 10 ⁻⁴	$< 6 \times 10^{-4}$	<6 × 10 ⁻⁴	$< 6 \times 10^{-4}$	<6 × 10 ⁻⁴		

В обеих сериях опытов наблюдалось заметное загрязнение стеклообразующего расплава примесями Al, Mg и Ca, в то время как содержание примесей других элементов, в том числе переходных, осталось на прежнем уровне, соответствующем составу высушенного осадка.

Источником примесей Al, Mg и Ca является глазурь, которой покрыты внутренние стенки тигля. Оксиды перечисленных элементов, характеризующиеся основной природой, являющиеся компонентами этой глазури, переходят в расплав кислотных оксидов TeO₂ и MoO₃.

Табл. 28. Примесный состав двойных ТМС, полученных из шихты, подвергнутой термической обработке в расплаве (% масс.).

		Содержание примесей в стеклах состава:					
Примесь	$(TeO_2)_{0.90}$	$(TeO_2)_{0.80}$	$(TeO_2)_{0.70}$	$(TeO_2)_{0.60}$	$(TeO_2)_{0.50}$	$(TeO_2)_{0.55}$	
	(MoO ₃) _{0.10}	(MoO ₃) _{0.20}	$(MoO_3)_{0.30}$	$(MoO_3)_{0.40}$	(MoO ₃) _{0.50}	(MoO ₃) _{0.45}	
Cu	6×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	6×10 ⁻³	1×10^{-2}	4×10^{-2}	
V	<4×10 ⁻⁴	<4×10 ⁻⁴	<4×10 ⁻⁴	$<4 \times 10^{-4}$	<4×10 ⁻⁴	$<4 \times 10^{-4}$	
Mn	2×10 ⁻³	1×10 ⁻³	<4×10 ⁻⁴	<4×10 ⁻⁴	$<4 \times 10^{-4}$	<4×10 ⁻⁴	
Fe	1×10^{-2}	4×10 ⁻³	4×10^{-3}	2×10 ⁻³	4×10 ⁻³	2×10^{-3}	
Al	2	2	2	2×10^{-1}	2	6×10^{-1}	
Ca	6×10 ⁻²	6×10 ⁻²	1×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	
Mg	4×10^{-1}	1	2×10^{-1}	4×10^{-1}	2×10^{-1}	1×10^{-1}	
Cr	<4×10 ⁻³	$<4 \times 10^{-3}$	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	
Ni	2×10^{-3}	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	
Со	<6×10 ⁻⁴	<6×10 ⁻⁴	<6×10 ⁻⁴	<6×10 ⁻⁴	<6×10 ⁻⁴	<6×10 ⁻⁴	

Заметное снижение содержания примесей алюминия, магния и кальция в образцах, подвергнутой термической обработке в твердом состоянии, объясняется менее тесным контактом нерасплавленной шихты со стенкой тигля. Так, твердая пористая шихта касается стенок тигля только в некоторых точках, тогда как расплав омывает стенки сплошь по всей поверхности контакта. Поступлению примесей в расплав благоприятствует также более высокая температура термической обработки, приводящая к

ускорению химических процессов на границе расплава И стенки И облегчению диффузии примеси в расплав. Растворение глазури тигля в расплаве подтверждается эрозией стенки тигля, которое обнаружено визуально при отмывке тиглей, испытавших длительное действие стеклообразующего расплава. Кратковременное плавление шихты после ее термической обработки в твердом состоянии не вызывает заметного растворения материала глазури. Отмытый тигель можно отличить от нового только по незначительному помутнению поверхности глазури.

Проведение варки стекла в платиновом тигле (табл. 29) подтверждает происхождение загрязнения от материала стенок тигля. Содержание примесей всех металлических элементов, в том числе алюминия и кальция, в стекле практически не увеличивается по сравнению с исходной шихтой. Заметного перехода платины в расплав также не наблюдается.

Табл. 29. Примесный состав стекла (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20}, полученного в платиновом тигле.

Примесь	Содержание примеси, % масс.			
Tip mae b	в шихте	в стекле		
Si	7×10^{-3}	1×10^{-2}		
Cu	7×10^{-3}	2×10^{-3}		
V	$<\!\!4 \times 10^{-4}$	$<\!\!4 \times 10^{-4}$		
Mn	1×10^{-4}	2×10^{-4}		
Fe	4×10^{-3}	3×10^{-3}		
Al	1×10^{-2}	3×10^{-2}		
Ca	3×10 ⁻³	5×10^{-3}		
Pt	<7×10 ⁻⁴	7×10^{-4}		
Со	$< 6 \times 10^{-4}$	$< 6 \times 10^{-4}$		

Таким образом, основными источниками примесей в ТМС, полученных из гомогенизированной шихты, является дистиллированная вода, применяемая для промывки осадка, и материал тигля. Полученные результаты свидетельствуют о пригодности фарфоровых тиглей для получения стекол этой системы. Они могут конкурировать с тиглями из благородных металлов, если свести к минимуму продолжительность гомогенизирующего плавления шихты в них. Примеси алюминия, кальция и магния на уровне не более 10^{-2} % масс. заметно не влияют на температуру стеклования и оптические свойства образцов.

4.2.4. Термические свойства бинарных ТМС из осажденной шихты

Термические характеристики (температуры стеклования и кристаллизации) ТМС определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Помимо такой информации, обработка кривых ДСК позволяет получать сведения о кинетике кристаллизации стекол [274, 275, 276].

Из кривых ДСК (рис. 41-46) определены основные термические свойства ТМС, полученных из осажденной шихты. В табл. 30 обобщены значения температур кристаллизации, стеклования и плавления образцов стекол, содержащих примеси алюминия, кальция и магния на уровне 10^{-2} % macc.. a примеси переходных элементов на уровне 10⁻³ – 10⁻⁴ % масс. С увеличением содержания МоО₃ в стекле температура стеклования сначала возрастает, и далее немного снижается. Такое немонотонное поведение температуры стеклования хорошо согласуются с результатами испытаний стекол из традиционной шихты. Дальнейшее нагревание образцов сопровождается кристаллизацией и последующим плавлением, на что указывает характерный ход кривых ДСК. Температура кристаллизации (около 460 °C) соответствует температуре, при которой кристаллические TeO₂ и MoO₃ превращаются в сложный оксид Te₂MoO₇. Температуры плавления полученных кристаллов находятся около температур плавления эвтектик двойной теллуритно-молибдатной системы.



Рис. 41. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.90}(MoO₃)_{0.10}.



Рис. 42. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20}.



Рис. 43. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30}.



Рис. 44. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.60}(MoO₃)_{0.40}.



Рис. 45. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.50}(MoO₃)_{0.50}.



Рис. 46. ДТА-кривая стекла (TeO₂)_{0.45}(MoO₃)_{0.55}.

	Температура	Температура	T - T	Температура
Состав стекла	стеклования	кристаллизации	Γ_c Γ_g ,	плавления
	T _g , °C	$T_{\rm c}$, °C	C	$T_{\rm m}$, °C
$(TeO_2)_{0.9}(MoO_3)_{0.1}$	319	461	142	547
$(TeO_2)_{0.8}(MoO_3)_{0.2}$	324	461	137	549
$(TeO_2)_{0.7}(MoO_3)_{0.3}$	323	467	144	551
$(TeO_2)_{0.6}(MoO_3)_{0.4}$	318	457	139	533
$(TeO_2)_{0.5}(MoO_3)_{0.5}$	313	460	147	536
$(TeO_2)_{0.45}(MoO_3)_{0.55}$	308	356	48	533

Табл. 30. Термические свойства ТМС из осажденной шихты.

4.2.5. Спектры поглощения бинарных стекол из осажденной шихты

Оптические свойства бинарных ТМС изучены на образцах, полученных из высушенных осадков, подвергнутых термической обработке на воздухе при 300 – 400 °C. Этот этап продолжительностью 40 – 60 часов считался законченным, когда завершался переход окраски шихты из сероголубой в светло-желтую. Далее шихту плавили при 650 °C, и расплав отверждали [277]. На рис. 47 приведены спектры поглощения полученных стекол.

ТМС, полученные из осажденной шихты, характеризуются меньшей оптической прозрачностью в видимой области спектра по сравнению со стеклами того же состава, полученными из бинарных оксидов. Они более интенсивно окрашены в темно-синий цвет. Оптическая прозрачность стекол уменьшается с увеличением содержания триоксида молибдена в них.

Снижение оптической прозрачности можно объяснить частичным восстановлением атомов Mo^{+6} в шихте. Этот процесс имеет место в традиционной шихте из бинарных оксидов. Здесь восстановителем являются атомы кислорода O^{-2} . В осажденной шихте восстановление Mo^{+6} протекает

более глубоко, поскольку в ее составе, кроме атомов кислорода O^{-2} , присутствуют другие, более сильные восстановители. Это ионы аммония и хлорид-ионы, оставшиеся в осадке в небольших количествах, от которых не удалось освободиться к моменту окончания промывки. Восстановление атомов Mo⁺⁶ начинается еще на стадии высушивания осадка. Окрашенные в белый или светло-кремовый цвет осадки в момент их отделения от раствора при высушивании при комнатной или умеренно повышенной температуре приобретают характерный для соединений Mo⁺⁵ синий оттенок [268, 278].



Рис. 47. Коротковолновая часть спектра поглощения бинарных теллуритно-молибдатных стекол из осажденной шихты: $1 - (TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}, 2 - (TeO_2)_{0.75}(MoO_3)_{0.25}, 3 - (TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}.$

В начальном периоде термической обработки окраска заметно усиливается вследствие интенсификации процессов восстановления. После того как в ходе нагревания наступит полное удаление ионов аммония и хлорид-ионов из твердой фазы, шихта в воздушной среде постепенно осветляется в результате окисления атмосферным кислородом. Этот процесс, химическая суть которого состоит в окислении атомов Mo⁺⁵ в высшее состояние окисления, протекает медленно, поскольку концентрация таких атомов невелика. Длительное выдерживание твердой шихты на воздухе Mo^{+5} . Степень обеспечивает более полное окисление атомов все завершенности этого процесса определяет интенсивность поглощения стеклами излучения в видимой области спектра. Этим путем удается приблизить оптическое поглощение стекол из осажденной шихты к таковому для стекол, полученных по традиционной методике.

4.3. Висмутсодержащие ТМС, полученные через осажденную шихту

4.3.1. Распределение макрокомпонентов при совместном осаждении соединений теллура, молибдена и висмута

Для установления закономерностей совместного осаждения компонентов готовили исходные растворы, содержащие соединения теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III) в заданном соотношении, растворением точных навесок диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида висмута в минимальном избытке концентрированной соляной кислоты. Относительное содержание теллура, молибдена и висмута в исходных растворах определялось погрешностью измерения масс навесок и не превышало 0.1 %.

К растворам при постоянном интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляли 25 % водный раствор аммиака до достижения заданного значения рН, которое регистрировали иономером АНИОН 4100. Выпавший осадок промывали декантацией несколькими дистиллированной отделяли центрифугированием, порциями воды. высушивали при комнатной температуре, прогревали при 70 °C для более полного удаления воды и образования воздушно-сухого порошка.

Для определения элементного состава анализируемый образец осадка растворяли в соляной кислоте, этим раствором пропитывали
бумагу фильтровальную И высушивали ее на воздухе при комнатной температуре. Образцы сравнения готовили растворением точных навесок диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида висмута в соляной кислоте. Содержание теллура, молибдена и висмута в пробах сопоставления относительных интенсивностей установлено 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 – 3 %.

Зависимость состава осадка, содержащего соединения теллура, молибдена и висмута, от состава исходного раствора соединений этих элементов в соляной кислоте и pH осаждения представлена в табл. 31. Из этих экспериментальных данных вытекают следующие тенденции перераспределения макрокомпонентов между осадком и раствором [279].

Осадок отличается большим содержанием соединений теллура по сравнению с исходным раствором при всех изученных условиях осаждения. При совместном осаждении макрокомпонентов соединения теллура концентрируются в осадке по мере увеличения содержания висмута в исходном растворе. Это может быть связано с образованием химического соединения, происходящим при совместном осаждении теллуристой кислоты и гидроксида висмута. Химическая форма осадка не устанавливалась. Предположительно в его составе может находиться Bi₂Te₃O₉ · 3H₂O, получаемый в аналогичных условиях [280, 281].

Содержание молибдена в продукте, осажденном в интервале pH от 2 до 5, приближается к его концентрации в исходном растворе. В слабокислой среде при pH > 5, появляющейся по ходу добавления раствора аммиака, переход соединений молибдена(VI) в раствор усиливается. Это можно объяснить образованием растворимых изополисоединений этого элемента.

145

 Табл. 31.
 Содержание макрокомпонентов в осадках,

 полученных из исходных растворов заданного состава.
 в

Состав исходного раствора,			Состав шихты,			
мол. доля			мол. доля			
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	
	I	pН	= 2			
0.62	0.31	0.07	0.68	0.25	0.06	
0.58	0.29	0.13	0.63	0.26	0.11	
0.54	0.27	0.19	0.62	0.26	0.13	
0.46	0.46	0.08	0.50	0.44	0.06	
0.42	0.42	0.16	0.49	0.39	0.12	
0.38	0.38	0.24	0.50	0.35	0.15	
0.76	0.19	0.05	0.76	0.19	0.05	
0.68	0.17	0.15	0.69	0.18	0.13	
0.60	0.15	0.25	0.65	0.18	0.17	
pH = 3						
0.62	0.31	0.07	0.64	0.30	0.06	
0.58	0.29	0.13	0.58	0.30	0.12	
0.54	0.27	0.19	0.56	0.26	0.17	
0.46	0.46	0.08	0.48	0.43	0.09	
0.42	0.42	0.16	0.43	0.42	0.15	
0.38	0.38	0.24	0.43	0.37	0.21	
0.76	0.19	0.05	0.76	0.18	0.06	
0.68	0.17	0.15	0.70	0.16	0.14	
0.60	0.15	0.25	0.66	0.15	0.19	
		pH	= 4			
0.62	0.31	0.07	0.65	0.28	0.07	
0.58	0.29	0.13	0.61	0.27	0.12	
0.54	0.27	0.19	0.58	0.24	0.17	
0.46	0.46	0.08	0.51	0.42	0.08	
0.42	0.42	0.16	0.51	0.35	0.14	
0.38	0.38	0.24	0.43	0.35	0.22	
0.76	0.19	0.05	0.75	0.19	0.05	
0.68	0.17	0.15	0.67	0.17	0.15	
0.60	0.15	0.25	0.61	0.15	0.24	

pH = 5						
0.62	0.31	0.07	0.63	0.30	0.07	
0.58	0.29	0.13	0.59	0.28	0.13	
0.54	0.27	0.19	0.56	0.25	0.18	
0.46	0.46	0.08	0.54	0.38	0.08	
0.42	0.42	0.16	0.49	0.34	0.17	
0.38	0.38	0.24	0.45	0.33	0.22	
0.76	0.19	0.05	0.76	0.18	0.06	
0.68	0.17	0.15	0.67	0.17	0.16	
0.60	0.15	0.25	0.61	0.15	0.24	
		pН	= 6			
0.62	0.31	0.07	0.64	0.28	0.08	
0.58	0.29	0.13	0.61	0.26	0.13	
0.54	0.27	0.19	0.60	0.23	0.18	
0.46	0.46	0.08	0.56	0.35	0.09	
0.42	0.42	0.16	0.53	0.31	0.16	
0.38	0.38	0.24	0.46	0.27	0.27	
0.76	0.19	0.05	0.76	0.18	0.05	
0.68	0.17	0.15	0.69	0.16	0.15	
0.60	0.15	0.25	0.60	0.14	0.26	
pH = 7						
0.62	0.31	0.07	0.68	0.23	0.09	
0.58	0.29	0.13	0.71	0.14	0.16	
0.54	0.27	0.19	0.58	0.23	0.19	
0.76	0.19	0.05	0.78	0.16	0.06	
0.68	0.17	0.15	0.70	0.13	0.16	
0.60	0.15	0.25	0.63	0.12	0.26	

Среди трех рассматриваемых элементов висмут характеризуется наиболее основным характером, что объясняет его нахождение в растворе в сильнокислой среде. Концентрирование висмута в осадке наблюдается в слабокислой (pH 6) и нейтральной средах. Осаждение висмута в слабокислой среде можно объяснить химическим взаимодействием соединений теллура и висмута и его совместным осаждением с теллуристой кислотой.

Таким образом, наблюдаемые явления объясняются различием основных свойств гидроксидов осаждаемых элементов. При сравнении двойной теллуритно-молибдатной системы с тройной, содержащей, помимо них, соединения висмута, обнаруживаем, что область pH пропорционального осаждения сокращается, поскольку этот интервал должен удовлетворять кислотно-основным свойствам одновременно трех элементов. Наилучшее соответствие состава осадка составу исходного раствора достигается в тех случаях, в которых добавление осадителя прекращалось по достижении pH от 3 до 5.

4.3.2. Эволюция фаз при термической обработке шихты для ВТМС

Ha рис. 48 – 50 представлены результаты исследования фазообразования в висмутсодержащей теллуритно-молибдатной системе. Были исследованы системы, для которых соотношение атомов Te : Mo = 2 : 1, что отвечает составу Te₂MoO₇. Это вещество образуется в системах с относительно низким содержанием оксида висмута при 340 °C. B рентгеновской дифрактограмме замечены кроме того отдельные малоинтенсивные рефлексы, которых оказалось недостаточно для вывода о присутствии других твердых фаз.

С увеличением содержания в системе оксида висмута свыше 13 % мол. ВіО_{1,5} шихта остается аморфной, т.к. едва заметны только самые рефлексы, обусловленные присутствием Te_2MoO_7 . сильные Экспериментальных доказательств присутствия В системе кристаллических фаз висмутсодержащих не получено. Дальнейшее нагревание шихты приводит к плавлению, по крайней мере, частичному, исследованных образцов.



Рис. 48. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}.$



Рис. 49. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}.$



Рис. 50. Формирование кристаллических фаз в системе $(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}.$

Проведенные опыты позволили установить нижнюю границу существования расплава для получения ВТМС, равной примерно 350 °С. Термическая обработка осадков при температуре 340 °С на воздухе способствовала исчезновению синего оттенка в окраске шихты, что свидетельствует в пользу высокой степени превращения атомов молибдена в высшее состояние окисления.

4.3.3. Оптические свойства ВТМС из осажденной шихты

Оптические свойства изучены на образцах стекол, полученных термической обработкой осажденной шихты на воздухе при 450 – 500 °C в течение 40 – 50 часов с последующими гомогенизирующим плавлением при 650 °C в течение 1 часа, формованием и отжигом. Регистрация спектров пропускания выполнена на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в интервале

длин волн от 400 до 1800 нм. Спектральная ширина щели составляла 1 нм, шаг сканирования был равен 1 нм. На рис. 51 приведены спектры поглощения ВТМС, полученных из осажденной шихты.



Рис. 51. Спектральная зависимость коэффициента поглощения BTMC, полученных из осажденной шихты: $1 - (TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$, $2 - (TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$, $3 - (TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$.

ВТМС обладают заметным светопоглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Поведение шихты при нагревании подобно таковому для осажденной шихты без соединений висмута. В ходе высушивания шихты и в начальный период ее термической обработки интенсивной синей окраски шихты усиливается, но В результате продолжительного нагревания на воздухе цвет шихты изменяется с темносеровато-желтый. Плавление синего на светло-желтый или шихты, осветленной длительным выдерживанием на воздухе при повышенной температуре, позволяет получить стекла с улучшенной оптической прозрачностью [277].

4.4. Лантансодержащие ТМС, полученные через осажденную шихту

4.4.1. Распределение макрокомпонентов при совместном осаждении соединений теллура, молибдена и лантана

Для исследования совместного осаждения соединений теллура(IV), молибдена(VI) и лантана(III) точные навески TeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и La₂O₃ растворяли в концентрированной соляной кислоте [282, 283, 284]. Относительное содержание теллура, молибдена и лантана в исходных растворах определялось погрешностью измерения масс навесок и не превышало 0.1 %.

К растворам при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляли 25 % водный раствор аммиака до достижения заданного значения pH. Выпавший осадок промывали несколькими порциями дистиллированной воды до начала пептизации, отделяли и высушивали при комнатной температуре.

Для определения элементного состава анализируемый образец осадка соляной растворяли В кислоте. ЭТИМ раствором пропитывали фильтровальную бумагу и высушивали ее на воздухе при комнатной температуре. Образцы сравнения готовили растворением точных навесок TeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и La₂O₃ в соляной кислоте. Содержание теллура, молибдена и лантана в пробах определяли из сопоставления относительных интенсивностей 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 не превышала 4 %. В табл. 32 представлена зависимость состава осадка из соединений теллура, молибдена и лантана от их относительного содержания в исходном солянокислом растворе и рН осаждения [284].

Состав исходного			Состав шихты,			
раствора, мол. доля			мол. доля			
TeO ₂	MoO ₃	$LaO_{1.5}$	TeO ₂	MoO ₃	$LaO_{1.5}$	
		pН	= 2			
0.72	0.18	0.10	0.74	0.18	0.08	
0.64	0.16	0.20	0.68	0.17	0.15	
0.58	0.29	0.13	0.60	0.29	0.11	
0.50	0.25	0.25	0.53	0.24	0.23	
0.42	0.42	0.16	0.45	0.38	0.17	
0.34	0.34	0.32	0.39	0.33	0.29	
0.29	0.58	0.13	0.30	0.57	0.13	
0.25	0.50	0.25	0.28	0.56	0.16	
pH = 3						
0.72	0.18	0.10	0.76	0.19	0.05	
0.64	0.16	0.20	0.69	0.18	0.13	
0.58	0.29	0.13	0.62	0.30	0.08	
0.50	0.25	0.25	0.52	0.26	0.22	
0.42	0.42	0.16	0.43	0.42	0.15	
0.34	0.34	0.32	0.33	0.29	0.38	
0.28	0.59	0.13	0.28	0.54	0.18	
0.25	0.50	0.25	0.25	0.50	0.25	
		pН	= 4			
0.72	0.18	0.10	0.71	0.17	0.12	
0.64	0.16	0.20	0.64	0.15	0.21	
0.58	0.29	0.13	0.57	0.26	0.17	
0.50	0.25	0.25	0.55	0.25	0.20	
0.42	0.42	0.16	0.44	0.34	0.22	
0.34	0.34	0.32	0.40	0.29	0.31	
0.29	0.58	0.13	0.32	0.48	0.20	
0.25	0.50	0.25	0.26	0.44	0.30	

Табл. 32. Содержание макрокомпонентов в осадках, полученных из исходных растворов заданного состава.

pH = 5								
0.72	0.18	0.10	0.71	0.16	0.13			
0.64	0.16	0.20	0.56	0.13	0.30			
0.58	0.29	0.13	0.56	0.23	0.21			
0.50	0.25	0.25	0.43	0.17	0.40			
0.42	0.42	0.16	0.42	0.29	0.19			
0.34	0.34	0.32	0.31	0.25	0.44			
0.28	0.59	0.13	0.31	0.46	0.23			
0.25	0.50	0.25	0.25	0.34	0.41			
	pH = 6							
0.72	0.18	0.10	0.73	0.12	0.15			
0.64	0.16	0.20	0.65	0.11	0.24			
0.58	0.29	0.13	0.64	0.20	0.16			
0.50	0.25	0.25	0.51	0.18	0.31			
0.42	0.42	0.16	0.49	0.28	0.23			
0.34	0.34	0.32	0.35	0.29	0.36			
0.28	0.59	0.13	0.35	0.46	0.19			
0.25	0.50	0.25	0.33	0.31	0.36			

В интервале рН от 2 до 3 наблюдается уменьшение относительного содержания лантана в осадке по сравнению с его содержанием в исходном растворе. Отличие состава осадка от состава исходного раствора тем значительнее, чем выше относительное содержание ионов лантана в исходном растворе. Это является следствием основного характера гидроксида лантана. При отсутствии в системе соединений теллура и молибдена ионы лантана в сильнокислой среде находятся в растворе. В системе, содержащей все три эти элемента, соединения лантана способны благодаря осаждаются только химическому взаимодействию ИХ С нерастворимыми гидроксидами теллура и молибдена или продуктами реакции между ними.

В сильнокислой среде при pH от 2 до 4 имеет место пропорциональное осаждение соединений теллура и молибдена из раствора, аналогичное тому при осаждении в двойной системе [<u>263</u>]. Вследствие

154

высокой кислотности среды соединения лантана осаждаются частично, и осадок обогащается соединениями теллура и молибдена. Выраженный основный характер ионов лантана не оказывает влияния на осаждение кислотных гидроксидов теллура и молибдена.

По мере снижения кислотности среды при pH от 4 до 6 создаются необходимые условия для перехода ионов лантана в осадок в результате кислотно-основного взаимодействия с осажденными прежде гидроксидами теллура и молибдена. При отсутствии в системе названных кислотных гидроксидов осаждения гидроксида лантана не происходит.

В этом же интервале pH имеет место существенное извлечение соединений молибдена в раствор, связанное с образованием изополианионов этого элемента [285]. В результате этого процесса осадок заметно обогащается соединениями теллура.

Существенное различие кислотно-основных свойств соединений теллура и молибдена и соединений лантана значительно сокращает область pH пропорционального осаждения компонентов. Для совместного перехода в осадок всех трех компонентов можно предложить pH = 4, причем сохранение соотношения трех элементов в осадке возможно при относительно невысоком содержании лантана в системе (до 25 % мол. LaO_{1.5} от общего содержания теллура, молибдена и лантана).

4.4.2. Эволюция фаз при термической обработке шихты для ЛТМС

Осадки, полученные при pH 4 и высушенные на воздухе при комнатной температуре, выдерживались на воздухе в течение 5 часов при температурах от 200 °C до 500 °C. На первом этапе нагревания при 200 °C осадок становился синим вследствие частичного восстановления Mo^{+6} до Mo^{+5} . Обратный переход атомов молибдена в высшее состояние окисления проходил при выдерживании осадков в потоке кислорода при 400 – 500 °C. Синий оттенок постепенно исчезал, и цвет осадков изменялся на желтоватый.

Рентгеновские дифрактограммы осадков (рис. 52-57) зарегистрированы на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu (излучение Cu K_{α} , $\lambda = 1.5406$ Å) в интервале углов 20 от 10 до 60 градусов со скоростью сканирования 2°/мин. Они содержат несколько характерных отражений, соответствующих отдельным соединениям, образующимся в системе при заданной температуре [286]. Отмечены наиболее интенсивные рефлексы, которые соответствуют тетрагональному TeO₂ (парателлурит, PDF ICDD 42–1365), сложным оксидам Te₂MoO₇ (PDF ICDD 30–1339) и La₂Te₆O₁₅ (PDF ICDD 43–0551). Кроме этих, в дифрактограмме представлены рефлексы, соответствующие четверному сложному оксиду La₂MoTe₆O₁₈, дифрактограмма которого подобна таковой для La₂WTe₆O₁₈.

При температурах ниже 300 °C осадки являются аморфными, кристаллические фазы в них отсутствуют. Образование твердых фаз происходит при более высоких температурах, и их природа зависит от соотношения макрокомпонентов в исходной смеси [286, 287].



Рис. 52. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.75}(MoO₃)_{0.19}(LaO_{1.5})_{0.06}.



Рис. 53. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.09}.



Рис. 54. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.71}(MoO₃)_{0.17}(LaO_{1.5})_{0.12}.



Рис. 55. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.61}(MoO₃)_{0.22}(LaO_{1.5})_{0.17}.



Рис. 56. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.64}(MoO₃)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}.



Рис. 57. Дифрактограмма образца (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.15}(LaO_{1.5})_{0.23}.

Осадки с малым содержанием La₂O₃ превращаются в смесь диоксида теллура И Te₂MoO₇ при продолжительном нагревании при 400 °С (рис. 52, 53). Пиков, связанных с какими-либо соединениями лантана, не наблюдается. Первоначально в смеси (TeO₂)_{0.75}(MoO₃)_{0.19}(LaO_{1.5})_{0.06} образуется кристаллический парателлурит TeO2, и далее это вещество реагирует аморфными молибденсодержащими с компонентами с образованием Те₂МоО₇ в дополнение к диоксиду теллура. Поскольку наиболее вероятным молибденсодержащим веществом является триоксид молибдена, который образуется при термическом разложении осажденной молибденовой кислоты [288], то можно считать, что процесс образования Те₂МоО₇ отвечает уравнению

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

Осадок состава (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.09} с соотношением числа атомов Те и Мо, близким к таковому для Te₂MoO₇, обладает низкой кристалличностью и состоит из Te₂MoO₇ как преобладающей фазы и небольшого количества TeO₂, что вызвано присутствием его небольшого избытка в осадке по сравнению с составом Te₂MoO₇. В дифрактограмме (рис. 53) представлены только наиболее интенсивные рефлексы, относящиеся к TeO₂.

С увеличением содержания LaO_{1.5} до 12 % мол. в смеси появляется четверной оксид La₂MoTe₆O₁₈. При нагревании осадка $(TeO_2)_{0.71}(MoO_3)_{0.17}(LaO_{1.5})_{0.12}$ до 400 – 500 °C формируются кристаллические фазы La₂MoTe₆O₁₈ и TeO₂ (рис. 54). Из сравнения составов смеси и соединения La₂MoTe₆O₁₈ можно заключить, что при получении этого вещества из исходной смеси оксиды теллура и молибдена находятся в избытке по отношению к оксиду лантана. Это объясняет факт присутствия единственного соединения лантана в этой смеси. Помимо этого, избыток TeO₂ превращается в парателлурит, тогда как оксид молибдена остается аморфным.

При другом соотношении компонентов, а именно, $(TeO_2)_{0.61}(MoO_3)_{0.22}(LaO_{1.5})_{0.17}$, фаза $La_2MoTe_6O_{18}$ оказывается единственным кристаллическим продуктом в системе. Она образуется при 400 °C (рис. 55), избыток TeO₂ не кристаллизуется.

Индивидуальность кристаллической фазы $La_2MoTe_6O_{18}$ подтверждена сравнением дифрактограмм двух соединений подобного состава, а именно, $La_2WTe_6O_{18}$ и $La_2MoTe_6O_{18}$. Первое из этих соединений получено по твердофазной реакции в смеси La_2O_3 , WO_3 и TeO_2 в соответствующих молярных количествах [289]. Кристаллическая структура $La_2WTe_6O_{18}$ выяснена методом рентгеновской дифракции [289], и эти результаты позволили рассчитать порошковую дифрактограмму этого соединения (рис. 58, в).

Синтез четверных сложных оксидов $La_2WTe_6O_{18}$ и $La_2MoTe_6O_{18}$ выполнен совместным нагреванием смеси $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ или $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 8H_2O$ в требуемых молярных отношениях при 600 °C. Порошковые дифрактограммы полученных соединений находятся в отличном согласии друг с другом (рис. 58, а и 58, б) и с расчетной дифрактораммой $La_2WTe_6O_{18}$, построенной по данным [289]. Такое согласие позволяет предположить, что $La_2WTe_6O_{18}$ и $La_2MoTe_6O_{18}$ изоструктурны.

Экспериментальная порошковая рентгенограмма La₂MoTe₆O₁₈ проиндицирована (табл. 33) в тригональной сингонии, характерной для La₂WTe₆O₁₈ (группа симметрии $P\overline{3}c1$, No. 165). Параметры элементарной ячейки сложного оксида La₂MoTe₆O₁₈ найдены равными a = 6.836 Å и c = 19.973 Å. Дифрактограмма полученной твердой фазы La₂MoTe₆O₁₈ была взята за основу для отнесения рефлексов в дифрактограммах образцов других осадков.

 $(TeO_2)_{0.64}(MoO_3)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}$ Аморфные осалки И $(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.15}(LaO_{1.5})_{0.23}$ с высоким содержанием LaO_{1.5} испытывают по крайне мере два твердофазных превращения. Первое из них имеет место при 400 °С и приводит к La₂Te₆O₁₅ как единственной кристаллической фазе (рис. 56, 57). образуется Это соединение как ИЗ смеси (TeO₂)_{0.64}(MoO₃)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}, содержащей некоторый избыток TeO₂, так и из $(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.15}(LaO_{1.5})_{0.23},$ характеризующейся смеси небольшим недостатком TeO₂ по отношению к составу образующегося La₂Te₆O₁₅. При дальнейшем нагревании до 500 °C это вещество реагирует полностью с находящимся в обеих смесях в избытке аморфным МоО₃ по уравнению $La_2Te_6O_{15} + MoO_3 \rightarrow La_2Te_6MoO_{18}$ (рис. 56, 57).



Рис. 58. Рентгеновские дифрактограммы: (а) экспериментальная для $La_2Te_6MoO_{18}$; (б) экспериментальная для $La_2Te_6WO_{18}$; (в) расчетная для $La_2Te_6WO_{18}$.

h	k	l	$d_{ m эксп}$, Å	$d_{ m pacч}$, 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

Табл. 33. Рентгеновская дифрактограмма La₂Te₆MoO₁₈.

При длительном нагревании при 500 °C смеси $(TeO_2)_{0.64}(MoO_3)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}$ и $(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.15}(LaO_{1.5})_{0.23}$ превращаются в конечном счете в смесь La₂MoTe₆O₁₈ как преобладающей фазы и TeO₂ как дополнительной фазы. Это можно объяснить неполным превращением диоксида теллура вначале в La₂Te₆O₁₅ и далее в La₂MoTe₆O₁₈. Образование TeO₂ не может быть связано с термическим разложением La₂MoTe₆O₁₈ при

500 °C, поскольку это соединение успешно получено в индивидуальном состоянии при 600 °C из смеси необходимого стехиометрического состава.

4.4.3. Термические и оптические свойства ЛТМС из осажденной шихты

Исследование термических свойств стекол выполнено регистрацией кривых ДСК и ТГ на приборе NETZSCH STA 409 PC LUXX при скорости нагревания 10 К / мин от 200 до 650 °C [282]. Кривые дифференциальнотермического анализа образцов стекол представлены на рис. 59 – 67. В табл. 34 обобщены температуры стеклования и температуры кристаллизации образцов.



Рис. 59. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.60}(MoO₃)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.09}.



Рис. 60. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.55}(MoO₃)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.20}.



Рис. 61. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.52}(MoO₃)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.21}.



Рис. 62. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.56}(MoO₃)_{0.33}(LaO_{1.5})_{0.11}.



Рис. 63. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.53}(MoO₃)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.20}.



Рис. 64. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.48}(MoO₃)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.27}.



Рис. 65. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.63}(MoO₃)_{0.26}(LaO_{1.5})_{0.11}.



Рис. 66. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.50}(MoO₃)_{0.20}(LaO_{1.5})_{0.30}.



Рис. 67. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.44}(MoO₃)_{0.18}(LaO_{1.5})_{0.38}.

Табл. 34. Термические характеристики ЛТМС, полученных из шихты, осажденной из водного раствора.

No	Состав стекла, мол. доля			Температура, °С		
J 1 <u>2</u>	TeO ₂	MoO ₃	LaO _{1.5}	стеклования	кристаллизации	
1	0.60	0.31	0.09	343	нет	
2	0.55	0.25	0.20	364	нет	
3	0.52	0.27	0.21	378	нет	
4	0.56	0.33	0.11	348	нет	
5	0.53	0.27	0.20	372	577	
6	0.48	0.25	0.27	383	563	
7	0.63	0.26	0.11	350	нет	
8	0.50	0.20	0.30	379	562	
9	0.44	0.18	0.38	396	480	

Экспериментальные результаты показывают, что стекла, содержащие менее 20 % мол. LaO_{1.5}, устойчивы к кристаллизации. Увеличение содержания оксида лантана в стекле повышает температуру стеклования.

Спектры поглощения ЛТМС в области от 450 до 2500 нм приведены на рис. 68. В табл. 35 приведены значения длин волн, отвечающие коротковолновым границам пропускания, отвечающим пропусканию 10 % излучения образцом толщиной 1 см.



Рис. 68. Спектры поглощения стекол системы TeO₂-MoO₃-La₂O₃.

Табл. 35. Коротковолновые границы пропускания ЛТМС из осажденной шихты.

Состав стекла	λ, нм
63TeO ₂ -30MoO ₃ -7LaO _{1.5}	1236
60TeO ₂ -28MoO ₃ -12LaO _{1.5}	1006
77TeO ₂ -20MoO ₃ -3LaO _{1.5}	820
77TeO ₂ -18MoO ₃ -5LaO _{1.5}	556
74TeO ₂ -18MoO ₃ -8LaO _{1.5}	518
73TeO ₂ -17MoO ₃ -10LaO _{1.5}	528

Фактором, определяющим положение коротковолновой границы, является содержание триоксида молибдена в стекле. Качественно

наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что с увеличением содержания триоксида молибдена в системе возрастает число атомов Мо⁺⁶, способных восстанавливаться до Мо⁺⁵, причем молярное соотношение Мо⁺⁵/Мо⁺⁶ остается примерно постоянным и соответствует парциальному давлению кислорода в окружающей атмосфере [282, 286, 287]. По мере роста содержания примеси Мо⁺⁵ увеличивается интенсивность полос поглощения излучения этими атомами, и это приводит в дальнейшем к смещению коротковолновой границы пропускания далее в область прозрачности стекла. Для стекол, содержащих МоО₃ на уровне 17-18 % мол., граница пропускания приходится на интервал длин волн 520 – 560 нм, такие стекла окрашены в оранжевый цвет и визуально прозрачны. При содержании МоО₃ на уровне 28 - 30 % мол. граница пропускания выходит за пределы 1000 нм, такие стекла окрашены в черный цвет.

Таким образом, осаждение из водного раствора решает задачу нанодисперсной получения шихты, применение которой позволяет интенсифицировать реакции при термической обработке шихты, снизить температуру продолжительность гомогенизирующей плавки. И Ограничением метода получения стекла через осажденную шихту является присутствие в осадках восстановителей, вызывающих превращение атомов Мо⁺⁶ в Мо⁺⁵, как следствие, снижение оптической прозрачности ТМС. Эта трудность преодолевается выдерживанием разогретой шихты на воздухе или которого определяется В кислороде, длительность диффузионными протекании гетерогенной реакции. затруднениями при Это делает необходимым поиск методов получения шихты из других веществ, окислительные свойства. Актуальной проявляющих является задача достоинства высокой дисперности осажденной шихты сохранить И одновременно обеспечить подавление процесса восстановления атомов Мо⁺⁶.

Глава 5. Получение ТМС через шихту из смеси кислот и солей

В исследованиях, изложенных в этой главе, изучалась возможность атомов Мо⁺⁶ применением окислителей, подавления восстановления находящихся в конденсированной фазе. В шихту вводили твердые окислители – ортотеллуровую кислоту, нитраты висмута и редкоземельных элементов. По оптической прозрачности полученных стекол в видимой и ближней инфракрасной областях спектра можно судить об эффективности предлагаемых мер для снижения содержания атомов Мо⁺⁵ в стеклах. Это позволит сопоставить действие окислителей, находящихся В конденсированной фазе, и газообразных окислителей (воздуха, кислорода), находящихся над стеклообразующим расплавом, возможности которых охарактеризованы в главе 4.

5.1. Методика получения стекол

Шихта для получения стекол содержала ортотеллуровую кислоту, тетрагидрат гептамолибдата аммония, кристаллогидраты нитратов висмута, лантана и празеодима.

Ортотеллуровая кислота получена действием 30 % раствора пероксида водорода квалификации ХЧ (ГОСТ 10929 - 76) на теллур при небольших нагревании присутствии количеств азотной В кислоты квалификации ХЧ (ГОСТ 4461 – 77) и постоянном перемешивании. Из полученного раствора ортотеллуровую кислоту выкристаллизовывали охлаждением и очищали от растворимых примесей перекристаллизацией из водного раствора.

В работе использован товарный тетрагидрат гептамолибдата аммония квалификации ЧДА (ГОСТ 3765 – 78) после его перекристаллизации из горячего раствора аммиака. Некоторое количество этого реактива получено

растворением триоксида молибдена квалификации ХЧ (ТУ 6–09–447–77) в горячем концентрированном растворе аммиака с последующим отделением раствора от непрореагировавшего вещества фильтрованием и дальнейшей кристаллизацией раствора.

Исходный пентагидрат нитрата висмута квалификации ЧДА (ГОСТ 4110 – 75) использовали без дополнительной очистки.

Гексагидраты нитратов лантана и празеодима получали действием раствора азотной кислоты на триоксид дилантана и ундекаоксид гексапразеодима с последующим выделением кристаллогидратов охлаждением их концентрированных растворов.

Соответствие состава применяемых соединений их формулам подтверждали сравнением масс оксидов теллура, молибдена, висмута, лантана и празеодима, полученных при термическом разложении точных навесок исходных соединений, с рассчитанными по химическим уравнениям. Разложение теллуровой кислоты, гексагидратов нитратов лантана и празеодима завершали при 600 °C, тетрагидрата гептамолибдата аммония – при 500 °C, пентагидрата нитрата висмута – при 750 °C. Масса остатка после прокаливания была равна расчетной в пределах погрешности измерения, что обеспечивало отсутствие систематической ошибки при приготовлении шихты из исходных соединений в дальнейшем.

Образцы стекол получали двумя путями. Первый из них [252, 290] состоял в непосредственном нагревании растертой в фарфоровой ступке смеси перечисленных веществ заданного состава при 200 – 300 °C на воздухе, последующей термической обработке шихты и ее плавления. Предварительное нагревание сопровождалось частичным плавлением смеси кристаллогидратов, способствовавшим гомогенизации шихты. На этом этапе шихта полностью высушивалась, основное количество воды и паров азотной кислоты испарялись. При высокотемпературной термообработке происходило окончательное разложение нитратов и аммонийных солей,

формирование кристаллических фаз бинарных и сложных оксидов, плавление смеси и гомогенизация стеклообразующего расплава.

Второй способ превращения смеси неорганических кислот и солей в стеклообразующий расплав включал растворение исходных соединений в воде [291, 292], обеспечившее гомогенизацию компонентов на стадии подготовки шихты. Приготавливали два раствора. Первый из них содержал ортотеллуровую кислоту и нитраты висмута и редкоземельных элементов. Признаков реакции между ними не наблюдалось. Второй раствор содержал гептамолибдат аммония. При смешивании этих растворов выпадал осадок возможных продуктов взаимодействия применяемых веществ. Далее к смеси этих растворов добавляли избыток раствора аммиака до появления его запаха. Это приводило к появлению дополнительного количества осадка вследствие осаждения соединений висмута и лантана. Приготовленная смесь выпаривалась досуха без предварительного отделения осадка и его промывки во избежание изменения соотношения макрокомпонентов и высушивалась при 200 – 300 °C на воздухе. Процесс сопровождался удалением избытка аммиака и частичным разложением солей аммония. Окончательное разложение солей аммония, основных нитратов элементов, формирование кристаллических оксидных фаз, их плавление и гомогенизация расплава проводилось при дальнейшей термической обработке перед гомогенизирующей плавкой.

Гомогенизирующее плавление шихты проводили при 700 – 750 °С в случае бинарных ТМС и ВТМС. Гомогенизация расплава шихты, содержащей соединения лантана, проводилась при 700 – 950 °С, причем с ростом содержания лантана в смеси применялись более высокие температуры. Продолжительность плавки составляла от 10 минут до 2 часов. Расплав выливали в разборные стальные формы. Охлаждение образцов проводили в режиме выключенной печи от 300 – 400 °С до комнатной температуры в течение 10 – 15 часов.

5.2. Получение и свойства бинарных ТМС из кислот и солей

5.2.1. Эволюция кристаллических фаз в смесях кислот и солей для получения бинарных ТМС

Для изучения фазового состава образцы заданного состава измельчали в ступке и выдерживали на воздухе при заданной температуре. После отбора части продукта его подвергали термической обработке при более высокой температуре. Дифрактограммы образцов регистрировали рентгеновским дифрактометром Shimadzu XRD 6000, выполняя сканирование в интервале углов от 10 до 60° со скоростью 2°/мин.

Дифрактограмма исходной смеси, содержащей H₆TeO₆ И $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O_{4}$ обработки термической ДО ee сводится К дифрактограммам отдельных компонентов (рис. 69 – 72), что указывает на отсутствие химического взаимодействия при растирании веществ. Признаки взаимодействия веществ имеют место при 200 °C, о чем свидетельствуют не наблюдавшиеся прежде рефлексы. Идентифицировать промежуточные продукты реакции, проявившиеся при этой температуре, не удалось. При дальнейшем нагревании до 300 °C в смеси формируется единственная кристаллическая фаза ромбического MoO₃ (PDF ICDD 05-0508), которая далее реагирует с аморфными соединениями теллура, образуя сложный оксид Te_2MoO_7 (PDF ICDD 30–1339). В конечной смеси он представлен совместно с тетрагональным TeO₂ (PDF ICDD 42–1365) или ромбическим MoO₃ (PDF ICDD 05-0508). Диоксид теллура как дополнительная фаза появляется в смесях, содержащих 20 % и 30 % мол. МоО₃, присутствие триоксида молибдена характерно для смесей, включающих 40 % И 50 % мол. МоО₃. Это полностью соответствует и фазовому составу той же смеси, полученной из осажденной шихты, и диаграмме плавкости двойной теллуритно-молибдатной системы.



Рис. 69. Дифрактограммы смеси теллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20}.



Рис. 70. Дифрактограммы смеси теллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30}.



Рис. 71. Дифрактограммы смеси теллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.60}(MoO₃)_{0.40}.



Рис. 72. Дифрактограммы смеси теллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.50}(MoO₃)_{0.50}.

5.2.2. Термические свойства бинарных ТМС из кислот и солей

На рис. 73 – 81 приведены ДТА кривые образцов ТМС, полученных из смеси H₆TeO₆ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O при нагревании со скоростью 10 K / мин. Из этих кривых установлены температуры стеклования, кристаллизации и плавления. Значения этих характеристик систематизированы в табл. 37.



Рис. 73. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.85}(MoO₃)_{0.15}, полученного из смеси H_6 TeO₆ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O.



Рис. 74. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.



Рис. 75. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.75}(MoO_3)_{0.25}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.



Рис. 76. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.



Рис. 77. ДТА кривые стекла $(TeO_2)_{0.65}(MoO_3)_{0.35}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$.



Рис. 78. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$.



Рис. 79. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.55}(MoO_3)_{0.45}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.



Рис. 80. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$, полученного из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$.



Рис. 81. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.45}(MoO₃)_{0.55}, полученного из смеси H₆TeO₆ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O.

Табл. 37. Термические свойства теллуритно-молибдатных стекол из смеси кислот и солей.

Состав	Температура	Температура	Температура	Показатель
(мол.)	стеклования,	кристаллизации,	плавления,	стабильности,
$TeO_2 : MoO_3$	T_g , °C	<i>T_c</i> , °C	T_m , °C	$T_c - T_g$, °C
85:15	317	437	535	120
80:20	318	449	535	131
75:25	318	466	535	148
70:30	318	468	536	150
65:35	315	448	536	133
60:40	312	444	521	132
55:45	310	444	521	134
50:50	308	446	521	138
45:55	306	434	520	128

Температуры стеклования бинарных ТМС, полученных из смеси H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, находятся в интервале 306 - 318 °C. Они близки к температурам стеклования образцов стекол того же состава, полученных сплавлением бинарных оксидов.

5.2.3. Оптические свойства бинарных ТМС из кислот и солей

На рис. 82 представлены спектры поглощения двойных ТМС, полученных из H_6TeO_6 и (NH_4) $_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Стекла, содержащие не более 40 % мол. MoO_3 , обнаруживают высокую оптическую прозрачность в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. При увеличении содержания триоксида молибдена в них свыше 40 % мол. MoO_3 наблюдается заметное возрастание интенсивности линий, вызванных присутствием Mo^{+5} в стеклах, и смещение коротковолнового края пропускания в длинноволновую область.



Рис. 82. Спектры поглощения бигарных ТМС, полученных из H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: $1 - (TeO_2)_{0.85}(MoO_3)_{0.15}$, $2 - (TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$, $3 - (TeO_2)_{0.75}(MoO_3)_{0.25}$, $4 - (TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$, $5 - (TeO_2)_{0.65}(MoO_3)_{0.35}$, $6 - (TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$, $7 - (TeO_2)_{0.55}(MoO_3)_{0.45}$, $8 - (TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$, $9 - (TeO_2)_{0.45}(MoO_3)_{0.55}$.
Снижение прозрачности ТМС с увеличением содержания триоксида молибдена в них наблюдается как в случае применения шихты из бинарных оксидов, так и в предлагаемом методе, использующем шихту из смеси неорганических кислот и солей. Значительное возрастание поглощения в этой серии стекол характерно для образцов, содержащих 50 % мол. МоО₃ и более.

Оптическая прозрачность ТМС, полученных из смеси из H_6TeO_6 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, превосходит таковую для стекол того же состава, полученных из бинарных оксидов. Это означает, что содержание примеси Mo^{+5} в стекле удалось снизить. Окислителями Mo^{+5} в этом процессе являются атомы Te^{+6} в составе теллуровой кислоты и оксидов теллура – промежуточных продуктов разложения H_6TeO_6 . Традиционная шихта, содержащая диоксид теллура, не содержит атомов Te^{+6} , способных окислять Mo^{+5} .

5.3. Свойства ВТМС из кислот и солей

5.3.1. Эволюция фаз в смесях кислот и солей, приводящих к ВТМС

На рис. 83 - 88 приведены дифрактограммы смесей H₆TeO₆, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, являющихся шихтой для получения BTMC. Смеси заданного состава выдерживались при указанной температуре на воздухе в течение 4 часов.

При растирании компонентов исходной смеси в ходе приготовления шихты происходит взаимодействие между $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и Bi(NO₃)₃ · 5H₂O. В исследованной области составов кристаллический гептамолибдат аммония не обнаруживается, но фазу Bi(NO₃)₃ · 5H₂O в шихте удается наблюдать (рис. 85, 88) при повышенном содержании этого компонента. При достижении 350 – 400 °C в системе проявляется фаза MoO₃, которая сохраняется до момента плавления шихты в смеси с наибольшим содержанием гептамолибдата аммония.

Кристаллическая Н₆TeO₆ испытывает химические превращения в интервале 100 – 300 °C. Промежуточные продукты ее термического распада являются аморфными и не регистрируются в дифрактограмме, но при достижении 450 °C они образуют сложные оксиды Te₂MoO₇ (рис. 83, 84) или $Bi_2Te_2O_8$ (PDF ICDD 86-0737, рис. 85), которые остаются в смеси до ее плавления. Первое соединение, Те₂МоО₇, легкоплавко по сравнению с бинарными оксидами теллура и молибдена, и это способствует снижению температуры гомогенизирующей плавки шихты. Другой сложный оксид ранее Bi₂Te₂O₈ был охарактеризован как вещество, обладающее окислительными свойствами за счет атомов Te⁺⁶. Это позволяет рассчитывать на то, что его присутствие в шихте способно будет подавить восстановление атомов Мо⁺⁶ в ходе получения стекла.



Рис. 83. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу $(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$.



Рис. 84. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.58}(MoO₃)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}.



Рис. 85. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.54}(MoO₃)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}.



Рис. 86. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.42}(MoO₃)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}.



Рис. 87. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.38}(MoO₃)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}.



Рис. 88. Дифрактограммы смеси кислот и солей, соответствующей стеклу (TeO₂)_{0.60}(MoO₃)_{0.15}(BiO_{1.5})_{0.25}.

Интересным свойством системы $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.15}(BiO_{1.5})_{0.25}$ с высоким содержанием TeO_2 и малым содержанием MoO_3 является отсутствие в ней кристаллических фаз к моменту ее плавления (рис. 88).

Оксид висмута в составе шихты из неорганических кислот и солей не образует кристаллических тройных сложных оксидов с триоксидом молибдена и четверных сложных оксидов с TeO₂ и MoO₃ одновременно, о чем свидетельствует отсутствие в дифрактограммах характерных для этих рефлексов и возможность отнесения наблюдаемых рефлексов к известным бинарным и тройным оксидам.

5.3.2. Термические свойства ВТМС

Из ДТА кривых ВТМС (рис. 89 – 93), зарегистрированных при нагревании образцов со скоростью 10 К / мин, были определены температуры

стеклования. По мере повышения содержания оксида висмута в системе температуры стеклования образцов, полученных из смеси H_6 TeO₆, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, увеличиваются примерно на 1 °C с ростом содержания $BiO_{1.5}$ на 1 % мол. (табл. 38). Эта закономерность хорошо согласуется качественно и количественно с результатами испытаний BTMC, полученных из осажденной шихты.

Висмутсодержащие ТМС, полученные из кислот и солей, устойчивы к кристаллизации, о чем свидетельствует отсутствие отчетливых экзотермических сигналов в кривых ДТА.



Рис. 89. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}.



Рис. 90. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.58}(MoO₃)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}.



Рис. 91. ДТА кривая стекла $(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$.



Рис. 92. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.42}(MoO₃)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}.



Рис. 93. ДТА кривая стекла (TeO₂)_{0.38}(MoO₃)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}.

Состав	Температура стеклования, <i>T</i> _g
(TeO ₂) _{0.62} (MoO ₃) _{0.31} (BiO _{1.5}) _{0.07}	322
$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$	327
$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$	334
$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}$	326
$(TeO_2)_{0.38}(MoO_3)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}$	330

Табл. 38. Температуры стеклования ВТМС из кислот и солей

Таким образом, тип шихты не оказывает заметного влияния на температуру стеклования образцов, которая определяется главным образом их макросоставом.

5.3.3. Оптические свойства ВТМС из кислот и солей

На рис. 94 представлены спектры поглощения ВТМС, полученных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. В отличие от стекол, полученных из бинарных оксидов или из осажденной шихты, ход кривой поглощения не зависит от состава стекла. Полосы поглощения, вызванные присутствием атомов Mo^{+5} , отличаются низкой интенсивностью. Коротковолновая граница пропускания находится в области 530 - 540 нм. Такой коротковолновой границей пропускания могут характеризоваться ВТМС с низким содержанием атомов Mo^{+5} , и это значение можно принять за характерное свойство стекла, не отягощенного этой примесью.

Подавление восстановления атомов Mo^{+6} наступает в результате протекания нескольких химических реакций. При температурах ниже 100 °C начинается разложение Bi(NO₃)₃ · 5H₂O с образованием паров HNO₃, которое выше ~150 °C дополняется окислительным действием NO₂ и кислорода – продуктов термического разложения азотной кислоты и основных нитратов висмута.



Рис. 94. Спектры поглощения BTMC, полученных из H_6TeO_6 , (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и Bi(NO₃)₃ · 5H₂O: 1 – (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}, 2 – (TeO₂)_{0.42}(MoO₃)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}, 3 – (TeO₂)_{0.58}(MoO₃)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}, 4 – (TeO₂)_{0.54}(MoO₃)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}, 5 – (TeO₂)_{0.38}(MoO₃)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}.

После удаления азотсодержащих соединений из конденсированной фазы наступает момент проявления окислительных свойств компонентами твердой шихты, включая оксиды теллура и сложный оксид Bi₂Te₂O₈, содержащие атомы Te⁺⁶. Их окислительное действие проявляется в твердой шихте до начала ее плавления. В стеклообразующем расплаве эти разлагаются, НО расплав некоторое время соединения оказывается пересыщенным кислородом. Bce насыщенным или ЭТО позволяет предохранить атомы Мо⁺⁶ от восстановления на всех этапах нагревания и плавления шихты.

Степень и скорость насыщения расплава кислородом, генерируемым химической реакцией, может существенно превосходить таковые, достигаемые барботированием газообразного кислорода в стеклообразующий расплав, в том числе при повышенном давлении. Технически для достижения равного воздействия на стеклообразующий расплав удобнее применять новый тип шихты, чем использовать сложное оборудование для подачи кислорода под давлением. Однако продолжительность действия химически генерированного кислорода невелика, и этот эффект будет заметен при непродолжительной гомогенизации, пока избыток кислорода не улетучится из расплава.

Таким образом, постоянное присутствие окислителей на всех этапах термической обработки шихты и ее гомогенизирующего плавления обеспечивает глубокое подавление процесса восстановления атомов Мо⁺⁶ до Мо⁺⁵ и позволяет получить стекла с низкими оптическими потерями в видимой области спектра. Этот эффект оказывается глубоким и интенсивным, что позволяет получить стекла с улучшенной прозрачностью в коротковолновой части области пропускания при варьировании содержания МоО₃ в стекле в широких пределах.

5.4. Свойства ЛТМС из кислот и солей

5.4.1. Эволюция фаз в смесях кислот и солей, приводящих к ЛТМС

На рис. 95 – 98 приведены дифрактограммы порошков, полученных термической обработкой на воздухе в течение 4 часов осадков, полученных действием избытка аммиака на смесь водных растворов H_6 TeO₆, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в области составов, отвечающей преобладанию диоксида теллура.



Рис. 95. Дифрактограммы смеси H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, соответствующей стеклу $(TeO_2)_{0.72}(MoO_3)_{0.18}(LaO_{1.5})_{0.10}$.



Рис. 96. Дифрактограммы смеси H_6 TeO₆, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, соответствующей стеклу $(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$.



Рис. 97. Дифрактограммы смеси H_6 TeO₆, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, соответствующей стеклу $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.25}$.



Рис. 98. Дифрактограммы смеси H_6 TeO₆, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, соответствующей стеклу $(TeO_2)_{0.64}(MoO_3)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}$.

При нагревании первоначально выпавших осадков до 400 °C они остаются аморфными. Два пика, представленные в этих дифрактограммах, происходят от алюминия, материала использованной кюветы. Образование кристаллических фаз имеет место при нагревании до 500 °C. Природа образующихся соединений зависит от состава исходной шихты.

Шихта $(TeO_2)_{0.72}(MoO_3)_{0.18}(LaO_{1.5})_{0.10}$ с относительно низким содержанием оксида лантана при нагревании ведет себя подобно шихте без соединений лантана (рис. 95). В ней образуется сложный оксид Te₂MoO₇, и избыточное по отношению К нему количество теллура выкристаллизовывается в виде TeO₂. Лантансодержащих кристаллических фаз в этой смеси не выявлено.

Для трех других исследованных составов наблюдается образование четверного оксида $La_2Te_6MoO_{18}$, который был получен и идентифицирован ранее. В смеси (TeO₂)_{0.58}(MoO₃)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13} он является преобладающим продуктом, поскольку состав этой смеси среди всех представленных наиболее близок к составу этого четверного оксида (рис. 96).

Если исходная смесь обогащена соединениями теллура, то вместе с этой фазой в смеси присутствует TeO₂, как это имеет место для состава $(TeO_2)_{0.64}(MoO_3)_{0.16}(LaO_{1.5})_{0.20}$ (рис. 98). Для смесей с высоким содержанием лантана и теллура, например, $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.25}$, характерно присутствие сложного оксида La₂Te₆O₁₅ (рис. 97).

Таким образом, к моменту плавления шихта из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ превращается в смесь, содержащую главным образом сложные оксиды. Это свидетельствует о реакционной способности ее компонентов и протекании химических процессов на стадии термической обработки шихты. Во всех исследованных системах отсутствует тугоплавкий оксид лантана, что способствует снижению температуры и продолжительности гомогенизирующей плавки шихты для синтеза ЛТМС.

5.4.2. Термические свойства ЛТМС из кислот и солей

В табл. 39 приведены значения температур стеклования и кристаллизации ЛТМС, полученных из кислот и солей [251]. Эти результаты получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях нагревания образцов со скоростью 10 К / мин.

Табл. 39. Температуры стеклования $T_{\rm g}$ и кристаллизации T_c стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

				Показатель
N⁰	Состав стекла	T _g , °C	T_c , °C	стабильности
				$T_c - T_g$, °C
1	$(TeO_2)_{0.76}(MoO_3)_{0.19}(LaO_{1.5})_{0.05}$	345	500	155
2	$(TeO_2)_{0.72}(MoO_3)_{0.18}(LaO_{1.5})_{0.10}$	365	545	180
3	$(TeO_2)_{0.68}(MoO_3)_{0.17}(LaO_{1.5})_{0.15}$	387	574	187
4	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07}$	350	не крист.	_
5	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$	377	569	192
6	$(TeO_2)_{0.46}(MoO_3)_{0.46}(LaO_{1.5})_{0.08}$	347	602	255
7	$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(LaO_{1.5})_{0.16}$	384	536	152
8	$(TeO_2)_{0.31}(MoO_3)_{0.62}(LaO_{1.5})_{0.07}$	334	423	89
9	$(TeO_2)_{0.29}(MoO_3)_{0.58}(LaO_{1.5})_{0.13}$	360	534	174
10	$(TeO_2)_{0.27}(MoO_3)_{0.54}(LaO_{1.5})_{0.19}$	387	526	139

Для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ характерно повышение температуры стеклования с увеличением содержания оксида лантана в стекле. Количественно эта зависимость может быть охарактеризована значением 4 - 5 °C на 1 % мол. LaO_{1.5}.

5.4.3. Оптические свойства ЛТМС из кислот и солей

В табл. 40 приведены значения коротковолновых границ пропускания ЛТМС, полученных из кислот и солей [252]. Эта граница определена по уровню пропускания 10 % излучения образцом толщиной 1 см.

Содержание компонента, % мол.			λ. нм
TeO ₂	MoO_3	LaO _{1.5}	7
58	29	13	534
38	38	24	518
54	27	19	520
76	19	5	534

Табл. 40. Коротковолновые границы пропускания ЛТМС.

Стекла, существенно отличающиеся друг от друга по составу, характеризуются примерно одинаковыми коротковолновыми границами пропускания на уровне 520 – 530 нм. Эти образцы окрашены в оранжевый цвет и прозрачны в видимой области спектра. По сравнению с образцами стекол того же состава, полученными из бинарных оксидов элементов или осажденной шихты, эти стекла, полученные из неорганических кислот и солей, обладают лучшей прозрачностью в коротковолновой части области пропускания.

Закономерности изменения оптического пропускания ЛТМС и ВТМС одинаковыми. В стеклах этих систем решающим фактором, обеспечивающим прозрачность, является природа исходных компонентов шихты. Применение в составе шихты H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ или $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ позволяет получить стекла с улучшенной оптической прозрачностью при высоком содержании триоксида молибдена в системе. Положение коротковолнового края пропускания на уровне 530 нм можно считать собственным свойством ТМС, свободных от влияния примеси Mo^{+5} .

5.5. Поглощение излучения примесями переходных элементов

Низкое содержание в стекле примеси атомов Mo⁺⁵, которого удается достичь применением шихты из неорганических кислот и солей, создало возможность использовать этот тип шихты для исследования поглощения излучения примесями переходных элементов. В стекле, полученном из такой шихты, в наименьшей степени проявляются полосы поглощения Mo⁺⁵, которые накладываются на полосы других переходных элементов. Это затрудняет их наблюдение и оценку их вклада в поглощение оптического излучения.

Исследование проводились на стеклах состава (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20}, содержащих заданное количество примесей никеля [293], кобальта [294], меди [295] или хрома [296]. Методика исследования описана в работах [297, 298].

Исходная шихта для синтеза стекол была приготовлена смешением навесок ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 и тетрагидрата гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (ГОСТ 3765–78) в заданном соотношении. Дозирование примеси переходного элемента проводили добавлением точного объема разбавленных растворов нитратов никеля, кобальта, меди или раствора дихромата аммония с последующим нагреванием смеси до 90 °C. В результате все компоненты шихты переходили в раствор. Этим достигалось их однородное распределение по объему и тем самым происходила гомогенизация шихты на стадии ее приготовления.

Далее раствор выпаривали при нагревании на воздухе до образования воздушно-сухой массы, которую измельчали и подвергали термической обработке на воздухе при 450 – 500 °C для удаления летучих продуктов разложения. Растертую смесь плавили при 800 °C в течение 10 мин. Стекло формовали в стальной форме при 310 °C, выдерживали в ней в течение 1 часа и далее охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Полученные образцы стекла разрезали на пластины толщиной от 0.7 до 2.5 мм, параллельные грани которых полировали.

Спектры пропускания стекол регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV–3600 в интервале длин волн от 450 до 2800 нм. По результатам фотометрирования образцов различной толщины, но одинакового состава, строили зависимость поглощения излучения от длины оптического пути в образце, которая согласно основному закону светопоглощения должна быть линейной. Из тангенса угла наклона этой прямой находили удельный коэффициент поглощения излучения стеклом заданного состава.

Экспериментально определены положения максимумов полос поглощения и рассчитаны значения удельных коэффициентов поглощения примесей нескольких переходных элементов в ТМС. В табл. 41 приведены значения положения максимумов полос поглощения этих элементов и интенсивности полос в спектрах стекол (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20}. Рассчитаны значения концентраций этих примесей, вызывающие оптические потери на уровне 100 дБ / км.

Табл. 41. Удельные интенсивности поглощения в максимумах полос поглощения некоторых переходных элементов.

Примесь	Положение максимума, нм	Удельная интенсивность в максимуме, дБ / (км · ppm)	Концентрация, % масс., вызывающая оптические потери 100 дБ / км
Ni ⁺²	1320	890	$1 \cdot 10^{-5}$
Co^{+2}	1380	800	$1.3\cdot10^{-5}$
Cu^{+2}	830	4700	$2\cdot 10^{-6}$
Cr^{+3}	660	8240	$1.2\cdot 10^{-6}$

Таким образом, исследования, проведенные на образцах стекол, приготовленных из смеси неорганических кислот и солей, показали, что этот вид шихты обеспечивает получение однородных образцов с премлемым содержанием примесей переходных элементов.

Глава 6. Получение ТМС из сложных оксидов

В этой главе 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 в шихту компонентов, содержащих атомы Te⁺⁶, проводили с расчетом на то, что это обеспечит присутствие окислителей в конденсированной фазе и будет способствовать окислению атомов Mo⁺⁵ в высшее состояние окисления.

Пригодность и перспективность применения сложных оксидов элементов как исходных компонентов шихты проверяли 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.

6.1. Получение стекол из сложных оксидов

Получение стекол из сложных оксидов основано на совместном плавлении их смеси, аналогично традиционному плавлению смеси бинарных оксидов.

Границы области составов шихты и стекол, достижимых исходя из заданных сложных оксидов, можно найти построением на диаграмме состояния трехкомпонентой системы [299]. Для этого на боковых сторонах треугольника откладывают точки, соответствующие применяемым сложным оксидам. Соединяя точки, отвечающие выбранным исходным соединениям, прямой линией, получаем замкнутую фигуру (второй треугольник). Если точка, характеризующая состав стекла, оказывается внутри этой фигуры, то из выбранных сложных оксидов можно получить стекло заданного состава. Например, стекло состава $(TeO_2)_{0.38}(MoO_3)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}$ можно получить, используя в качестве исходных веществ Te_2MoO_7 , Bi_2TeO_6 и $Bi_2Mo_3O_{12}$. Но если вместо последнего выбрать Bi_2MoO_6 , то заданный состав стекла недостижим (рис. 99), так как точка выходит за пределы внутреннего треугольника.

В том случае, если заданному составу стекла отвечает точка вне малого (внутреннего) треугольника, то для синтеза стекла такого состава наряду со сложными оксидами необходимо использовать двойные оксиды или вещества, разлагающиеся с их образованием.

Расчет масс компонентов, необходимых для получения заданного количества стекла, проводится по уравнению химической реакции. Стехиометрические коэффициенты в нем находятся из решения системы линейных уравнений, связывающих их. Уравнивают атомы только тех элементов, оксиды которых являются титульными макрокомпонентами стекла. Для рассмотренного выше примера расчет имеет вид:

 $aBi_{2}TeO_{6} + bBi_{2}Mo_{3}O_{12} + cTe_{2}MoO_{7} \rightarrow (TeO_{2})_{0.38}(MoO_{3})_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24} + \dots$

Стехиометрические коэффициенты должны удовлетворять следующим равенствам, отражающим баланс атомов висмута, молибдена и теллура соответственно:

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

 $3b + c = 0.38,$
 $a + 2c = 0.38.$

Система уравнений имеет решение в области положительных чисел, если фигуративная точка, отвечающая составу стекла, находится в области достижимых составов. В нашем примере

$$a = 0.0486, b = 0.0714, c = 0.1657.$$

Задавая массу стекла, например, 12 г, можно рассчитать массы исходных веществ, основываясь на понятии химической переменной:

$$Dc = \frac{m}{0.0486 \times 642} \bigg|_{Bi_2 TeO_6} = \frac{m}{0.0714 \times 898} \bigg|_{Bi_2 Mo_3 O_{12}} =$$

$$= \frac{m}{0.1657 \times 463} \Big|_{\text{Te}_2\text{MoO}_7} = \frac{12 c}{171.44} \Big|_{(\text{TeO}_2)_{0.38}(\text{MoO}_3)_{0.38}(\text{BiO}_{1.5})_{0.24}}$$

$$m$$
 (Bi₂TeO₆) = 2.181 г,
 m (Bi₂Mo₃O₁₂) = 4.490 г,
 m (Te₂MoO₇) = 5.372 г.

В знаменателях выражений для химической переменной использованы молярные массы указанных формульных единиц. Рассчитанные массы веществ используют для приготовления шихты.

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

Вначале смесь исходных веществ гомогенизировалась И высушивалась на воздухе при 200 – 300 °C. Далее при нагревании до 400 - 1000 °C в зависимости ОТ природы целевого соединения формировалась фаза сложного оксида. Процесс синтеза сопровождается выделением значительных количеств летучих веществ (паров воды, аммиака, азотной кислоты и продуктов ее разложения, кислорода).

Идентификацию кристаллических фаз выполняли сравнением рентгеновских дифрактограмм синтезированных образцов с данными базы ICDD. Регистрацию дифрактограмм выполняли на рентгеновском порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD–6000 в интервале углов 20 от 10 до 60 градусов со скоростью 2°/мин.



Рис. 99. Построение области достижимых составов

Полученные индивидуальные кристаллические фазы использовали для приготовления шихты. Навески сложных оксидов рассчитанной массы помещали в фарфоровый или платиновый тигель и переносили в муфельную печь, разогретую до требуемой температуры. Стеклообразующий расплав перемешивали вращением и покачиванием тигля и выдерживали в той же печи ДЛЯ достижения однородности. Продолжительность гомогенизирующего плавления шихты варьировалась от нескольких минут заданной Тигель ДО одного часа при температуре печи. co стеклообразующими расплавами, стойкими к кристаллизации, извлекали из печи, охлаждали на воздухе в течение нескольких секунд и выливали в разборную форму из легированной стали, разогретую до температуры, на 10 – 30 °С превышающей температуру стеклования образцов. Отжиг стекол проводится в режиме выключенной печи.

Перед испытанием оптических и магнитооптических свойств образцы подвергались шлифовке и полировке для формирования параллельных граней.

201

6.2. Термические свойства стекол, полученных из тройных оксидов

Исследованию подвергались ВТМС и ПТМС нескольких составов. Регистрация кривых дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии выполнена на ДТА-анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX в условиях нагревания образцов от 25 до 750 °C со скоростью 10 °C в минуту.

ПТМС получены плавлением смеси двух сложных оксидов, так что стекла этой тройной системы можно рассматривать как квазибинарные.

Первым компонентом является Te_2MoO_7 . Применение ЭТОГО качестве соединения В компонента шихты позволяет получать стеклообразующие расплавы при относительно низких температурах, что способствует сохранению атомов молибдена в высшем состоянии окисления. Состав Те₂МоО₇ находится в середине области стеклообразования двойной системы $TeO_2 - MoO_3$, что позволяет применять это соединение как основной макрокомпонент, в котором будут растворяться другие компоненты шихты. Вторым компонентом были сложные оксиды празеодима.

Ортотеллурат празеодима Pr_2TeO_6 (гексаоксид теллура-дипразеодима) является устойчивым соединением класса сложных оксидов. Это соединение образуется при высокой температуре (900 °C и выше) из оксидов празеодима и диоксида теллура в атмосфере кислорода. Введение этого соединения в шихту для синтеза TMC обеспечивает присутствие в системе атомов теллура в высшем состоянии окисления. Обладая окислительными свойствами за счет Te^{+6} , ортотеллурат празеодима противодействует процессу восстановления части атомов молибдена в системе до оксидных производных Mo^{+5} . Применение Pr_2TeO_6 в качестве компонентов шихты призвано обеспечить получение стекол более высокого оптического качества.

Гексаоксид молибдена-дипразеодима Pr_2MoO_6 и молибдат празеодима $Pr_2Mo_3O_{12}$ (додекаоксид тримолибдена-дипразеодима) являются

источниками оксидов молибдена и празеодима в стеклах. Их применение позволяет варьировать содержание макрокомпонентов в стеклах. Молибдат празеодима менее тугоплавок, так что его использование благоприятствует снижению температуры синтеза стеклообразующего расплава.

Приготовление шихты из Te₂MoO₇ и одного из трех приведенных выше сложных оксидов празеодима позволяет свести исследование тройной системы к изучению нескольких бинарных систем (рис. 100).

В табл. 42 обобщены результаты измерения температур стеклования и кристаллизации образцов стекол системы TeO₂ – MoO₃ – Pr₂O₃, и на рис. 101 – 107 представлены кривые ДТА этих образцов. Все они относятся к квазибинарным системам и получены совместным плавлением двух соединений класса сложных оксидов.



Рис. 100. Положения фигуративных точек в бинарной и квазибинарной тройной системах.

Исходные		Температура, °С	
соединения		стекл.	крист.
	$(TeO_2)_{0.517}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.150}$	386	нет
Pr ₂ MoO ₆ и Te ₂ MoO ₇	$(TeO_2)_{0.467}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.200}$	412	567
	$(TeO_2)_{0.417}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.250}$	435	573
	$(TeO_2)_{0.417}(MoO_3)_{0.433}(PrO_{1.5})_{0.150}$	398	544
Pr ₂ Mo ₃ O ₁₂ и Te ₂ MoO ₇	$(TeO_2)_{0.333}(MoO_3)_{0.467}(PrO_{1.5})_{0.200}$	419	533
	$(TeO_2)_{0.250}(MoO_3)_{0.500}(PrO_{1.5})_{0.250}$	444	524
Pr ₂ TeO ₆ и Te ₂ MoO ₇	$(TeO_2)_{0.567}(MoO_3)_{0.233}(PrO_{1.5})_{0.200}$	410	533

Табл. 42. Температуры стеклования и кристаллизации образцов ПТМС.

Введение в теллуритно-молибдатную систему оксида празеодима увеличивает температуру стеклования примерно на 5 °С при увеличении содержания PrO_{1.5} на 1 % (мол.) и уменьшает температуру кристаллизации. Такое поведение ПТМС затрудняет получение стеклообразных образцов с высоким содержанием оксида празеодима [251].



Рис. 101 Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.517}(MoO₃)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.150}.



Рис. 102. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.467}(MoO₃)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.200}.



Рис. 103. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.417}(MoO₃)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.250}.



Рис. 104. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.417}(MoO₃)_{0.433}(PrO_{1.5})_{0.150}.



Рис. 105. Кривая ДТА стекла $(TeO_2)_{0.333}(MoO_3)_{0.467}(PrO_{1.5})_{0.200}$.



Рис. 106. Кривая ДТА стекла (TeO₂)_{0.250}(MoO₃)_{0.500}(PrO_{1.5})_{0.250}.



Рис. 107. Кривая ДТА стекла $(TeO_2)_{0.567}(MoO_3)_{0.233}(PrO_{1.5})_{0.200}$.

В табл. 43 приведены значения температур стеклования образцов ВТМС равного состава, полученных из различных исходных веществ. Температуры стеклования образцов, полученных из сложных оксидов, практически равны температурам стеклования систем, полученных из бинарных оксидов [251].

	Температура	
Исходные соединения	стеклования	
	$T_{\rm g}$, °C	
$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$		
Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$, Te_2MoO_7	324	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Te ₂ MoO ₇	323	
Bi ₂ TeO ₆ , Bi ₂ MoO ₆ , Te ₂ MoO ₇	323	
$Bi_6Te_2O_{15}$, Bi_2MoO_6 , Te_2MoO_7	323	
TeO_2 , MoO_3 , Bi_2O_3	322	
(TeO ₂) _{0.58} (MoO ₃) _{0.29} (BiO _{1.5}) _{0.13}		
Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$, Te_2MoO_7	328	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Te ₂ MoO ₇	326	
Bi ₂ TeO ₆ , Bi ₂ MoO ₆ , Te ₂ MoO ₇	328	
$Bi_6Te_2O_{15}$, Bi_2MoO_6 , Te_2MoO_7	325	
TeO ₂ , MoO ₃ , Bi ₂ O ₃	325	
(TeO ₂) _{0.54} (MoO ₃) _{0.27} (BiO _{1.5}) _{0.19}		
Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$, Te_2MoO_7	334	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Te ₂ MoO ₇	331	
Bi ₂ TeO ₆ , Bi ₂ MoO ₆ , Te ₂ MoO ₇	333	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ MoO ₆ , Te ₂ MoO ₇	333	
TeO ₂ , MoO ₃ , Bi ₂ O ₃	330	
$(TeO_2)_{0,42}(MoO_3)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}$		
Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$, Te_2MoO_7	324	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Te ₂ MoO ₇	322	
(TeO ₂) _{0.38} (MoO ₃) _{0.38} (BiO _{1.5}) _{0.24}		
Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$, Te_2MoO_7	331	
Bi ₆ Te ₂ O ₁₅ , Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Te ₂ MoO ₇	330	

Табл. 43. Температуры стеклования образцов ВТМС.

6.3. Оптические свойства стекол, полученных из тройных оксидов

Получение бинарных ТМС включало плавление компонентов шихты в открытых фарфоровых тиглях. Стеклообразующие расплавы двойной системы TeO₂ – MoO₃ готовили из Te₂MoO₇ и рассчитанного количества ортотеллуровой кислоты или тетрагидрата гептамолибдата аммония. Мелко растертую смесь компонентов выдерживали при 400 °C в течение 2 часов для отделения летучих продуктов термического разложения и далее плавили при 650 – 700 °C. Продолжительность гомогенизирующего плавления составляла 30 минут.

Шихту, содержащую Te₂MoO₇ и сложные оксиды празеодима, расплавляли в фарфоровом тигле при температуре 950 – 1000 °C и выдерживали для гомогенизации в течение 1 часа. Такое длительное выдерживание расплава при повышенной температуре приводило к получению образцов стекол темно-зеленого цвета [253]. При плавлении шихты при температуре печи 800 – 850 °C в течение 5 – 10 минут получали стекла светло-зеленого цвета.

В спектрах поглощения ПТМС (рис. 108 – 113) наблюдаются характерные для празеодима полосы поглощения с максимумами на длинах волн 590 нм и 1019 нм, которые проявляются как в стеклах, так и в водных растворах солей празеодима. Помимо этих полос поглощения, для ионов празеодима характерны полосы с максимумами при 444 нм, 469 нм и 482 нм. Эти полосы можно наблюдать, например, в растворах солей, поскольку они находятся в области, выходящей за коротковолновую границу пропускания ТМС (табл. 44).

Для некоторых образцов в табл. 44 приводятся значения длины волны, отвечающей коротковолновому краю пропускания. Они относятся к уровню пропускания 10 % излучения образцом толщиной 1 см.



Рис. 108. Спектр поглощения стекла (TeO₂)_{0.517}(MoO₃)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.150}, квазибинарная система Te₂MoO₇ – Pr₂MoO₆, гомогенизация 1 час при 950 – 1000 °C.



Рис. 109. Спектр поглощения стекла (TeO₂)_{0.467}(MoO₃)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.200}, квазибинарная система Te₂MoO₇ – Pr₂MoO₆, гомогенизация 1 час при 950 – 1000 °C.



Рис. 110. Спектр поглощения стекла $(TeO_2)_{0.417}(MoO_3)_{0.433}(PrO_{1.5})_{0.150}$, квазибинарная система $Te_2MoO_7 - Pr_2Mo_3O_{12}$, гомогенизация 10 минут при 950 – 1000 °C.



Рис. 111. Спектр поглощения стекла (TeO₂)_{0.333}(MoO₃)_{0.467}(PrO_{1.5})_{0.200}, квазибинарная система Te₂MoO₇ – Pr₂Mo₃O₁₂, гомогенизация 10 минут при 950 – 1000 °C.



Рис. 112. Спектр поглощения стекла (TeO₂)_{0.333}(MoO₃)_{0.467}(PrO_{1.5})_{0.200}, квазибинарная система Te₂MoO₇ – Pr₂MoO₆, гомогенизация 10 минут при 800 – 850 °C.



Рис. 113. Спектр поглощения стекла $(TeO_2)_{0.250}(MoO_3)_{0.500}(PrO_{1.5})_{0.250}$, квазибинарная система $Te_2MoO_7 - Pr_2Mo_3O_{12}$, гомогенизация 10 минут при 800 - 850 °C.

	Состав образца			Коротко-
		Температура	Время	волновая
N⁰			синтеза,	граница
		cuntesa, C	МИН	пропускания,
				HM
1	$(TeO_2)_{0.517}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.150}$	950-1000 °C	60	960
2	$(TeO_2)_{0.467}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.200}$	950-1000 °C	60	990
3	$(TeO_2)_{0.417}(MoO_3)_{0.333}(PrO_{1.5})_{0.250}$	800-850 °C	10	510
4	$(TeO_2)_{0.417}(MoO_3)_{0.433}(PrO_{1.5})_{0.150}$	950-1000 °C	10	666
5	$(TeO_2)_{0.333}(MoO_3)_{0.467}(PrO_{1.5})_{0.200}$	950-1000 °C	10	758
6	$(TeO_2)_{0.250}(MoO_3)_{0.500}(PrO_{1.5})_{0.250}$	800-850 °C	10	580

Табл. 44. Коротковолновые границы пропускания ПТМС.

В табл. 45 и 46 систематизированы значения коротковолновых границ пропускания ВТМС и ЛТМС, определенные по уровню пропускания 10 % излучения образцом толщиной 1 см.

Для ЛТМС и ВТМС, полученных из сложных оксидов, коротковолновая граница пропускания находится при меньших длинах волн, чем для стекол того же состава из бинарных оксидов. Это означает, что применение в составе шихты сложных оксидов улучшает оптическую прозрачность ТМС.

Использование сложных оксидов как исходных компонентов шихты позволяет снизить температуру и продолжительность гомогенизирующего плавления и избежать восстановления молибдена (VI) до низших состояний окисления, ответственных за светопоглощение в видимой и ближней ИК областях спектра.

Mo	Состар	Граница	Исходные
J1⊡	COCTAB	пропускания, нм	соединения
1	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$	550	BITO BIMOO
2	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$	536	$D_1^{-1}CO_6, D_1^{-1}NO_3O_{12}, T_2, M_2O_1$
3	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$	529	10211007
4	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$	539	$\mathbf{P} = \mathbf{T}_{\mathbf{a}} \mathbf{O} + \mathbf{P} = \mathbf{M}_{\mathbf{a}} \mathbf{O}$
5	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$	537	$DI_6 I C_2 O_{15}, DI_2 I V I O_3 O_{12}, T_2 M_0 O_1$
6	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$	529	10211007
7	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$	540	
8	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$	534	$\begin{array}{c} \mathbf{D}_{12} \mathbf{I} \mathbf{e} \mathbf{O}_6, \ \mathbf{D}_{12} \mathbf{I} \mathbf{v} \mathbf{I} \mathbf{O} \mathbf{O}_6, \\ \mathbf{T}_{\mathbf{a}} \mathbf{M}_{\mathbf{a}} \mathbf{O} \end{array}$
9	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$	529	1 e ₂ 10007
10	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(BiO_{1.5})_{0.07}$	542	
11	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(BiO_{1.5})_{0.13}$	533	$DI_6 I e_2 O_{15}, DI_2 WI0 O_6,$
12	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(BiO_{1.5})_{0.19}$	531	1007
13	$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}$	535	Bi_2TeO_6 , $Bi_2Mo_3O_{12}$,
14	$(TeO_2)_{0.38}(MoO_3)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}$	528	Te_2MoO_7
15	$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(BiO_{1.5})_{0.16}$	535	$Bi_6Te_2O_{15}$, $Bi_2Mo_3O_{12}$,
16	$(TeO_2)_{0.38}(MoO_3)_{0.38}(BiO_{1.5})_{0.24}$	527	Te ₂ MoO ₇

Табл. 45. Коротковолновая граница пропускания ВТМС из сложных оксидов.

Табл. 46. Коротковолновая граница пропускания ЛТМС из сложных оксидов.

Мо	Состар	Граница	Исходные
JIO	Состав	пропускания, нм	соединения
1	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07}$	627	
2	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$	548	$La_2Te_4O_{11}$,
3	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.19}$	518	$La_2Mo_3O_{12}, Te_2MoO_7$
4	$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(LaO_{1.5})_{0.16}$	703	
5	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07}$	622	
6	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$	545	$La_2Te_4O_{11}$, $La_2Mo_2O_9$,
7	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.19}$	515	Te_2MoO_7
8	$(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.25}$	506	
9	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07}$	689	
10	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$	542	$La_2 IeO_6, La_2 IVIO_2 O_9,$
11	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.19}$	517	$1e_2MOO_7$
12	$(TeO_2)_{0.62}(MoO_3)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07}$	725	
13	$(TeO_2)_{0.58}(MoO_3)_{0.29}(LaO_{1.5})_{0.13}$	528	
14	$(TeO_2)_{0.54}(MoO_3)_{0.27}(LaO_{1.5})_{0.19}$	517	$La_2 IeO_6, La_2 WIO_3 O_{12},$
15	$(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.25}(LaO_{1.5})_{0.25}$	498	
16	$(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.42}(LaO_{1.5})_{0.16}$	768	

6.4. Исследование магнитооптических свойств ПТМС

Выбор празеодимсодержащих соединений в качестве макрокомпонентов стекла основан на том, что соединения этого элемента, в частности, его оксид, обладают высоким удельным вращением плоскости поляризации света в магнитном поле. Это свойство ионов празеодима замечено в нескольких стеклообразующих системах [300]. Высокое удельное вращение плоскости поляризации электромагнитного излучения в магнитном поле достигается за счет введения в стекло больших количеств оксида празеодима. Это вещество, как и оксиды других редкоземельных элементов, обладает достаточно высокой растворимостью в теллуритных расплавах.

На рис. 114 приведена схема установки для измерения угла вращения плоскости поляризации. Источником света является гелий-неоновый лазер $(\lambda = 633 \text{ нм})$, генерирующий в непрерывном режиме. Излучение лазера пропускается через поляризатор для обеспечения линейной поляризации. Затем поляризованный свет проходит через прерыватель светового пучка и образец, помещенный в соленоид, в котором создается продольное Электрическое обеспечивается магнитное поле. питание соленоида источником Б5-71. Далее луч лазера попадает на анализатор для измерения постоянной Верде. Анализатор представляет собой призму Глана. Затем луч поступает на фотоприемник, сигнал с которого поступает на синхронный детектор SR-810. Угол поворота анализатора относительно первоначального его положения, соответствующий минимальной интенсивности светового потока, использован для расчета постоянной Верде.

Методика измерения угла вращения плоскости поляризации заключается в следующем.

1. Образец ТМС помещается внутрь соленоида и закреплялся в нем так, чтобы параллельные плоскости расположились перпендикулярно магнитным силовым линиям.



Рис. 114. Оптическая схема установки для исследования магнитооптического эффекта: 1 – гелий-неоновый лазер, 2 – поляризатор, 3 – прерыватель светового пучка, 4 – соленоид с образцом, 5 – анализатор, 6 – фотоприемник.

2. Путем скрещивания поляризаторов 2 и 5 находится рабочая точка, соответствующая минимальной интенсивности лазерного пучка, проходящего через образец в отсутствие магнитного поля (электрическое питание соленоида выключено).

3. Включается электрическое питание соленоида и устанавливается постоянный ток силой I = 5 А. Таким образом в соленоиде создается однородное магнитное поле напряженностью H = 540 Эрстед. Измеряется угол изменения положения плоскости поляризации. Затем полярность тока, подаваемого на соленоид, переключается на противоположную. Это приводит к обращению направления магнитного поля. Снова регистрируется угол изменения положения плоскости поляризации α -. Измеренные значения α + и α - усредняются.

4. По формуле $\varphi = \beta l H$ вычисляется постоянная Верде β в образцах. Здесь φ – угол поворота плоскости поляризации, l – длина образца, H – напряженность магнитного поля.

В табл. 47 приведены значения постоянной Верде для ПТМС. Положительные значения постоянной Верде соответствуют вращению плоскости поляризации против часовой стрелки при наблюдении от источника излучения на фотоприемник, отрицательные значения – вращению по часовой стрелке при наблюдении в том же направлении. Знаки постоянной Верде и магнитной восприимчивости среды одинаковы.

	Садатионна		Постоянная
Система	РгО _{1.5} , мол. доля	Цвет	Верде,
			мин/Э.см
$Te_2MoO_7 - Pr_2TeO_6$	0.20	зеленый	-0.070
	0.15	темно-зеленый	+0.086
$Te_2MoO_7 - Pr_2MoO_6$	0.20	темно-зеленый	+0.166
	0.25	зеленый	+0.060
	0.15	темно-зеленый	+0.222
	0.20	темно-зеленый	+0.340
$1e_2NIOO_7 - PT_2NIO_3O_{12}$	0.25	зеленый	+0.290
	0.25	темно-зеленый	+0.380

Табл. 47. Значения постоянной Верде ПТМС.

Лучший результат был достигнут на стекле квазибинарной системы $Te_2MoO_7 - Pr_2Mo_3O_{12}$, содержащем 25 % $PrO_{1.5}$. Удельное вращение плоскости поляризации в магнитном поле составило 0.380 мин / Э · см на длине волны 633 нм. Значения постоянной Верде у стекол разного состава стекла приведены на рис. 115. Наблюдаемое влияние состава на величину постоянной Верде характеризуется следующими тенденциями.

1. Диоксид теллура обладает относительно большим отрицательным значением магнитной восприимчивости, в то время как триоксид молибдена характеризуется относительно значением малым магнитной восприимчивости. Выраженные диамагнитные свойства диоксида теллура объясняются наличием неподеленной электронной пары на валентном уровне атома теллура (степень окисления теллура на две единицы меньше высшей для этого элемента). Относительно большие размеры этой орбитали (теллур является элементом пятого периода периодической системы химических элементов) обусловливают большую поляризуемость атома теллура и значение показателя преломления диоксида высокое теллура. Атом молибдена находится в высшем состоянии окисления и не обладает неподеленными электронными парами.


Рис. 115. Зависимость постоянной Верде от макросостава стекла.

2. В тройной системе положительный знак постоянной Верде объясняется появлением в системе парамагнетика – ионов празеодима, обладающих неспаренными электронами на 4*f*-подуровне. По мере увеличения содержания ионов празеодима в стекле диамагнитный вклад диоксида теллура преодолевается, так что магнитная восприимчивость стекла в результате становится положительной. Повышение положительного значения магнитной восприимчивости с увеличением содержания ионов празеодима в стекле позволяет надеяться, что ТМС с высоким содержанием ионов празеодима станут материалом для изготовления компактных магнитооптических фильтров.

3. Высокие положительные значения магнитной восприимчивости наблюдаются в стеклах темно-серого и темно-зеленого цветов. Темная окраска стекол обусловлена содержанием в них атомов молибдена Мо⁺⁵. Атомы молибдена в этом состоянии окисления образуются в результате внутримолекулярного восстановления триоксида молибдена. Поскольку

217

атомы Mo⁺⁵ обладают неспаренным электроном на внешнем уровне, то это вносит дополнительный положительный вклад в магнитную восприимчивость стекол.

При изготовлении магнитооптических вентилей для лазерных установок большое значение должно уделяться прозрачности стекла. Прохождение через стекло мощного излучения будет сопровождаться разогреванием стекла и может привести к разрушению активного элемента. Излучение малой интенсивности будет практически полностью поглощаться. Поэтому, несмотря на важность дополнительного вклада атомов молибдена Mo⁺⁵ в магнитную восприимчивость стекол, им в конечном счете придется пожертвовать.

Из смеси $Pr_2Mo_3O_{12}$ и Te_2MoO_7 , подвергнутой длительной термической обработке на воздухе и расплавленной при температуре 800 - 850 °C, получен образец стекла состава $(TeO_2)_{0.250}(MoO_3)_{0.500}(PrO_{1.5})_{0.250}$. Он характеризуется высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра и значением постоянной Верде, равным 0.29 мин / см · Э на длине волны 633 нм. Это превосходит величину 0.239 мин / см · Э на той же длине волны для стекла $(Tb_2O_3)_{0.215}(GeO_2)_{0.262}(B_2O_3)_{0.28}(SiO_2)_{0.065}(Al_2O_3)_{0.178}$ [301] с близким содержанием редкоземельного элемента, равного 25.7 % (мол.) в пересчете на $TbO_{1.5}$ и аналогичные этой формульные единицы оксидов бора и алюминия.

Высокое вращение удельное плоскости поляризации электромагнитного излучения ПТМС свидетельствует об их пригодности для изготовления компактных магнитооптических фильтров. Поворот плоскости поляризации на требуемый угол 45° может быть достигнут на образце ПТМС несколько сантиметров, помещенном В магнитное ллиной В поле напряженностью В несколько тысяч эрстед. Современный уровень технологий позволяет ИЗГОТОВИТЬ постоянные магниты, обладающие напряженностью магнитного поля до 10 – 15 кЭ.

Глава 7. Исследование влияния Mo⁺⁵ на оптические свойства ТМС

7.1. Роль окислительно-восстановительных процессов в получении ТМС, прозрачных в видимой и ближней ИК областях спектра

Получение ТМС, прозрачных в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций, среди которых ключевое место занимает процесс восстановления части атомов Mo⁺⁶ в промежуточные состояния окисления. Это превращение является источником появления атомов Mo⁺⁵, вызывающих сильное поглощение электромагнитного излучения оптического диапазона. При отсутствии в системе других восстановителей их роль выполняют атомы кислорода из сетки стекла, и процесс восстановления можно отразить схемой

$$4Mo^{+6} + 2O^{-2} \rightarrow 4Mo^{+5} + O_2.$$

Этот процесс позволяет объяснить факт восстановления атомов Mo⁺⁶ в случае применения традиционной шихты из диоксида теллура и триоксида молибдена. Выделяющийся кислород покидает конденсированную фазу и способствует смещению равновесия в сторону восстановления триоксида молибдена. Обратимость этой реакции означает, что получение стекла в среде кислорода или воздуха благоприятствует снижению концентрации атомов Mo⁺⁵ в расплаве и достижению лучшей оптической прозрачности стекол, тогда как применение инертной атмосферы (например, азота или аргона) снижает оптическое пропускание получаемых стекол.

Обратимость процесса восстановления триоксида молибдена определяет возможность воздействия на систему других веществ, которые вводятся в систему в составе шихты или присутствуют в виде газообразного окружения. Природа протекающих процессов определяется типом применяемой шихты и методикой гомогенизирующего плавления [302].

Шихта первого типа, полученная осаждением ИЗ солянокислых водных растворов соединений теллура(IV), молибдена(VI) и других элементов действием аммиака, содержит в своем составе некоторое количество ионов аммония И хлорид-ионов, которые оказались неудаленными при промывке осадка до начала пептизации. Их присутствие в осадках подтверждается образованием летучих продуктов при высушивании осадков в сушильном шкафу при температурах до 200 – 250 °C. Эти продукты содержат в своем составе воду, хлороводород и аммиак и образуют при охлаждении водный раствор, из которого кристаллизуется хлорид аммония.

Хлороводород и в большей степени аммиак являются восстановителями, способными конкурировать с оксидным кислородом воды и сетки стекла. Процесс восстановления с их участием отражается уравнениями реакций, продукты которых удаляются в газовую фазу:

$$2Mo^{+6} + 2Cl^{-1} \rightarrow 2Mo^{+5} + Cl_2,$$

 $6Mo^{+6} + 2N^{-3} \rightarrow 6Mo^{+5} + N_2.$

Эти процессы, протекающие в осажденной шихте, обусловливают образование дополнительных количеств атомов Mo^{+5} по отношению к процессам восстановления атомов Mo^{+6} атомами O^{-2} , возможными для всех типов шихты.

Исходная окраска высушенной при комнатной температуре шихты по интенсивности и оттенку подобна окраске коммерческих образцов триоксида молибдена с низким содержанием переходных элементов, полученных термическим разложением очищенного гептамолибдата аммония. Интенсивность синей окраски осадков, высушенных на воздухе при повышенной температуре (60 – 200 °C), значительно превосходит окраску тех же осадков, высушенных выдерживанием на воздухе при комнатной температуре или окраску поступающего в продажу триоксида молибдена, используемого для приготовления традиционной шихты.

Появление окраски у образцов триоксида молибдена и у высушенной осажденной шихты связано с частичным восстановлением атомов молибдена ионами аммония, которые являются составной частью промышленного синтетического предшественника триоксида молибдена или остаются в осажденной смеси твердых кислотных гидроксидов теллура и молибдена в небольшом количестве после промывки осадка.

Плавка осажденной шихты в режимах, характерных для получения стекол из бинарных оксидов, приводит к образованию стекол темно-синего или черного цветов, обладающих высоким поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Получение прозрачных стекол из такой шихты требует длительного выдерживания шихты или расплава в атмосфере воздуха или кислорода для превращения большей части атомов Mo⁺⁵ в высшее состояние окисления. Этот процесс можно наблюдать и контролировать визуально. В ходе термической обработки на воздухе шихта изменяет окраску из серо-голубой (для образцов с относительно невысоким содержанием триоксида молибдена) или грязно-синей (для образцов с высоким содержанием триоксида молибдена) до серо-желтой или оранжевожелтой.

Изменение окраски осажденной шихты в ходе ее термической обработки обусловлено превращением в высшее состояние окисления той части атомов молибдена, которая при высушивании осадков восстановилась до производных ${\rm Mo^{+5}}$. Окислению атомов молибдена способствует как высокодисперсный характер осажденной шихты (кинетический фактор), так и тенденция формирования кристаллической структуры смешанного оксида ${\rm Te_2MoO_7}$, содержащего атомы ${\rm Mo^{+6}}$ (структурный или термодинамический фактор). Изменение окраски при термической обработке протекает быстрее и полнее в образцах с меньшим содержанием триоксида молибдена, в которых присутствует ${\rm TeO_2}$ в дополнение к ${\rm Te_2MoO_7}$. Если в образце присутствует триоксид молибдена в виде самостоятельной фазы, то осветление образца занимает длительное время.

221

Характеризуемое обстоятельство полезно с материаловедческой стороны. Окисление исходной высушенной шихты до начала ее плавления позволяет снизить содержание Мо⁺⁵ в образцах до начала плавления шихты. При гомогенизирующего температуре плавления, превышающей температуру термической обработки, равновесие экзотермической реакции окисления производных молибдена в промежуточных степенях окисления смещается в сторону их сохранения в системе. Кроме того, прекращает действовать структурный фактор, поскольку кристаллическая решетка разрушается. Все это снижает полноту окисления Мо⁺⁵ в расплаве и затрудняет получение расплавов с низким содержанием этой примеси. Расплав, образующий стекло оранжевого цвета с незаметным визуально синим или черным оттенком, приобретает интенсивную коричневую окраску взамен сине-черной по истечении 10 – 40 часов.

Таким образом, образование сложного оксида Te₂MoO₇ в исследуемой системе является полезным событием, способствующим получению расплавов для получения TMC с малым содержанием красящих примесей. Этот факт является предпосылкой к замене части бинарных оксидов в составе исходной шихты на это вещество, что знаменует собой появление другого нового типа шихты – смеси сложных оксидов, содержащей Te₂MoO₇ в своем составе.

Шихта второго типа, представляющая собой смесь ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитратов элементов, содержит в своем составе окислители, способные эффективно подавлять восстановление триоксида молибдена.

В смеси ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, из которой получаются бинарные стекла, при достижении температуры около 100 °C начинаются процессы термического разложения этих веществ, сопровождающиеся отщеплением воды, аммиака и кислорода с образованием в конечном счете сложного оксида Te₂MoO₇. Присутствующие в твердой фазе соединения теллура(VI) превращаются в названное производное

222

теллура(IV), которое далее расплавляется. Выраженное окислительное действие атомов теллура(VI) подавляет восстановление атомов молибдена и вызывает окисление ионов аммония, представленные в исходной шихте в составе гептамолибдата аммония. Основное количество аммиака, освобождающееся при разложении гептамолибдата аммония, выделяется при умеренно повышенных температурах, при которых превращение $Te^{+6} \rightarrow Te^{+4}$ еще не наступает. Это означает, что окислению атомами Te^{+6} подвергается значительно меньшее количество ионов аммония, чем то их количество, которое находилось в составе исходной шихты в виде гептамолибдата аммония.

При получении стекол смесь ортотеллуровой кислоты И гептамолибдата аммония обрабатывали азотной кислотой. Помимо цели дополнительной гомогенизации, эта процедура была направлена на введение в систему еще одного окислителя, действующего при температурах до 100 – 150 °С. Это приводило образованию К нитрата аммония И восстановлению атомов Mo^{+6} . При более препятствовало высокой температуре избыток азотной кислоты испарялся или разлагался по схеме

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$
,

создавая вокруг шихты окислительную атмосферу кислорода и диоксида азота. Нитрат аммония разлагался при 200 – 250 °C, не оставляя твердых продуктов, по двум реакциям:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O,$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow HNO_3 + NH_3.$$

Окислительные свойства нитрата аммония и летучих продуктов его разложения (азотной кислоты и оксонитрида азота) также дополняли окислительное действие производных теллура(VI).

Для получения трехкомпонентных ТМС, содержащих оксиды висмута и редкоземельных элементов, в шихту вводили кристаллогидраты нитратов этих элементов. Это обеспечило появление в системе достаточного для связывания ионов аммония количества нитрат-ионов, причем ионы висмута и редкоземельных элементов образовывали соответствующие молибдаты. Гомогенизация смеси достигалась добавлением воды или смешиванием водных растворов, один из которых содержал ортотеллуровую кислоту и нитрат элемента, и второй – гептамолибдат аммония. Для достижения полноты осаждения компонентов к смеси растворов добавляли избыток аммиака до появления его запаха. При выпаривании полученной смеси получался нитрат аммония, который выполнял роль окислителя на начальных этапах термической обработки шихты.

Совместным результатом описанных химических процессов стало получение стекол с высокой оптической прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, исходя из шихты, составленной из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов висмута и редкоземельных элементов.

Шихта **третьего типа**, приготовленная из сложных оксидов элементов, включает в том числе производные Te^{+6} . К ним относятся теллураты висмута, празеодима и лантана M_2TeO_6 , сложные оксиды $Bi_2Te^{+4}Te^{+6}O_8$ и $Bi_6Te_2O_{15}$. Эти соединения, содержащие Te^{+6} , обладают более высокой термической устойчивостью по сравнению с триоксидом теллура. Их превращения, сопровождающиеся выделением кислорода, происходят при температурах, которые обычно используются при гомогенизации расплава. Так, Bi_2TeO_6 разлагается при 780 °C на Bi_2TeO_5 и кислород, $Bi_2Te_2O_8$ инконгруэнтно плавится при 720 °C, сложный оксид $Bi_6Te_2O_{15}$ выдерживает нагревание до 815 - 830 °C.

Недавние исследования показали, что сложный оксид La_2TeO_6 остается неизменным на воздухе до 950 °C, но при температуре 1137 °C [303] переходит в La_2O_3 по реакции [303, 304]

$$La_2TeO_6$$
 (TB) $\rightarrow La_2O_3$ (TB) + TeO₂ (Газ) + $\frac{1}{2}O_2$ (Газ).

224

По аналогичной реакции протекает разложение теллурата празеодима [305]. Температурная зависимость давления пара диоксида теллура, образующегося по этим реакциям, приведена в табл. 48.

Вещество	Уравнение	Температурный интервал, °С	Источник
La ₂ TeO ₆	$\lg \frac{P(TeO_2)}{\Pi a} \pm 0.03 = 18.47 - \frac{27127 K}{T}$	1147 – 1247	[303]
La ₂ TeO ₆	$\ln \frac{P(TeO_2)}{\kappa \Pi a} \pm 0.02 = 39.316 - \frac{53818K}{T}$	720 - 885	[304]
Pr ₂ TeO ₆	$\lg \frac{P(TeO_2)}{\Pi a} \pm 0.04 = 19.12 - \frac{27132 K}{T}$	1127 - 1207	[305]

Табл. 48. Зависимость давления паров TeO₂ над La₂TeO₆ и Pr₂TeO₆.

Высокая термическая устойчивость теллуратов лантана и празеодима в кристаллическом состоянии обеспечивает сохранение этой химической формы до момента плавления шихты, пока сохраняется кристаллическая решетка этих соединений. Причиной такой устойчивости является образование этими соединениями кристаллической решетки, подобной флюориту CaF₂, в котором атомы висмута, лантана, празеодима и теллура занимают позиции атомов кальция, а атомы кислорода – позиции атомов фтора. Смеси бинарных оксидов висмута и редкоземельных элементов с газообразный диоксидом теллура поглощают кислород, образуя перечисленные фазы. В условиях гомогенизирующего плавления шихты кристаллические решетки разрушаются, что приводит к потере устойчивости соединений теллура(VI).

Рассматриваемые сложные оксиды быстро разлагаются В стеклообразующем расплаве, насыщая его кислородом, обеспечивая появление окислителя первоначально в расплаве и далее в окружающей атмосфере. Процесс образования диоксида теллура практически завершается в течение нескольких минут, так что получаемое охлаждением расплава стекло содержит только следовые количества триоксида теллура. Это образцов подтверждено экспериментом ПО растворению стекол В

концентрированной соляной кислоте в замкнутой системе. Единственными окислителями, способными превратить хлорид-ионы в простое вещество хлор в этой системе, являются производные Te⁺⁶. Выделяющийся йодида хлор улавливался раствором калия. И освобождающийся йод был оттитрован стандартным раствором тиосульфата натрия. Количество выделяющегося хлора в нескольких исследованных образцах соответствует содержанию Те⁺⁶ в стеклах в количествах менее 0.1 % мол. от общего количества оксидов теллура. Сказанное означает, что полученное стекло является именно теллуритным, несмотря на то, что было получено плавлением теллуратов.

Таким образом, общим результатом окислительного действия компонентов шихты для получения ТМС является их высокая прозрачность в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, что подтверждает перспективность таких типов шихты по сравнению с традиционной.

7.2. Причины снижения оптической прозрачности стекол, содержащих триоксид молибдена

Изучение оптической прозрачности стекол, содержащих триоксид молибдена, параллельно проводилось другми исследователями. Это позволяет сравнить полученные результаты и проверить их надежность.

В полученных ТМС наблюдается общая тенденция уменьшения оптической прозрачности по мере возрастания содержания триоксида молибдена в системе при фиксированных условиях получения стекол, причем полосы поглощения обычно сливаются с коротковолновым краем пропускания стекла. В результате этого коротковолновый край пропускания смещается в область больших длин волн. Это явление замечено для многокомпонентных ТМС с другими компонентами [306, 307] (рис. 116, 117). Кроме этого, появление в стекле триоксида молибдена даже в минимальных количествах скачкообразно изменяет ход кривой поглощения и положение коротковолновой границы. В работах [308, 309, 310] эффект влияния содержания триоксида молибдена в стекле на оптическую прозрачность менее выражен. Это следует из возможности наблюдать узкую полосу поглощения эрбия с максимумом при 522 нм, соответствующую переходу ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H_{11/2}$, и даже полосу при 489 нм (переход ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$) [309]. Этот положительный результат в работах авторами недооценен авторами, и факторы, благоприятствовавшие его достижению, не отмечаются.

Было замечено, что небольшие изменения методики получения стекла, которые подробно не освещаются в цитируемых работах, существенно влияют на свойства получаемых образцов. К числу факторов, влияющих на свойства стекол, авторы [21] относят количество расплава, размеры стекла, наличие или отсутствие перемешивания расплава, условия термической обработки и закалки. Среди этих факторов отдельно не выделены присутствие газообразного окислителя, термическая обработка шихты в нем, что могло стать причиной улучшения оптической прозрачности стекол. Роль окислителей в процессе получения ТМС с улучшенной оптической прозрачностью в нашей работе раскрывается впервые.



Рис. 116. Спектр поглощения стекол системы (85-x)TeO₂ – 10ZnO – 5Na₂O – *x*MoO₃ с переменным содержанием триоксида молибдена [306].



Рис. 117. Спектры поглощения стекол систем $90\text{TeO}_2 - 10\text{P}_2\text{O}_5$ (a), $80\text{TeO}_2 - 20\text{P}_2\text{O}_5$ (б) и $90\text{TeO}_2 - 10\text{BaO}$ (в) с добавкой MoO_3 (% мол.) [307].

Снижение оптической прозрачности стекол по мере увеличения содержания в них триоксида молибдена, характерно и для стекол других систем, не содержащих диоксида теллура.

Так, для систем $Na_2SO_4 - B_2O_3 - P_2O_5 - MoO_3$ [311], Bi₂O₃ - MoO₃ - B₂O₃ [312], PbO - Sb₂O₃ - As₂O₃ : MoO₃ [313] и ZnO - As₂O₃ - Sb₂O₃ : MoO₃ [314] с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле снижается его прозрачность в коротковолновой части области пропускания, а само появление триоксида молибдена в системе скачкообразно смещает коротковолновую границу пропускания в область больших длин волн [311].

Авторам работ [311, 313, 314, 315] удалось зарегистрировать отдельные полосы поглощения, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания триоксида молибдена в системе. Эти полосы могут наблюдаться и в ТМС, в том числе в виде комбинаций и сочетаний, приводя к появлению спектра поглощения, зарегистрированного в ТМС в виде широкой совокупной полосы [306, 307], из которой до настоящего времени отдельные составляющие полосы не выделены.

В работах [311, 313, 314] приведены спектры ЭПР полученных стекол. Положение и форма сигнала соответствуют присутствию в стеклах

атомов Mo^{+5} , причем интенсивность сигнала ЭПР, как и интенсивность отмеченной примесной полосы поглощения, увеличивается с возрастанием содержания триоксида молибдена в образцах. Это позволяет считать, что атомы Mo^{+5} ответственны за поглощение стеклами излучения оптического диапазона. Такая связь между оптическим поглощением и содержанием в стеклах атомов Mo^{+5} установлена в цитируемых работах для стекол, не содержащих диоксида теллура.

Согласно [311], одной из стадий процесса образования атомов Mo^{+5} является присоединение электрона к атому Mo^{+6} , причем источником электрона является атом O^{-2} , образующий в конечном счете молекулу O_2 . Такой процесс восстановления нужно считать неизбежным, поскольку оба участника – атомы Mo^{+6} и O^{-2} – являются составной частью сетки стекла и ближайшими соседями в ней. Этим механизмом можно объяснить и процессы восстановления атомов Mo^{+6} и в ТМС, поскольку присутствие диоксида теллура не может воспрепятствовать протеканию этой окислительно-восстановительной реакции.

Положение о влиянии низших состояний окисления молибдена на снижение оптической прозрачности стекол подтверждается исследованием образцов присутствии восстановителей. стекол, полученных В Согласно [316], В процессе выдерживания стекла состава (TeO₂)_{0.23}(SeO₂)_{0.50}(MoO₃)_{0.22}(La₂O₃)_{0.05} при 300 °С в течение 4 и 12 часов в потоке смеси газообразных водорода (80 %) и азота происходит снижение области светопропускания В коротковолновой части прозрачности стекла (рис. 118). В работе [316] причина наблюдаемого явления однозначно установлена не была. Авторы считают, что это могло быть вызвано как появлением полосы переноса заряда, так и перехода электронов между либо *d*-орбиталями, образованием частиц простого вещества. Восстановление части атомов молибдена до Мо⁺⁵ среди перечисленных причин не упоминается.



Рис. 118. Влияние условий восстановления на светопоглощение стекол $(TeO_2)_{0.23}(SeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.22}(La_2O_3)_{0.05}$ [316]: (а) – исходное стекло, (б) – после восстановления при 300 °C в течение 4 часов, (в) – после восстановления при 300 °C в течение 12 часов.

Другая точка зрения на причину снижения оптической прозрачности стекол, содержащих триоксид молибдена, основана на положении о том, что в стекле присутствуют атомы молибдена в нескольких состояниях окисления. Такая идея применительно к цинкатно-фосфатным стеклам была выдвинута впервые авторами [95]. Процесс восстановления триоксида молибдена представляется как последовательное превращение Mo^{+6} сначала в Mo^{+5} и далее в Mo^{+4} и, наконец, в Mo^{+3} . Каждой степени окисления атомов молибдена соответствуют характерные полосы в спектре поглощения, а именно, при 720 нм и 380 нм для Mo^{+5} , 540 нм для Mo^{+4} , и 440 нм и 360 нм для Mo^{+3} . Глубина восстановления, определяющая присутствие конкретных состояний окисления молибдена в стекле, определяет окраску стекла.

Положение о присутствии в стекле атомов молибдена в нескольких состояниях окисления применено авторами [317] для объяснения поглощения излучения в коротковолновой части области пропускания в стеклах системы GeO₂ – MoO₃ – PbO. На рис. 119 представлены спектры поглощения серии стекол этой системы с нарастающим содержанием в них триоксида молибдена.



 Рис. 119.
 Спектры
 поглощения
 стекол

 xMoO₃ · (100−x)[7TeO₂ · 3PbO] [317].
 [317].
 Спектры
 Стекол

По мнению авторов [317], полоса при 320 нм, представленная в стеклах с содержанием MoO₃ до 5 % мол., обусловлена присутствием в них атомов Mo⁺³, которые образовались по реакции

$$2Mo^{+6} + 3Pb^{+2} \rightarrow 2Mo^{+3} + 3Pb^{+4}$$
.

С увеличением содержания в стекле MoO₃ до 10 % мол. появляются полосы поглощения в интервале длин волн от 450 нм до 580 нм, которые авторы [317] считают происходящими от атомов Mo⁺⁴, образующихся по уравнению

$$2\mathrm{Mo}^{+3} + \mathrm{Pb}^{+4} \rightarrow 2\mathrm{Mo}^{+4} + \mathrm{Pb}^{+2}.$$

Если содержание MoO_3 в стекле равно 15 % мол., то в нем обнаруживаются атомы Mo^{+5} . Их происхождение авторы [317] объясняют окислением атомов Mo^{+3} и Mo^{+4} атомами Mo^{+6} и Pb^{+4} , отражая это так:

$$Mo^{+6} + 1e^{-} \rightarrow Mo^{+5},$$

$$2Mo^{+4} - 2e^{-} \rightarrow 2Mo^{+5},$$

$$Mo^{+3} - 1e^{-} \rightarrow Mo^{+4},$$

$$Pb^{+4} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{+2}.$$

В результате этих процессов при концентрации MoO_3 в стекле 20 % мол. в спектре появляется полоса при 850 - 860 нм, которая была отнесена к атомам Mo^{+5} , наряду с полосами с максимумами при 360 - 380 нм и 710 – 780 нм, которые отмечались ранее в цитируемых в работе [317] источниках. В стекле, содержащем 30 % мол. MoO_3 , наблюдаются полосы поглощения в области от 320 до 450 нм, которые авторы [317] относят к атомам Mo^{+3} и Mo^{+5} в другом координационном окружении, характеризующемся координационным числом 4 вместо 6.

Для подтверждения наличия в стекле атомов Mo^{+3} и Mo^{+5} и регистрации динамики изменения их концентрации авторы [317] обращаются к спектрам ЭПР, содержащим сигналы от таких атомов при g \approx 5.2 и g \approx 2 соответственно.

Комбинацией полос, вызванных присутствием в стеклах атомов Mo⁺⁵, Mo⁺⁴ и Mo⁺³, в работе [318] объясняют поглощение в литий-фосфатном стекле (рис. 120). На основании обобщений результатов собственных исследований авторов [318] отмечается, что этим состояниям окисления молибдена соответствуют полосы при 700 – 760 нм, 550 – 580 нм и 420 – 450 нм соответственно.

Положение об одновременном существовании в стекле атомов молибдена в нескольких состояниях окисления является перспективным, но неоднозначным.

Действительно, в опубликованных работах [95, 318] для фосфатных стекол хорошо согласуются длины волн для одних полос, но отсутствуют сведения о положении других.



Рис. 120. Спектры поглощения литий-фосфатных стекол с различным содержанием триоксида молибдена [318].

Кроме того, для объяснения экспериментальных фактов авторы [317] привлекают представления, сомнительные с точки зрения устойчивости состояний окисления некоторых атомов в условиях получения стекла. Так, атомам свинца Pb⁺² отводится роль восстановителя атомов молибдена Мо⁺⁶ в стеклообразующем расплаве, из которого они должны перейти в стекло. Но для атомов свинца в указанном состоянии окисления восстановительные свойства нехарактерны, причем их переход в высшее состояние окисления Pb⁺⁴ уже в обычных условиях является затруднительным по причине высокой окислительной активности последних. Принимая во внимание, что диоксид свинца PbO₂ как характерная химическая форма атомов Pb⁺⁴ начинает разлагаться при 293 °C и переходит в PbO в результате нескольких последовательных стадий при температуре 605 °С [319], то утверждение авторов [317] о появлении атомов Pb⁺⁴ в условиях гомогенизирующего плавления шихты (1000 °C, 10 минут) представляется неубедительным. Атомы свинца подчиняются общей для всех химических элементов тенденции понижения устойчивости высших состояний окисления с ростом температуры. Более того, в результате реакции, приводимой в [317]

образуются сильные окислитель (Pb^{+4}) и восстановитель (Mo^{+3}) , которые несовместимы друг с другом и должны немедленно превращаться в другие вещества, например, в те, из которых они должны были получиться.

Наконец, авторы [317] не разделяют логичную для большинства химических процессов идею последовательного восстановления атомов, сформулированную авторами [95] применительно к стеклам, содержащим MoO₃. Согласно этому, атомы Mo⁺⁶ сразу переходят в состояние окисления Mo⁺³, и только потом образуются атомы молибдена в промежуточных между ними состояниях окисления.

Достоинством позиций авторов перечисленных работ является широкий взгляд на проблему, поскольку они не ограничиваются рассмотрением только атомов Mo⁺⁵ как продуктов восстановления триоксида молибдена. Слабой стороной таких позиций является то, что атомы Mo⁺³ и Mo⁺⁴ трудно детектируемы в присутствии Mo⁺⁵ и Mo⁺⁶, что затрудняет обоснование выдвигаемых положений.

Эта точка зрения включает ту, согласно которой единственной формой молибдена, вызывающей окраску, является Mo^{+5} . Если считать, что восстановление Mo^{+6} протекает последовательно, то в случае малой глубины протекания процесса можно считать, что присутствие только этих атомов вызывает окраску. Это допущение перестает быть верным, если в стекле будут обнаруживаться атомы Mo^{+3} , например, методом ЭПР. Их происхождение можно объяснить присутствием в стекле Mo^{+4} , через стадию появления которых они образуются.

7.3. Определение содержания Мо⁺⁵ в ТМС

Для определения содержания атомов Mo⁺⁵ в стеклах применяется несколько методов.

1. Химические методы определения Мо⁺⁵ сохраняют актуальность до настоящего времени [21]. Недостатком их является то, что они являются разрушающими. Они основаны на измерении количества окислителя,

израсходованного на превращение атомов Mo⁺⁵ до Mo⁺⁶. Если стекло содержит атомы молибдена в других состояниях окисления, то таким способом удается определить только суммарное число атомов молибдена, претерпевших восстановление.

2. Методы, основанные на измерении электрической проводимости стекол. Примеры их применения приведены в главе 1 при описании электрических свойств ТМС. Эти методы позволяют только оценить содержание атомов Мо⁺⁵, поскольку точность методов определения зависит от степени применимости теоретических представлений, связывающих электрическую проводимость стекол с концентрацией атомов Мо⁺⁵.

3. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [8, 22, 315, 316, 320, 321]. Информация о содержании Mo^{+5} извлекается из интенсивности сигнала в области энергий связи 225 - 240 эВ, в которой расположены полосы $Mo 3d_{3/2}$ и $Mo 3d_{5/2}$. При разложении совокупных составных полос на составляющие получают информацию о содержании в образцах атомов Mo^{+6} , Mo^{+5} и Mo^{+4} . Поскольку составляющие полосы расположены близко и сильно накладываются друг на друга, содержание атомов молибдена в каждом из этих состояний окисления можно надежно определить только при высоком их содержании в пробе (на уровне не ниже нескольких процентов или десятка процентов). Это означает, что при малых содержаниях Mo^{+5} в изучаемых стеклах определить концентрацию таких атомов не представляется возможным.

4. Метод ЭПР широко используется в последние годы [90, 91, 92, 94, 96, 311, 313, 314, 317] для обнаружения атомов Mo^{+5} в стеклах многих систем. Зависящие в малой степени от природы стекла положение сигнала ЭПР (значение *g*-фактора) и его характерная форма позволяет получить информацию о присутствии Mo^{+5} в образцах стекол, содержащих атомы молибдена в нескольких состояниях окисления. Несмотря на это, вопрос количественного определения содержания атомов Mo^{+5} в стеклах по интенсивности линий в спектре ЭПР к настоящему времени проработан

недостаточно. О возможности оценки концентрации Mo⁺⁵ в ТМС сообщается авторами [18], необходимые подробности в их работе отсутствуют.

5. Фотометрические методы, основанные на основном законе светопоглощения, для определения Мо⁺⁵ до настоящего времени не используются, поскольку значения удельных коэффициентов поглощения в литературе отсутствуют.

В ходе выполненных исследований проведена количественная оценка содержания атомов Mo⁺⁵ в ТМС методом ЭПР и найдены удельные коэффициенты поглощения излучения атомами Mo⁺⁵ на заданной длине волны. Эти значения составляют основу методики определения концентрации Mo⁺⁵ в ТМС из спектров поглощения.

7.3.1. Оценка содержания атомов Mo⁺⁵ в ТМС методом ЭПР

Количественная оценка содержания атомов Mo⁺⁵ в стеклах возможно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) путем сравнения интенсивностей сигналов от атомов Mo⁺⁵ и образцов сравнения. Характерный вид сигнала ЭПР, относящийся к Mo⁺⁵, приведен на рис. 121 [322].

Сложный сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий, обусловлен действием на единственный неспаренный электрон (4 d^1) магнитного поля ядер. В изотопном составе химического элемента молибдена представлены несколько изотопов, два из которых обладают магнитным моментом ядра. Это ⁹⁵Mo (15.7 %, *I* = 5/2) и ⁹⁷Mo (9.4 %, *I* = 5/2). Совокупное действие этих ядер вызывает появление тонкой структуры спектра ЭПР [323] (рис. 122).



Рис. 121. Спектр ЭПР стекол системы $(100-x)[0.5ZnO - 0.1B_2O_3 - 0.4P_2O_5] - xMoO_3$ [322].



Рис. 122. Спектр ЭПР стекол системы $xMoO_3 - (1-x)[2P_2O_5 \cdot PbO]$ с x = 0.5 % (мол.) (а), x = 10 % (мол.) (б) и x = 50 % (мол.) (в) [323].

В ЭПР качестве образцов сравнения в спектроскопии применяют вещества, обладающие хорошо изученными и воспроизводимыми ЭПР. В сигналами этом исследовании использован подробно охарактеризованный в литературе [324, 325] и традиционно используемый для этих целей образец сравнения на основе оксида магния, содержащий известное количество ионов марганца Mn^{+2} , характеризующихся S = 5/2 и дающих шесть узких линий сверхтонкой структуры. Значение g-фактора найдено Спектр ЭПР $2.0014 \pm 0.0005.$ образца равным сравнения, использованного в работе, приведен на рис. 123.



Рис. 123. Спектр ЭПР образца сравнения.

Подходы к количественному определению содержания парамагнитных центров в веществе основаны на измерении интенсивности сигнала ЭПР [326, 327, 328]. С одной стороны, интенсивность сигнала определяется долей мощности электромагнитного излучения, поглощенной образцом и характеризуется добротностью *Q* резонатора – отношением мощности, введенной в резонатор, к мощности, поглощенной в нем. С другой стороны, поглощенная мощность определяется мнимой частью величины

парамагнитной восприимчивости χ ". Парамагнитная восприимчивость образца χ пропорциональна числу парамагнитных центров N_0 в образце и рассчитывается по уравнению

$$\mathbf{c} = \frac{N_0 g^2 \mathbf{m}_{\mathrm{b}}^2 S(S+1)}{3kT},$$

где g – фактор Ланде спектроскопического расщепления, характеризующий разность энергий уровней в магнитном поле, $\mu_{\rm b} = e\hbar/2mc$ – магнетон Бора, S – спиновое квантовое число парамагнитного центра, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Основываясь на этом, можно связать число парамагнитных центров в исследуемом образце $N_{\rm O}$ и образце сравнения $N_{\rm C} = 2.2 \cdot 10^{13}$ выражением [329]:

$$\frac{N_o}{N_c} = \frac{g_c^2}{g_o^2} \times \frac{S_c(S_c+1)}{S_o(S_o+1)} \times \frac{T_o}{T_c} \times \frac{I_o}{I_c}$$

где I_0 и I_c – интенсивности сигнала ЭПР исследуемого образца и образца сравнения соответственно. Интенсивности сигнала рассчитываются делением площади под интегральной кривой ЭПР на добротность резонатора при регистрации этого сигнала. Сигналы ЭПР обоих образцов должны быть зарегистрированы при равных условиях работы ЭПР-спектрометра, что обеспечивает равенство мощностей электромагнитного излучения, вводимых в резонатор.

Расчет молярной доли атомов Мо⁺⁵ в стекле выполнен по формуле

$$x = \frac{N_o}{N_A} \times \frac{M}{m},$$

где N_A – постоянная Авогадро, M – молярная масса стекла, рассчитанная из его макросостава, m – масса образца стекла, помещенного в резонатор спектрометра. Такой расчет дает значения мольной доли атомов Mo⁺⁵, рассчитанной от общего числа атомов Te⁺⁴, Mo⁺⁶ и Mo⁺⁵ в образце. На рис. 124 приведен характерный вид спектра ЭПР ТМС, который может быть охарактеризован значением фактора Ланде g = 1.925. Форма сигнала Mo⁺⁵ и его положение (значение *g*-фактора) для полученных ТМС хорошо согласуются с такими значениями для стекол других систем [323]. Это является прямым свидетельством в пользу присутствия в ТМС атомов Mo⁺⁵.

Определение содержания атомов Mo^{+5} выполнено для двух составов стекол (табл. 49). ТМС состава (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30} получали из смеси точных навесок бинарных оксидов или ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония. Гомогенизирующее плавление выполнялось при 800 °C в течение 10 минут. ЛТМС состава (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(LaO_{1.5})_{0.07} получали из бинарных оксидов. Расплав выдерживали при 750 °C в течение 30, 45, 60 или 90 минут. Формование образцов проводили в стальной форме при 310 °C, отжиг выполняли от этой температуры до комнатной в режиме выключенной печи.



Рис. 124. Сигнал ЭПР атома Mo⁺⁵ образца (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30} из бинарных оксидов.

Состав стемла	Тип шихты или время	Содержание Мо ⁺⁵ ,
Состав стекла	плавления, мин	ppm
	Из бинарных оксидов	200
$(1eO_2)_{0.70}(MOO_3)_{0.30}$	Из кислот и солей	30
	30	90
	45	210
$(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{LaO}_{1.5})_{0.07}$	60	210
	90	290

Табл. 49. Содержание атомов Mo⁺⁵ в ТМС.

Полученные результаты показывают, что содержание атомов Mo⁺⁵ в TMC находится на уровне от нескольких десятков до нескольких сотен частей на миллион. Эта концентрация зависит от состава стекла, условий его получения и выбора применяемых исходных компонентов шихты.

Представляет интерес сравнить содержание атомов Мо⁺⁵ в полученных нами стеклах с литературными данными [18]. Из концентраций Мо⁺⁵, приведенной авторами [18], были рассчитаны мольные доли таких атомов от общего числа атомов Te^{+4} , Mo^{+6} и Mo^{+5} в образце, которые составили 2200 ppm стекла $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$, 3200 ppm для ДЛЯ стекла (TeO₂)_{0.50}(MoO₃)_{0.50}, 4500 ppm для стекла (TeO₂)_{0.40}(MoO₃)_{0.60}. Сравнение показывает, что содержание атомов Мо⁺⁵ в полученных нами стеклах на порядок ниже, чем в стеклах той же системы, охарактеризованных в литературе. Это отличие можно объяснить меньшим содержанием триоксида молибдена в наших образцах и меньшей температурой гомогенизирующего плавления в наших экспериментах. Авторы [18] получали стекла из расплава бинарных оксидов, выдержанного при 1000 °С в течение 15 минут.

7.3.2. Оценка удельного коэффициента поглощения излучения атомами Mo⁺⁵ в TMC

Определение содержания атомов Mo^{+5} из спектров поглощения возможно, если известны значения удельного поглощения на заданных длинах волн. Оценка удельного коэффициента поглощения Mo^{+5} выполнена на образцах стекол, для которых содержание этих атомов найдено методом ЭПР. Из отожженных образцов изготавливали плоскопараллельные пластины различной толщины, которая измерялась микрометром с электронным цифровым отсчетным устройством, обеспечивающим погрешность измерения не более ± 0.004 мм.

Фотометрирование образцов проводили на спектрометре Shimadzu UV 3600. Характерный вид спектров поглощения приведен на puc. 125. Общим для спектров исследованных стекол является наличие пологого практически горизонтального участка (плато) в области 920 нм и участка с малым наклоном (перегибом) в области 730 нм. Эти длины волн выбраны для отсчета пропускания образцов с целью нахождения удельной интенсивности поглощения при заданной длине волны, поскольку выбор этих длин волн для фотометрирования позволяет свести к минимуму погрешность отсчета поглощения.

Для выделения вклада поглощения излучения атомами Mo⁺⁵ из совокупных потерь, включающих, кроме этого, потери на отражение на гранях и потери на рассеяние в объеме образца, из значения поглощения на заданной длине волны вычиталась константа, равная поглощению того же стекла на длине волны 2000 нм, при которой поглощение излучения атомами Mo⁺⁵ можно принять равным нулю. Это следует из спектров поглощения образцов, приведенных в этой и предшествующих главах. Таким образом, при обработке результатов потери на отражение на гранях образца и потери на рассеяние в его объеме принимались не зависящими от длины волны излучения.



Рис. 125. Спектры поглощения образцов стекол (TeO₂)_{0.70}(MoO₃)_{0.30} из бинарных оксидов различной толщины.

Далее рассчитывалось усредненное значение коэффициента поглощения как среднего арифметического результатов деления разности поглощений образца на выбранной длине волны и на длине волны 2000 нм на толщину образца. Значение удельного коэффициента поглощения на заданной длине волны получается делением усредненного значения коэффициента поглощения на содержание Мо⁺⁵ в образце, найденное из спектров ЭПР (табл. 50).

Значения удельных коэффициентов поглощения, представленные в табл. 50, незначительно отличаются друг от друга при содержании атомов Мо⁺⁵ в стекле в интервале 30 – 300 ppm, что соответствует основному закону Это дает основание принять значения светопоглошения. удельного коэффициента поглощения примеси Mo⁺⁵ на длинах волн 730 нм и 920 нм $0.018 \text{ cm}^{-1}/\text{ppm}$ (8000 дБ / км · ppm) $0.012 \text{ cm}^{-1}/\text{ppm}$ равными И $(5000 \, \text{дБ} / \text{км} \cdot \text{ppm})$ соответственно и использовать ЭТИ значения В практических расчетах.

Содержание	Усредненное значение		Удельный коэффициент	
Мо ⁺⁵ в	коэффициента поглощения, см ⁻¹		поглощения, см ⁻¹ /ррт	
стекле, ррт	$\lambda = 730$ нм	$\lambda = 920$ нм	$\lambda = 730$ нм	$\lambda = 920$ нм
30	0.70	0.52	0.021	0.015
90	1.59	1.01	0.019	0.012
200	3.54	2.39	0.017	0.012
210	3.98	2.10	0.019	0.010
210	3.10	2.07	0.015	0.010
290	5.15	2.96	0.018	0.010

Табл. 50. Удельные коэффициенты поглощения ТМС при заданных длинах волн.

Найденные значения удельных коэффициентов поглощения показывают, что Mo^{+5} является сильно поглощающей примесью (на уровне поглощения Cr^{+3} и Cu^{+2}), которая превосходит по интенсивности поглощения другие переходные элементы, например, Ni^{+2} и Co^{+2} .

Глава 8. Обсуждение результатов

8.1. Возможности и ограничения новых методов получения ТМС

В главе обсуждаются результаты использования представлений о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций при разработке новых методов получения стекол.

Представляет интерес сравнить возможности и результаты способов получения ТМС, отличающихся главным образом типами применяемой шихты [<u>330</u>, <u>331</u>, <u>332</u>, <u>333</u>].

8.1.1. Стекла из бинарных оксидов

Шихта, состоящая из оксидов теллура, молибдена и других элементов традиционно применяется для получения двойных и многокомпонентных TMC. Ее применение обеспечивает получение систем с любым заданным соотношением компонентов, представленных в диаграммах состояния. Это означает, что все составы из области стеклования как части такой диаграммы могут быть получены из шихты, составленной из бинарных оксидов. Доступность любой точки диаграммы состояния дало все основания рассматривать такой тип шихты как универсальный.

Шихта из бинарных оксидов позволяет получать стекла путем ее плавления без предварительной термической обработки, сокращая продолжительность получения стекла в целом. При этом не имеет значения, достигнута ли полнота разложения исходных компонентов и удаления летучих продуктов из распада, завершены ли процессы получения сложного оксида. Гомогенизирующее плавление рассматривается как физический процесс расплавления компонентов и их взаимного растворения в расплаве.

Получение стекол из этого типа шихты стало классическим и практически единственным методом. Проведение многочисленных синтезов ТМС из бинарных оксидов позволило детально отработать технологические процедуры получения, дополнительной очистки, перемешивания И дозирования компонентов шихты, экспериментально установить продолжительности оптимальные температуры И гомогенизирующего плавления, формования и отжига стекол, подобрать подходящие материалы тигля для плавки и формы для отжига.

В шихту из бинарных оксидов успешно вводят легирующие добавки для получения стекол для реализации физических эффектов, на которых основано их применение в современной технике, и активные добавки, способствующие удалению гидроксильных групп.

Недостатком применения шихты из бинарных оксидов является необходимость использования относительно высоких температур и продолжительности гомогенизирующего плавления.

Это, во-первых, накладывает ограничения на выбор материала тигля. Наиболее подходящими материалами тигля являются золото и платина, но даже материалы являются источниками загрязнения ЭТИ расплава металлами [25, 334]. Так, согласно [25], благородными аналогичное изучаемым теллуритно-вольфраматное стекло, полученное в платиновом тигле, содержало 50 – 90 ррт (масс.) платины.

Во-вторых, TMC ИЗ бинарных оксидов обладают высоким светопоглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра изтриоксида молибдена за частичного восстановления ДО оксидных производных Мо⁺⁵. Это явление усиливается по мере увеличения продолжительности и температуры гомогенизирующего плавления И ограничивает применение стекол в качестве среды для передачи излучения в волоконной и планарной оптике. Задача получения прозрачных стекол является одной из задач этого исследования.

8.1.2. Стекла их шихты, осажденной из солянокислых растворов

При получении шихты осаждением из водного раствора обеспечивается дополнительная гомогенизация шихты на стадии ее приготовления, за счет ее высокой дисперсности, которую невозможно достичь механическим измельчением и перемешиванием. Такая процедура будет способствовать получению стекол с лучшей однородностью.

Высокая дисперсность частиц осажденной шихты позволяет снизить температуру и продолжительности гомогенизирующего плавления. Это, в свою очередь, расширяет набор материалов тигля. Так, применение фарфоровых глазурованных тиглей позволило избежать загрязнения стеклообразующего расплава примесями переходных металлов, к которым относятся золото и платина. Попадание примесей кальция, магния и алюминия в стекло даже на уровне десятых долей процента не ухудшает оптических свойств теллуритных стекол, поскольку эти элементы не являются переходными и поглощают излучение в области, выходящей за коротковолновую границу пропускания. Содержание примесей этих элементов на таком уровне не влияет на значения температуры стеклования образцов.

Использование такого типа шихты позволяет получить стекла с высоким содержанием тугоплавких химически инертных компонентов, например, диоксида титана. В отличие от оксидов редкоземельных элементов введенный в систему в виде бинарного оксида, TiO_2 растворяется медленно и в незначительных количествах (до 2 % мол.), причем его нерастворившиеся частицы провоцируют кристаллизацию стекла при отжиге. Введение в шихту титана (IV) в виде раствора тетрахлорида титана в концентрированной соляной кислоте позволяет получить стекла, содержащие свыше 10 % мол. TiO₂. Таким образом, этот способ приготовления шихты может оказаться перспективным для получения стекол с высоким содержанием других инертных оксидов, например, ZrO₂ и HfO₂.

Химическая природа полученных осадков такова, что при нагревании они выделяют летучие продукты (воду, аммиак, хлороводород), прежде чем превратятся в расплавляемые вещества. Это требует обязательного проведения стадии термической обработки шихты, при которой удаляются вода и другие летучие продукты.

Применение такой шихты сдерживает получение стекол с низким содержанием гидроксильных групп. Введение активных добавок целесообразно осуществлять только в шихту, подвергнутую предварительной термической обработке, в результате которой основное количество воды будет удалено, поскольку действие активных добавок рассчитано на снижение остаточного содержания гидроксильных групп.

Кроме того, выделение аммиака и хлороводорода, обладающих восстановительными свойствами, вызывает интенсивное восстановление атомов Мо⁺⁶, что сопровождается усилением синей окраски осадков. Стекла из такой шихты сильно поглощают видимое излучение и по своим оптическим качествам уступают традиционным.

действие перечисленных летучих восстановителей Негативное необходимо компенсировать длительным прокаливанием шихты в среде воздуха или кислорода. Лучшие результаты получаются, если окислению подвергается нерасплавленная шихта. Молекулы кислорода достаточно эффективно проникают по порам в шихте, достигая всех точек насыпного слоя. Цвет шихты постепенно изменяется на светло-желтый, и такую шихту можно далее расплавлять для получения прозрачных стекол. Продолжительность термической обработки может достигать в общей сложности 8-10 часов, и это определяет продолжительность этого этапа. Шихту рекомендуется периодически (каждые 2-3 часа) извлекать из печи для измельчения и перемешивания. В случае окисления расплавленной шихты процесс занимает более длительное время (не менее 10-15 часов), необходимое для проникновения через неподвижный слой расплава. Контакт расплава со стенками тигля вызывает более интенсивное разрушение глазури по всей поверхности контакта, чем это имеет место при термической окислительной обработке твердой шихты, касающейся стенок тигля в отдельных точках.

Что касается возможности получения шихты заданного состава, то содержание макрокомпонентов в осажденной шихте, как правило, отличается от их соотношения в исходном растворе. Это обстоятельство требует строго выдерживать условия осаждения, если ставится задача получить шихту заданного состава. Метод получения осажденной шихты сопряжен с потерей части компонентов, удаляемых с маточным раствором и промывными водами. В случае его применения накапливается значительное количество жидких отходов.

Затруднения могут наступить и при решении задачи получения осадка произвольно заданного состава, что нетрудно было бы выполнить взвешиванием бинарных оксидов в требуемом соотношении. В этом исследовании была экспериментально исследована область составов, характеризующаяся широким интервалом содержаний соединений теллура и молибдена, но содержание висмута и лантана было от небольшого до среднего, чтобы соответствовать области стеклования. Для получения осадков с высоким содержанием соединений третьего элемента может не оказаться пригодных составов исходных растворов или будет невозможно подобрать условия осаждения.

8.1.3. Стекла из смеси неорганических кислот и солей

Шихта из неорганических кислот и солей зарекомендовала себя как перспективный тип шихты, свободный от ряда недостатков осажденной шихты. Ее применение создает возможность получать стекла любых заданных составов, отраженных на диаграмме состояния двойных и

обеспечивается тем, что любое из многокомпонентных систем. Это исходных соединений, взятое в индивидуальном состоянии, при термическом разложении в конечном счете превращается в бинарный оксид, а смесь этих соединений дает набор бинарных и сложных оксидов. Состав получаемой бинарных смеси И сложных оксидов определяется содержанием ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитратов висмута и лантана в исходной смеси, причем неконтролируемых потерь этих веществ при термической обработке шихты и ее гомогенизирующем плавлении не происходит.

Анализ химической стороны протекающих процессов показывает, что на всех стадиях термической обработки шихты и ее гомогенизирующего плавления в системе в конденсированной фазе или окружающих ее газах присутствуют окислители. Это обеспечивает химическое разрушение восстановителей и подавляет самопроизвольный процесс восстановления атомов Mo⁺⁶.

Использование растворимых в воде неорганических кислот и солей позволяет осуществить гомогенизацию шихты осаждением, что напрямую неосуществимо для бинарных оксидов. Это позволяет сочетать сильную сторону получения максимально однородной твердой шихты С возможностями точного дозирования исходных веществ взвешиванием. Исходные вещества растворимы в воде, что позволяет получать осадки путем смешивания растворов с последующим добавлением избытка осадителя (аммиака) или без такового. Полученная взвесь повергается выпариванию и высушиванию. Отсутствие стадии промывки шихты перед высушиванием исключает перераспределение компонентов между раствором и осадком в Это обеспечивает равенство ходе отделения растворимых веществ. содержания макрокомпонентов в осадке исходному составу шихты, заданному взвешиванием компонентов.

Недостатком метода является применение веществ, содержащих кристаллизационную воду, использование воды как растворителя и

250

проведение химических превращений, сопровождающихся выделением воды. Это препятствует получению стекол с низким содержанием гидроксильных групп и требует проведения термической обработки шихты для отделения основного количества воды и других Только летучих продуктов. после выполнения такой процедуры целесообразно переходить к удалению остаточной влаги применением активных добавок или выдерживать предварительно высушенную шихту в атмосфере с низким содержанием воды.

8.1.4. Стекла из сложных оксидов

В технологическом аспекте синтез теллуритных стекол из сложных оксидов наиболее близок синтезу из бинарных оксидов. Для каждого из этих типов шихты совпадают содержание и последовательность выполнения большинства технологических операций подготовки шихты, высушивания, плавления, отжига. Время проведения синтеза стекла примерно одинаково. В ходе синтеза стекла выделения химически активных летучих веществ, обладающих, кроме того, восстановительными свойствами, а именно, хлороводорода и аммиака, не происходит.

Для синтеза сложных оксидов разработаны И реализованы унифицированные процедуры. Одним из способов получения этих веществ является спекание бинарных оксидов в потоке воздуха или кислорода или без такового. Функцию газообразного окислителя могут выполнить и другие вещества, например, диоксид азота NO₂. Другой способ синтеза предполагает совместное осаждение целевых веществ из растворов кислот и солей при контролируемой реакции среды с последующим их высушиванием и прокаливанием. Третий способ заключается в совместном нагревании ортотеллуровой кислоты, аммонийных солей изополикислот молибдена и вольфрама, нитратов элементов, В необходимых взятых массовых

соотношениях. Каждый из этих способов с небольшими изменениями может быть распространен на сложные оксиды других элементов.

В соединениях класса сложных оксидов содержатся структурные фрагменты, которые отсутствуют в исходных бинарных оксидах. Исходя из положения о том, что сетка стекла содержит в своем составе атомные цепочки и полиэдры, характерные для исходных соединений, следует ожидать, что структурные единицы сложных оксидов останутся в структуре стекла. Действительно, спектры комбинационного рассеяния теллуритных стекол, полученных из сложных оксидов, отличаются от таковых для стекол из бинарных оксидов большей интенсивностью некоторых полос. Такие материалы перспективны для создания усилителей на эффекте Рамана. Многие пары химических элементов образуют несколько соединений класса сложных оксидов. Это означает, что их использование для создания стекол создает возможность появления большего числа неповторимых структурных единиц, чем в стеклах, полученных из бинарных оксидов. Разнообразие структурных фрагментов, достигнутое применением сложных оксидов, может быть причиной расширения области стеклообразования.

Сложные оксиды в изученных системах обладают более низкой температурой плавления, чем соответствующие бинарные оксиды. Это обстоятельство позволяет проводить синтез при более низкой температуре. Снижение температуры синтеза уменьшает вероятность восстановления атомов Мо⁺⁶ до промежуточных состояний окисления и позволяет тем самым снизить оптические потери в стеклах в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Из сложных оксидов получаются стекла, обладающие более высокой прозрачностью, чем стекла того же состава из бинарных оксидов.

Снижение температуры и продолжительности гомогенизирующего плавления способствует сохранению от разложения и упрощения сформировавшихся к моменту отверждения расплава фрагментов сетки
стекла, производных от структуры исходных сложных оксидов, сформировавшейся в условиях твердофазного синтеза. Синтез из двойных оксидов не дает такой возможности, поскольку при быстром нагревании такой смеси кристаллические фазы сложных оксидов не успевают образоваться.

Уменьшение температуры и продолжительности плавления снижает загрязняющее действие материала аппаратуры и позволяет расширить ассортимент применяемых материалов реактора, например, использовать фарфоровые тигли наряду с сосудами из благородных металлов, высокочистого кварцевого стекла и диоксида циркония.

Способность сложных оксидов расплавляться при более низкой температуре, чем температура плавления соответствующих бинарных оксидов, открывает перспективу получения теллуритных стекол с высоким содержанием тугоплавких оксидов. Это проявилось на примерах оксидов лантана и празеодима и может быть возможным для других элементов (хрома, титана, циркония, гафния).

Нагревание И плавление сложных оксидов сопровождаются химическими превращениями, которые играют положительную роль. Так, инконгруэнтное плавление некоторых сложных оксидов позволяет соответствующим выбором температуры синтеза обеспечить заданное соотношение в стеклообразующем расплаве целого ряда соединений с строением, обеспечивает характерным что желаемое соотношение структурных единиц в стекле. Выделение кислорода в процессе нагревания сложных оксидов препятствует восстановлению атомов Мо⁺⁶ в процессе синтеза стекла. Сложные оксиды способны присоединять кислород в процессе нагревания шихты и формировать кристаллические структуры, содержащие соединения Te⁺⁴ и Te⁺⁶. Поглощенный кислород расходуется в дальнейшем для окисления следов органических примесей и ионов аммония, которые вызывают частичное восстановление Мо⁺⁶.

Шихта из сложных оксидов, как и шихта из бинарных оксидов, пригодна для непосредственного получения из нее стекол с низким содержанием гидроксильных групп. Это достигается выполнением синтеза в атмосфере осушенного кислорода [335], добавкой в шихту реагентов, разрушающих гидроксильные группы химически [336], или сочетанием этих приемов [337]. Твердофазный синтез сложного оксида создает возможность удаления воды за счет диффузии через поры спеченного материала и далее газовой фазой в пространство над пористым слоем. Это позволяет рассчитывать на то, что исходный материал будет характеризоваться малым содержанием гидроксильных групп и окажется более пригодным для целей синтеза, чем исходные простые оксиды.

Недостатком способа получения стекол из такого типа шихты является необходимость специально приготавливать (нарабатывать) сложные оксиды для их дальнейшего использования, поскольку большинство их отсутствует на рынке химических товаров. Продукты синтеза должны представлять самостоятельную фазу и обладать высокой химической чистотой.

Другим недостатком можно считать недоступность ряда составов на диаграмме состояния, используя для составления шихты только сложные оксиды элементов. Эта проблема частично решается заменой одних сложных оксидов другими и полностью снимается введением в шихту наряду со сложными оксидами бинарных оксидов или их синтетических предшественников.

Таким образом, вышеизложенные соображения позволяют выбрать подходящий тип шихты и способ ее получения, термической обработки и гомогенизирующего плавления для ТМС и распространить эту методологию на другие стекла на основе оксидов тяжелых элементов. Наиболее значимые преимущества и ограничения развитых методик с использованием разных типов шихты систематизированы в табл. 51.

254

 Табл. 51.
 Сравнительная
 характеристика
 развитых
 способов

 получения теллуритных стекол.
 Стекол.
 Стекол.
 Стекол.
 Стекол.

1. Доступность высокочистых 1. Высокие температуры				
Бинарные Скендов.	плавления.			
оксиды 2. Гехнологическая 2. Необходимость				
проработанность операции применения газообразного	применения газообразного			
синтеза. окислителя.				
1. Изменение состава				
1. Гомогенизация компонентов системы при осаждении и				
на стадии осаждения. промывке,	промывке,			
2. Перспектива получения затруднительность				
Осажленная стекол с более высокой дозирования компонентов				
инихта микрооднородностью. взвешиванием.				
3. Низкие температуры 2. Длительность нагревани	e			
гомогенизирующего плавления в окислительной атмосфер	e.			
нанодисперсной аморфной 3. Невозможность ввести				
шихты. неосаждаемый из раствора	неосаждаемый из раствора			
макрокомпонент.				
1. Возможность создания				
окислительной среды в газовой				
Неорганиче фазе и расплаве за счет 1. Выделение большого				
ские компонентов шихты. количества газообразных				
кислоты и 2. Возможность вводить в продуктов, в том числе				
соли стекло тугоплавкие химически агрессивных.				
макрокомпоненты в большом				
количестве.				
1. Снижение температуры				
синтеза за счет использования				
легкоплавких компонентов.				
2. Использование соединений,				
содержащих Те ⁺⁶ , обладающих 1. Недоступность некотори	ЫΧ			
окислительным действием.	В			
Сложные 3. Формирование в стекле состав шихты соединении	состав шихты соединении			
оксиды структурных фрагментов, других классов.				
отсутствующих в других 2. Отсутствие товарных	2. Отсутствие товарных высокочистых сложных оксидов.			
исходных соединениях. Высокочистых сложных				
4. Отсутствие обильного оксидов.				
газовыделения. полобие				
технических операций синтезу				
из двойных оксидов.				

8.2. Применение развитых для ТМС подходов к получению халькогенидных и халькойодидных стекол

Развитые представления о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций и о методах формирования шихты оказались плодотворными при разработке процессов получения халькойодидных Ge-Sb-S-I Ge-Sb-Se-I c высокой стекол систем И оптической Такие областью прозрачностью. стекла характеризуются широкой пропускания (0.6 – 8 мкм), низкой энергией фононов, высоким нелинейным показателем преломления, способностью растворять редкоземельные элементы при их одновременным введением с галлием. Они привлекательны как материалы для изготовления световодов с малыми оптическими потерями.

Традиционный метод их получения заключается в совместном нагревании шихты из простых веществ по заданному температурному режиму [338, 339] в вакуумированной кварцевой ампуле. Лимитируемыми примесями в стеклах являются водород, кислород, углерод и кремний, связанные друг с другом и с элементами – макрокомпонентами стекла. Они ответственны за появление полос селективного поглощения в спектрах стекол. Другая группа примесей – гетерофазные включения из диоксида кремния, присутствие которых обусловлено загрязняющим действием стенок реактора. Высокая температура (800 – 950 °C) и длительность синтеза (~ 20 часов) определяется необходимостью достижения полноты взаимодействия исходных веществ и гомогенизации расплава. Снижению содержания примесей водорода, кислорода и углерода способствуют специальная подготовка кварцевого реактора перед синтезом, применение высокочистых исходных веществ, загрузка исходного вещества через газовую фазу, применение геттеров в условиях химико-дистилляционной очистки [340, 341]. Концентрация примесей в получаемых стеклах остается достаточно высокой – на уровне десятых долей ppm. Содержание гетерофазных примесных включений размером более 80 нм в лучших образцах составляло ~ 10^2 см⁻³, в типичных – $10^4 - 10^5$ см⁻³.

Ограничением традиционных вариантов получения халькогенидных и теллуритно-молибдатных стекол являются высокие температура и продолжительность синтеза, обусловленные присутствием в шихте тугоплавких компонентов (германий и оксид лантана соответственно) и способствующие поступлению примесей в расплав.

Методы получения халькойодидных стекол и ТМС методами, основанными на представлениях о стеклообразующем расплаве как продукте химической реакции, имеют общую внутреннюю логику и аналогичные задачи, подлежащих решению. Эти задачи включают:

1. Обоснованный подбор оптимальных по химической природе компонентов целевого расплава и исходных веществ, способных в результате химического процесса образовать стеклообразующий расплав требуемого состава.

2. Исследование глубины протекания химических процессов и поиск условий, обеспечивающих необходимую степень превращения исходных веществ в компоненты стеклообразующего расплава заданного состава.

Снизить температуру и продолжительность получения стекол можно подбором исходных компонентов шихты, способных в результате химических реакций между собой образовывать расплав, аналогичный традиционному расплаву халькогенидов элементов. В качестве компонентов такой смеси рассматривали йодиды германия и сурьмы и простые вещества – халькогены (серу и селен) [<u>342</u>, <u>343</u>, <u>344</u>]. Доводы в пользу такого выбора состояли в следующем.

Все перечисленные вещества обладают достаточной летучестью, что позволяет их очистить и загрузить в реактор через газовую фазу. Этим достигается очистка от части примесей, например, примесей кислорода в форме оксидов германия и сурьмы и других нелетучих примесей.

Температуры плавления йодидов германия и сурьмы ниже температур плавления германия и сурьмы, что создает возможность получить расплав при меньшей температуре, чем в традиционном методе. Йодиды германия и сурьмы в расплаве взаимодействуют с халькогенами по реакциям

$$\begin{split} & \operatorname{GeI}_4 + 2S \rightarrow \operatorname{GeS}_2 + 2I_2, \\ & 2SbI_3 + 3S \rightarrow Sb_2S_3 + 3I_2, \\ & \operatorname{GeI}_4 + 2Se \rightarrow \operatorname{GeSe}_2 + 2I_2, \\ & 2SbI_3 + 3Se \rightarrow Sb_2Se_3 + 3I_2. \end{split}$$

Сера и селен не образуют бинарных соединений с йодом. Кроме того, среди компонентов расплава йод является наиболее летучим, что позволяет селективно вывести его из системы дистилляцией при сохранении в ней германия, сурьмы, серы и селена. При недостаточной глубине протекания этих реакций для смещения равновесия в сторону образования халькогенидов германия и сурьмы применима ректификационная колонна с достаточной эффективностью.

Работоспособность такого подхода к получению халькогенидных и халькойодидных стекол из йодида германия, йодида сурьмы, серы и селена показало изучение равновесий В расплаве, образованном ЭТИМИ веществами [345, 346, 347, 348]. Взаимодействие йодида германия и серы (или селена) выполнено тензиметрическим методом на установке с мембранным нуль-манометром в интервале температур 150-300 °C. Из экспериментальной зависимости давления насыщенного пара в системе от температуры рассчитывали содержание в паре молекул GeI_4 , I_2 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S₆, S₇ и S₈. Полагали, что жидкая фаза представлена тетрайодидом германия, серой И йодом. Образующийся дисульфид германия формирует самостоятельную твердую фазу и, обладая низким давлением пара в условиях эксперимента, не вносит вклада в давление насыщенного пара в изучаемой системе в условиях эксперимента.

Расчет показал, что в системе $GeI_4 - S$ степень превращения тетрайодида германия в дисульфид при 200 °С составляет 2 % и достигает 500 °С [346]. В аналогичной системе GeI₄ – Se степень 26 % при превращения GeI₄ в GeS₂ не превышает 11 % при 500 °C [345]. Из рассчитанных парциальных давлений компонентов найдены идеальные коэффициенты разделения жидкость-пар, которые при 300 °C составили 21, 150 и 22000 для систем GeI₄ – I₂, S – I₂ и Se – I₂, соответственно. Эти высокие значения показывают, что достаточной глубины превращения исходных веществ в дисульфид германия можно достичь, проводя реакцию в нижнем кубе периодической ректификационной колонны и выводя йод из системы в верхней части массообменной секции. Эффективность применяемой ректификационной колонны должна составлять 2-3 теоретических тарелки, с тем чтобы обеспечить превращение тетрайодида германия в дисульфид на уровне 70 – 90 % и получить халькойодидное стекло, содержащее несколько процентов йода. Дальнейшее повышение эффективности колонны будет увеличивать выход дисульфида германия и снижать содержание йода в расплаве. Табл. 52 дает представление о возможности получения расплава заданного состава путем отбора точного количества йода [345]. Действительный состав стекла был определен рентгено-флуоресцентным методом с использованием образцов сравнения.

	Расчетное			Фактическое			Степень
	содержание			содержание			превращения
Состав стекла	компонентов, % мол.			компонентов, % мол.			GeI_4 в GeS_2 ,
	Ge	S (Se)	Ι	Ge	S (Se)	Ι	%
$[Ge_{0.30}S_{0.70}]_{90}I_{10}$	27.0	63.0	10.0	25.1	65.7	9.2	83.2
$[Ge_{0.30}S_{0.70}]_{90}I_{10}$	27.0	63.0	10.0	26.1	64.6	9.3	83.5
$[Ge_{0.20}Se_{0.80}]_{95}I_5$	19.0	76.0	5.0	18.9	76.5	4.6	89.7
$[Ge_{0.17}Se_{0.83}]_{90}I_{10}$	15.0	75.0	10.0	14.4	77.3	8.2	79.5

Табл. 52. Расчетные и фактические составы халькойодидных стекол.

Халькойодидные стекла получали в установке из кварцевого стекла [<u>349</u>, <u>350</u>], схема которой представлена на рис. 126. Перед загрузкой исходных компонентов аппарат прогревали в вакууме при 500 °C в течение 5 часов для удаления следов воды, адсорбированных внутренними стенками установки. Далее из ампулы 2 в куб 7 перегоняли серу при 240 °C или селен при 400 °C, после чего эту ампулу отпаивали в точке А. Аналогично из реактора 1 в тот же куб перемещали при 160 °C через газовую фазу йодиды германия и сурьмы. После вакуумирования систему отпаивали в точках В и D.



Рис. 126. Установка для получения халькойодидных стекол: 1 – загрузочная ампула со смесью тетрайодида германия и трийодида сурьмы, 2 – загрузочная ампула с серой или селеном, 3, 4 – разбиваемые клапаны и ударники, 5, 6, 8 – электрические резистивные печи, 7 – куб ректификационной колонны (реактор), 9 – массообменная секция, 10 – приемник йода.

Получение стеклообразующего расплава проводили, постепенно повышая температуру в реакторе 7 от 250 – 300 °C до 650 °C. Обращение фаз в колонне и отбор йода осуществляли нарушением адиабатизации верхней части массообменной секции. По окончании отбора требуемого количества йода в приемник 10 реактор отпаивали в точке С. Заключительную гомогенизацию расплава проводили в качающейся печи в течение 3 часов при 650 °C. В полученном образце стекла определяли содержание примесей методом лазерной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

В стеклах системы Ge–Sb–S–I определяется 0.8 - 1.8 ppm wt. кремния [349], стекла системы Ge–Sb–Se–I [347] содержат 0.02 - 0.6 ppm wt. этого элемента. Содержание примесей переходных элементов было ниже предела обнаружения метода (менее 0.04 - 0.4 ppm wt.) [349, 350]. Содержание кремния в полученном стекле ниже, чем в стеклах, синтезированных из простых веществ. Это стало возможным благодаря снижению температуры и продолжительности контакта расплава со стенкой кварцевого реактора [344, 351].

В спектрах пропускания халькойодидных стекол ниже интенсивность примесных оксидных полос [<u>348</u>, <u>349</u>]. Их присутствие связано со вторичными процессами – частичным гидролизом йодидов германия и сурьмы молекулами воды.

Высокая чувствительность йодидов германия и сурьмы к соединениям с подвижным водородным атомом снижает содержание групп S-H и Se-H в стеклах. Примесные водородные атомы, входящие в состав этих групп, связываются в газообразный йодоводород, который выводится из расплава:

 $\begin{aligned} &\text{GeI}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{GeS}_2 + 4\text{HI}, \\ &2\text{SbI}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HI}, \\ &\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{HI}. \end{aligned}$

Перечисленные процессы в своей совокупности способствуют получению халькойодидных стекол с высокой химической чистотой и улучшенной оптической прозрачностью.

Таким образом, представления о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций оказались полезными для развития методов получения халькогенидных стекол. Представления о равновесном характере химических процессов, протекающих в расплаве для получения ТМС и халькогенидных стекол, позволили выявить факторы, определяющие состав этих систем. Общим для получения стекол этих систем является целенаправленное воздействие на **равновесную** химическую систему.

В стеклообразующем расплаве для рассматриваемых систем имеет место ключевое равновесие, определяющее состав стекла – макросостав или примесный состав. Это равновесие взаимного превращения атомов молибдена Мо⁺⁶ и Мо⁺⁵ в теллуритно-молибдатной системе, определяющее прозрачность ТМС в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, и равновесие превращения йодидов элементов в халькогениды, состояние которого определяет макросостав получаемого халькогенидного стекла.

Ha равновесные системы осуществляется целенаправленное воздействие, смещающее его в требуемом направлении. В теллуритномолибдатных системах ЭТО воздействие заключается В создании окислительной среды, предпочтительно в стеклообразующем расплаве, цель которого состояла в максимально возможном снижении содержания атомов Мо⁺⁵ в отверждаемом расплаве. Применительно к халькогенидным стеклам это воздействие заключается в отделении требуемого количества летучего компонента из расплава ректификацией, чтобы обеспечить заданный макросостав получаемого стекла. В ходе ректификации попутно достигалось выведение примеси водорода из системы в форме йодоводорода.

При выполнении исследований обращалось внимание на скорости процессов, вызыванных внешним воздействием, что позволило сформулировать практические рекомендации по получению стекол. Речь

идет о кратковременности окислительного действия компонентов шихты в расплаве для получения ТМС, что определяет предпочтительность способов получения стекол с непродолжительной гомогенизацией расплава.

Общим в новых методах получения теллуритно-молибдатных и халькойодидных стекол является выведение части компонентов в другую фазу на стадии формирования шихты. При осаждении шихты для синтеза ТМС часть компонентов остается в водном растворе. При получении халькойодидных стекол в газовую фазу отделяется йод, и образуется расплав, подлежащий гомогенизации в качающейся печи.

Результаты проведенных исследований по синтезу халькойодидных 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 $TeO_2 - MoO_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$ 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 Мо⁺⁵. Их появление в стекле Mo^{+6} восстановления в есть следствие триоксиде молибдена, макрокомпонента шихты, при ее гомогенизирующем плавлении. Содержание Мо⁺⁵ в стеклах зависит от температуры и продолжительности плавления содержания В ней компонентов с восстановительным шихты, И окислительным действием. Вклад Мо⁺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 практической реализации при 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 Мо⁺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.

реализован способ 3. Предложен и получения теллуритномолибдатных 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 Мо⁺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 Мо⁺⁶.

6. Установлены границы области стеклообразования в трехкомпонентных системах $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$. Из нескольких видов шихты получены стекла этих систем в широком интервале составов, содержащие до 40 % мол. $BiO_{1.5}$ до 30 % мол. $LaO_{1.5}$ или $PrO_{1.5}$, 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 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 Мо⁺⁵ на прозрачность стекол в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Значения коэффициента экстинкции Mo^{+5} в стеклах систем $TeO_2 - MoO_3$ и $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ на 730 нм И длинах волн 920 нм составляют 8000 дБ / км · ppm И 5000 дБ / км · ppm соответственно и сопоставимы с коэффициентами Cr^{+3} Cu^{+2} (8240 дБ / км · ppm и И экстинкции 4700 дБ / км · ppm соответственно).

9. Охарактеризованы магнитооптические свойства празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Получены стекла, содержащие до 25 % мол. PrO_{1.5} с высокой прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, обладающие значением постоянной Верде 0.29 мин / (Э · 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.

Список использованных источников

1. Berzelius, J.J. Untersuchung uber die Eigenschaften des Tellurs / J.J.Berzelius // Annalen der Physik und Chemie. – 1834. – Bd. 32. – S. 577 – 627.

2. Stanworth, J.E. Tellurite Glasses / J.E.Stanworth // Nature. - 1952. - V. 169. - P. 581 - 582.

3. Baynton, P.L. Glasses Based on the Oxides of Molybdenum, Tungsten and Uranium / P.L.Baynton, H.Rawson, J.E.Stanworth // Nature. – 1956. – V. 178. – P. 910 – 911.

4. Yakhkind, A.K. Tellurite Glasses / A.K.Yakhkind // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – V. 49, No. 12. – P. 670 – 675.

5. Imaoka, M. Studies of the Glass-formation Range of Tellurite Systems. Investigations of the Glass-Formation Range 4 / M.Imaoka, T.Yamazaki // Journal of the Ceramic Association, Japan. – 1968. – V. 76, No. 5. – P. 160 – 172.

6. Kozhukharov, V. Glass-Formation Range in Binary Tellurite Systems Containing Transition Metal Oxides / V.Kozhukharov, M.Marinov, G.Grigorova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1978. – V. 28. – P. 429 – 430.

7. Kozhukharov, V. Investigation on the $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ System. II. Properties of the Obtained Glasses / V.Kozhukharov, M.Marinov, S.Nikolov, G.Bliznakov, D.Klissurski // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 1981. – V. 476. – P. 179 – 187.

8. 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.

9. Imaoka, M. Glass formation range and glass structure / M.Imaoka // Advances in Glass Technology. – New York: Plenum Press, 1962. – Part 1. – P. 149 - 164.

10. Mochida, N. Properties and Structure of the Binary Tellurite Glasses Containing Mono- and Di-valent Cations / N.Mochida, K.Takahashi, K.Nakata, S.Shibusawa // Journal of the Ceramic Association, Japan. – 1978. – V. 86, No. 7. – P. 316 – 326.

11. 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 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1980. – V. 463. – P. 213 – 226.

12. Dimitriev, Y. Glass Formation in the $TeO_2 - MoO_3 - CeO_2$ System / Y.Dimitriev, J.C.J.Bart, I. Ivanova, V.Dimitrov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1988. – V. 562. – P. 175 – 185.

13. Тищенко, Н.И. Фазовые равновесия и стеклообразование в системе Na₂O – MoO₃ – TeO₂ / Н.И.Тищенко, В.В.Сафонов // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т. 28, вып. 5. – С. 1288 – 1290.

14. Димитриев Я., Кашчиева Е., Иванова И., Христова Д. // Строит. матер. силик. пром. – 1983. – Т. 24, № 9. – С. 24 – 27. – Цитируются по: Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. В 4-х томах. Т. 4. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1975. – 632 с.

15. Сафонов, В.В. Изучение взаимодействия компонентов в хлоридно-оксидной системе ZnCl₂ – MoO₃ – TeO₂ / В.В.Сафонов, Н.И.Тищенко // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, вып. 5. – С. 1266 – 1268.

16. Сафонов, В.В. Фазовые равновесия и стеклообразование в системе BaCl₂ – MoO₃ – TeO₂ / В.В.Сафонов, Д.В.Баяндин, М.В.Лавриенкова // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34, вып. 2. – С. 487 – 489.

17. 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 // Journal of Materials Science. - 1986. - V. 21. - P. 142 - 146.

18. Singh, R. DC Conductivity of Molybdenum Tellurite Glasses / R.Singh, J.S.Chakravarthi // Physical Review B. – 1995. – V. 51, No. 22. – P. 16396 – 16399.

19. Shaltout, I. Manifestation of Nd Ions on the Structure, Raman and IR Spectra of $(TeO_2-MoO_3-Nd_2O_3)$ glasses / I.Shaltout, Y.Badr // Journal of Materials Science. 2005. V. 40. P. 3367 – 3373.

20. Sekiya, T. Structural Study of $TeO_2 - MoO_3$ Glasses / T.Sekiya, N.Mochida, Sh.Ogawa // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – V. 185. – P. 135 – 144.

21. Mekki, A. Structural and Magnetic properties of MoO₃–TeO₂ Glasses / A.Mekki, G.D.Khattak, L.E.Wenger // Journal of Non-Crystalline Solids.– 2005.– V. 351. – P. 2493 – 2500.

22. Pal, M. Structural and Electrical Properties of MoO₃–TeO₂ Glasses / M.Pal, K.Hirota, Y.Tsujigami, H.Sakata // Journal of Physics D: Applied Physics.– 2001.– V. 34.– P. 459–464.

23. Elkholy, M.M. A.c. Conductivity of Tellurite Glasses / M.M.Elkholy, R.A.El-Mallawany // Materials Chemistry and Physics. – 1995. – V. 40. – P. 163 – 167.

24. El-Malawany, R.A. Dielectric Properties and Polarizability of Molybdenum Tellurite Glasses / R.A.El-Malawany, L.M.Sharaf El-Deen, M.M.El-Kholy // Journal of Materials Science.– 1996.– V. 31.– P. 6339–6343.

25. Churbanov, M.F. Glasses of $TeO_2 - WO_3$ and $TeO_2 - WO_3 - La_2O_3$ Systems for Fiber Optics / M.F.Churbanov, G.E.Snopatin, E.V.Zorin, S.V.Smetanin, E.M.Dianov, V.G.Plotnichenko, V.V.Koltashev, E.B.Kryukova, I.A.Grishin, G.G.Butsin // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.-2005.- V. 7, No. 4. - P. 1765 - 1772.

26. Moiseev, A.N. Production of $TeO_2 - ZnO$ Glasses by Chemical Vapor Deposition from Organo-Metallic Compounds / A.N.Moiseev, A.V.Chilyasov, V.V.Dorofeev, O.A.Vostrukhin, E.M.Dianov, V.G.Plotnichenko, V.V.Koltashev // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2005.- V. 7, No. 4. - P. 1875 – 1879.

27. Weng, L. Preparation of the $TeO_2 - TiO_2$ Thin Films by Sol Gel Processes / L.Weng, S.Hodgson, J.Ma // Journal of Materials Science Letters.-1999.- V. 18.- P. 2037 - 2039.

28. Dimitriev, Y. Structure of Glasses of the $TeO_2 - MoO_3$ System / Y.Dimitriev, J.C.J.Bart, V.Dimitrov, M.Arnaudov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1981. – V. 479, No. 8. – P. 229 – 240.

29. Neov, S. Investigation of Short-Range Atomic Order in Glasses from the $MoO_3 - TeO_2$ System / S.Neov, I.Gerasimova, B.Sidzhimov, V.Kozhukharov, P.Mikula // Journal of Material Science. – 1988. – V. 23. – P. 347 – 352.

30. Dimitriev, Y. IR Spectra and Structures of Tellurite Glasses / Y.Dimitriev, V.Dimitrov, M.Arnaudov // Journal of Material Science. – 1983. – V. 18. – P. 1353 – 1358.

31. Chowdari, B.V.R. Synthesis and Characterization of $xCu_2O \cdot yTeO_2 \cdot (1-x-y)MoO_3$ Glass System / B.V.R.Chowdari, K.L.Tan, Fang Ling // Solid State Ionics. – 1998. – V. 113 – 115. – P. 711 – 721.

32. Chowdari, B.V.R. Studies on $Ag_2O \cdot M_xO_y \cdot TeO_2$ ($M_xO_y = WO_3$, MoO_3 , P_2O_5 and B_2O_3) Ionic Conducting Glasses / B.V.R.Chowdari, P.Pramoda Kumari // Solid State Ionics. – 1998. – V. 113 – 115. – P. 665 – 675.

33. Noguera, O. Vibrational and Structural Properties of Glass and Crystalline Phases of TeO_2 / O.Noguera, T.Merle-Méjean, A.P.Mirgorodsky, M.B.Smirnov, P.Thomas, J.C.Champarnaud-Mesjard // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2003.- V. 330. - P. 50 - 60.

34. Arnaudov, M. Infrared- Spectral Investigation of Tellurites / M.Arnaudov, V.Dimitrov, Y.Dimitriev, L.Markova // Materials Research Bulletin. – 1982. – V. 17. – P. 1121 – 1129.

35. Sotani, N. Preparation and Characterization of Hydrogen Molybdenum Bronzes, H_xMoO_3 / N.Sotani, K.Eda, M.Sadamatu, S.Takagi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1989. – V. 62. – P. 903 – 907.

36. Sekiya, T. Raman Spectra of $MO_{1/2}$ – TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) Glasses / T.Sekiya, N.Mochida, A.Ohtsuka, M.Tonokawa // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1992.– V. 144. – P. 128 – 144.

37. Tanaka, K. Structure and Ionic Conductivity of LiCl–Li₂O–TeO₂ Glasses / K.Tanaka, T.Yoko, H.Yamada, K.Kamiya // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1988.– V. 103. – P. 250 – 256.

38. Tatsumisago, M. Raman Spectra of TeO_2 –Based Glasses and Glassy Liquids: Local Structure Change with Temperature in Relation to Fragility of Liquid / M.Tatsumisago, S.-K.Lee, T.Minami, Y.Kowada // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1994.– V. 177. – P. 154 – 163.

39. Himei, Y. Coordination Change of Te Atoms in Binary Tellurite Glasses / Y.Himei, A.Osaka, T.Nanba, Y.Miura // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1994.– V. 177. – P. 164 – 169.

40. Minami, T. Infrared Spectra and Structure of Superionic Conducting Glasses in the System $AgI-Ag_2O-MoO_3$ / T.Minami, T.Katsuda, M.Tanaka // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1978.– V. 29. – P. 389 – 395.

41. Znášik, P. Preparation, Infrared Spectra and Structure of Glasses in the System CuCl–Cu₂O–($P_2O_5 + MoO_3$) / P.Znášik, M.Jamnický // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1992.– V. 146. – P. 74 – 80.

42. Moguš-Milanković, A. Spectroscopic Investigation of MoO_3 -Fe₂O₃-P₂O₅ and SrO-Fe₂O₃-P₂O₅ Glasses. Part I. / A.Moguš-Milanković, A.Šantić, A.Gajović, D.E.Day // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2003.- V. 325. - P. 76 – 84.

43. Bridge, B. Composition Dependence of the Infra-Red Absorption Spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues / B.Bridge, N.D.Patel // Journal of Non-Crystalline Solids.- 1987.- V. 91. -P. 27 - 42.

44. El-Mallawany, R. Elastic Constants of Semiconducting Tellurite Glasses / R.El-Mallawany, M.Sidkey, A.Khafagy, H.Afifi // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 37. – P. 295 – 298.

45. Ghosh, A. Electrical Transport Properties of Molybdenum Tellurite Glassy Semiconductors / A.Ghosh // Philosophical Magazine B. – 1990. – V. 61, No 1. – P. 87 – 96.

46. Takebe, H. Refractive-Index Dispersion of Tellurite Glasses in the Region from 0.40 to $1.71 \mu m$ / H.Takebe, Sh.Fujino, K.Morinaga // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77, No. 9. – P. 2455 – 2457.

47. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И.Ефимов, Л.П.Белорукова, И.В.Василькова, В.П.Чечет. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.

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. Павлушкин, Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М.Павлушкин, Г.Г.Сентюрин, Р.Я.Ходаковская. – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 512 с.

50. Зимин, В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента / В.С.Зимин. – М.: Химия, 1974. – 328 с.

51. Голь, М.М. Руководство по основам стеклодувного дела / М.М.Голь. – Л.: Химия, 1967. – 120 с.

52. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М.Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

53. Doremus, R.H. Glass Science / R.H.Doremus. – New York: John Wiley & Sons, 1994. – 386 p.

54. Baynton P., Rawson Stanworth J. // Proc. 4th Int. Glass Congress. Paris, 1956. – P. 52 – 61. – Цитируется по: El-Mallawany R.A.H. Tellurite glasses handbook: physical properties and data. – New York: CRC Press, 2002. – 525 p.

55. Гельман, Э.Б. Температурные коэффициенты расширения / Э.Б.Гельман // Физические величины. Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 222 – 253.

56. Кикоин, А.К. Молекулярная физика / А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

57. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Т. 1. Механика / Д.В.Сивухин. – М.: Наука, 1974. – 520 с.

58. Barker, R.E. An Approximate Relation between Elastic Moduli and Thermal Expansivities / R.E.Barker // Journal of Applied Physics. -1963. - V. 34, No. 1. - P. 107 - 116.

59. Розенберг, В.М. Модули упругости / В.М.Розенберг // Физическая энциклопедия. Гл. ред. А.М.Прохоров. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – Т. 3. – С. 176 – 177.

60. Ленский, В.С. Модули упругости / В.С.Ленский // Физический энциклопедический словарь. Гл. ред. А.М.Прохоров. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1995. – С. 427 – 428.

61. Qiu, H.H. Synthesis and Electrical Properties of $Fe_2O_3 - MoO_3 - TeO_2$ Glasses / H.H.Qiu, M.Kudo, H.Sakata // Materials Chemistry and Physics. – 1997. – V. 51. – P. 233 – 238.

62. Chowdari, B.V.R. Effect of Mixed Glass-Formers in $Ag_2O - MoO_3 - TeO_2$ System / B.V.R.Chowdari, P.Pramoda Kunari // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58, No. 3. – P. 515 – 525.

63. Mott, N.F. Electrons in Disordered Structures / N.F.Mott // Advances in Physics. – 1967. – V. 16. – P. 49 – 144.

64. Mott, N.F. Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions / N.F.Mott // Journal of Non-Crystalline Solids. -1968. - V. 1. - P. 1 - 17.

65. Austin, I.G. Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials / I.G.Austin, N.F.Mott // Advances in Physics. – 1969. – V. 18. – P. 41 – 102.

66. Sayer, M. The Application of Small Polaron Theory to Transition Metal Oxide Glasses / M.Sayer, A.Mansingh // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1983. - V. 58. - P. 91 - 98.

67. Miller, A. Impurity Conduction at Low Concentrations / A.Miller, E.Abrahams // Physical Review. – 1960. – V. 120, No. 3. – P. 745 – 755.

68. Богомолов, В.Н. О поляронной природе носителей тока в рутиле (TiO₂) / В.Н.Богомолов, Е.К.Кудинов, Ю.А.Фирсов // Физика твердого тела. – 1967. – Т. 9, № 11. – С. 3175 – 3191.

69. Cohen, M.H. Review of the Theory of Amorphous Semiconductors / M.H.Cohen // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1970. – V. 4. – P. 391 – 409.

70. Dhawan, V.K. DC Conductivity of $V_2O_5 - TeO_2$ Glasses / V.K.Dhawan, A.Mansingh, M.Sayer // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 51. – P. 87 – 103.

71. Chopra, N. Dc Conductivity of Binary and Modified Transition Metal Oxide Glasses / N.Chopra, V.Gupta, A.Mansingh, G.K.Chadha // Philosophical Magazine B. – 1997. – V. 75, No. 2. – P. 249 – 259.

72. Hampton, R.N. The Electrical Conductivity of Pure and Binary TeO_2 Glasses / R.N.Hampton, W.Hong, G.A.Saunders, R.A.El-Mallawany // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – V. 94. – P. 307 – 314. 73. El-Mallawany, R. Theoretical Analysis of the Electrical Properties of Tellurite Glasses / R.El-Mallawany // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 37. – P. 376 – 381.

74. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А.Аппен. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1974. – 352 с.

75. Ghosh, G. Sellmeier Coefficient and Chromatic Dispersions for Some Tellurite Glasses / G.Ghosh // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – V. 78, No. 10. – P. 2828 – 2830.

76. Wemple, S.H. Optical Oscillator Strengths and Excitation Energies in Solids, Liquids, and Molecules / S.H.Wemple // Journal of Chemical Physics. – 1977. – V. 67. – P. 2151 – 2168.

77. Kim, S.-H. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glasses / S.-H.Kim, T.Yoko, S.Sakka // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – V. 76, No. 10. – P. 2486 – 2490.

78. Kim, S.-H. Nonlinear Optical Properties of TeO_2 -Based Glasses: $La_2O_3 - TeO_2$ Binary System / S.-H.Kim, T.Yoko, S.Sakka // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – V. 76, No. 4. – P. 865 – 869.

79. Kim S.-H. Nonlinear Optical Properties of TeO_2 -Based Glasses: MO_x -TeO₂ (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) Binary Glasses / S.-H.Kim, T.Yoko // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – V. 78, No. 4. – P. 1061 – 1065.

80. El-Mallawany, R.A.H. Tellurite Glasses Handbook. Physical Properties and Data / R.A.H.El-Mallawany. – New York: CRC Press, 2002.

81. Бродов, М.Е. Электро-, магнито-, пьезооптические и нелинейные оптические эффекты / М.Е.Бродов, В.П.Яновский // Физические величины: Справочник.- Под ред. И.С.Григорьева и Е.З.Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 860 – 894.

82. Handbook of Optical Materials // Editor-in-Chief M.J.Weber. – New York: CRC Press LLC, 2003. – 499 p.

83. Yano, T. Tellurite Glass: A New Acousto-Optic Material / T.Yano, A.Fukumoto, A.Watanabe // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42, No. 10. – P. 3674 – 3676.

84. El-Mallawany, R. Ultrasonic Attenuation of Tellurite Glasses / R.El-Mallawany, M.Sidkey, A.Khafagy, H.Afifi // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 37. – P. 197 – 200.

85. El-Mallawany, R. Theoretical Analysis of Ultrasonic Wave Attenuation and Elastic Moduli of Tellurite Glasses / R.El-Mallawany // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 39. – P. 161 – 165.

86. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J.Tauc, R.Grigorovici, A.Vancu // Physica Status Solidi. – 1966. – V. 15. – P. 627 – 637.

87. Davis, E.A. Conduction in Non-Crystalline Systems. V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors / E.A.Davis, N.F.Mott // Philosophical Magazine. – 1970. – V. 22. – P. 903 – 922.

88. 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.

89. Hekmat-Shoar, M.K. Some Studies of the Optical Properties of Molybdenum-Phosphate Glasses / M.K.Hekmat-Shoar, C.A.Hogarth, G.R.Moridi // Journal of Materials Science. – 1991. – V. 26. – P. 904 – 908.

90. Selvaraj, U. ESR and Optical Studies of Mo^{5+} and W^{5+} Ions in Phosphomolybdate and Phosphotungstate Glasses / U.Selvaraj, K.J.Rao // Chemical Physics. – 1988. – V. 123. – P. 141 – 150.

91. Syam Prasad, P. Dielectric Dispersion in the PbO– MoO_3 – B_2O_3 Glass System / P.Syam Prasad, B.V.Raghavaiah, R.Balaji Rao, C.Laxmikanth, N.Veeraiah // Solid State Communications. – 2004. – V. 132. – P. 235 – 240.

92. Srinivasarao, G. Characterization and Physical Properties of $PbO - As_2O_3$ Glasses Containing Molybdenum Ions / G. Srinivasarao, N.Veeraiah // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 166. – P. 104 – 117.

93. Goldstein, A. On Some *d*¹ Ions Spectra in Oxide Glasses / A.Goldstein, V.Chiriac, D.Becherescu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – V. 92. – P. 271 – 277.

94. Cozar, O. ESR Studies of Mo^{5+} Ions in Potassium-Borate and Soda-Phosphate Glasses / O.Cozar, I.Ardelean, S.Simon, L.David // Solid State Communications. – 1993. – V. 85, No. 5. – P. 461 – 465.

95. Вейнберг, Т.И. Изучение окраски фосфатных стекол ионами молибдена / Т.И.Вейнберг, Г.А.Махлина // Журнал физической химии. – 1962. – Т. 36, № 2. – С. 282 – 288.

96. Sreedhar, B. Preparation and Characterization of Lithium Fluorophosphate Glasses Doped with MoO_3 / B.Sreedhar, M.Sairam, D.K.Chattopadhyay, K.Kojima // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V. 92. – P. 492 – 498.

97. Ахманов, С.А. Нелинейная оптика / С.А.Ахманов // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М.Прохоров. – М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. – Т. 3. – С. 292 – 305.

98. Adair, R. Nonlinear Refractive-Index Measurements of Glasses Using Three-Wave Frequency Mixing / R.Adair, L.L.Chase, S.A.Payne // Journal of the Optical Society of America. – 1987. – V. B4. – P. 875 – 881.

99. Adair, R. Nonlinear Refractive Index of Optical Crystals / R.Adair, L.L.Chase, S.A.Payne // Physical Review B. – 1989. – V. 39, No. 5. – P. 3337 – 3350.

100. Boling, N.L. Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Changes in Optical Solids / N.L.Boling, A.J.Glass, A.Owyoung // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1978. – V. QE–14, No. 8. – P. 601 – 608.

101. Chang, T.Y. Fast Self-Induced Refractive Index Changes in Optical Media: A Survey / T.Y.Chang // Optical Engineering. – 1981. – V. 20, No. 2. – P. 220 – 232.

102. Fournier, J.T. The Nonlinear Refractive Index of Glass / J.T.Fournier, E.Snitzer // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1974. – V. QE–10, No. 5. – P. 473 – 475.

103. Petrini, G. Das Phasendiagramm des Systems $TeO_2 - MoO_3$ / G.Petrini, J.C.J.Bart // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1981. – Bd. 474. – P. 229 – 232.

104. 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.

105. Сафонов, В.В. Система PbCl₂ – MoO₃ – TeO₂ / В.В.Сафонов, И.А.Казакова // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 8. – С. 2109 – 2111.

106. Arnaud, Y. Structure Cristalline de l'Oxyde Mixte de Molybdène-Tellure: $MoTe_2O_7$ / Y.Arnaud, M.T.Averbuch-Pouchot, A.Durif, J.Guidot // Acta Crystallographica B. – 1976. – V. 32. – S. 1417 – 1420.

107. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г.Роусон. Под. ред. Р.И.Красновой. – М.: Химия, 1970. – 195 с.

108. Baran, E.J. Das Schwingungsspektrum von α -Te₂MoO₇ und ein Vorschlag zur Struktur der Telluromolybdate zweiwertiger Kationen / E.J.Baran, I.L.Botto, L.L.Fournier // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1981. – Bd. 476, No. 5. – S. 214 – 220.

109. Bart, J.C.J. The Binary Oxide System $TeO_2 - MoO_3$ / J.C.J.Bart, G.Petrini, N.Giordano // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1975. – V. 412. – P. 258 – 270.

110. Hayashi H. α -Te₂MoO₇, as an Active Species in the Vapor-Phase Selective Oxidation of Ethyl Lactate to Pyruvate over TeO₂ – MoO₃ / H.Hayashi,

S.Sugiyama, N.Masaoka, N.Shigemoto // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1995. – V. 34. – P. 135 – 139.

111. Hayashi, H. Additive Telluromolybdates. Structure and Catalysis in Oxidation / H.Hayashi // Catalysis Surveys from Japan. -1999. - V. 3. - P. 43 - 52.

112. Kaddouri, A. Isothermal Reduction Behaviour of Some Metal Molybdates: Selective Light Alkane Oxydehydrogenation and/or Olefins Partial Oxidation / A.Kaddouri, R.Del Rosso, C.Mazzocchia, P.Gronchi, D.Fumagalli // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – V. 66. – P. 63 – 78.

113. Robin, J.Y. Sur une nouvelle combinaison definie entre les oxydes de tellure et de molybdene et son activite en catalyse d'oxydation du propene / J.Y.Robin, Y.Arnand, J.Guidot, J.E.Germain // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. – 1975. – V. C280. No. 14. – P. 921 – 923.

114. Демина, Л.А. Физико-химическое изучение системы Ві₂O₃ – TeO₂ / Л.А.Демина, В.А.Долгих, Б.А.Поповкин, А.В.Новоселова // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 244, №1. – С. 94 – 97.

115. Демина, Л.А. Рентгенографическое исследование смешанных оксидов висмута (III) и теллура (IV) / Л.А.Демина, В.А.Долгих // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 4. – С. 949 – 953.

116. Schmidt, P. Untersuchungen zum ternären System Bi/Te/O. I. Das Zustandsdiagramm des quasibinären Schnittes Bi_2O_3/TeO_2 / P.Schmidt, H.Oppermann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1997. – Bd. 623. – S. 174 – 178.

117. Pöppl, L. Reactions and Phases within the TeO_2 –Rich Part of the $Bi_2O_3 - TeO_2$ System. The Non-Equilibrium Phase Diagram / L.Pöppl, Zs.Szaller // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – V. 74. – P. 375 – 386.

118. Kikuchi, T. Pseudo-Binary System $Bi_2O_3 - TeO_2$ in Air / T.Kikuchi, Y.Kitami, M.Yokoyama, H.Sakai // Journal of Materials Science. – 1989. – V. 24. – P. 4275 – 4278.

119. Frit, B. Le systeme $Bi_2O_3 - TeO_2$ a 750 °C / B.Frit, M.Jaymes, G.Perez, P.Hagenmuller // Revue de Chimie Minerale. – 1971. – T. 8. – P. 453 – 461.

120. Frit, B. Le systeme $Bi_2O_3 - TeO_2$ a 450 °C / B.Frit, M.Jaymes // Revue de Chimie Minerale. – 1972. – T. 9. – P. 837 – 844.

121. Szaller, Zs. Study of the Formation of $Bi_2Te_4O_{11}$ / Zs.Szaller, L.Pöppl, Gy.Lovas, I.Dódony // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 121. – P. 251 – 261.

122. Dityatyev, O.A. Phase Equilibria in the $Bi_2TeO_5 - Bi_2SeO_5$ System and a High Temperature Neutron Powder Diffraction Study of Bi_2SeO_5 / O.A.Dityatyev, P.Smidt, S.Yu.Stefanovich, Ph.Lightfoot, V.A.Dolgikh, H.Oppermann // Solid State Sciences. – 2004. – V. 6. – P. 915 – 922.

123. Долгих, В.А. Исследование некоторых разрезов системы Ві₂O₃ – ТіО₂ – ТеО₂ / В.А.Долгих, А.Н.Топин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 2143 – 2147.

124. Szaller, Zs. Comparative Study of Bismuth Tellurites by Infrared Absorption Spectroscopy / Zs.Szaller, L.Kovács, L.Pöppl // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 152. – P. 392 – 396.

125. Пашинкин, А.С. Некоторые вопросы химии и термодинамики кислородных соединений теллура в связи с окислением теллуридов / А.С.Пашинкин, В.А.Долгих // Журнал неорганической химии. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 190 – 195.

126. Kang Min Ok. Bi_2TeO_5 : Synthesis, Structure, and Powder Second Harmonic Generation Properties / Kang Min Ok, N.S.P.Bhuvanesh, P.Shiv Halasyamani // Inorganic Chemistry. – 2001. – V. 40. – P. 1978 – 1980.

127. Mercurio, D. On the Crystal Structure of $Bi_2Te_2O_7$ / D.Mercurio, J.C.Champarnaud-Mesjard, I.Gouby, B.Frit // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1998. – V. 35. – P. 49 – 65.

128. Mercurio, D. Diffraction Patterns from Ordered Intergrowth Phases in the $Bi_2O_3 - TeO_2$ System / D. Mercurio, B.Frit, G.Harburn, B.H.Parry, R.P.Williams, R.J.D.Tilley // Physica Status Solidi A. – 1988. – V. 108. – P. 111 – 122.

129. Lovas, Gy.A. On the Phase Transitions of $Bi_2Te_4O_{11}$ / Gy.A.Lovas, I.Dodony, L.Pöppl, Zs.Szaller // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 135. – P. 175 – 181.

130. Sakai, H. Investigation of a High-Temperature Phase of $3Bi_2O_3 \cdot 2TeO_2$ binary oxide / Hiroshi Sakai, Mihoko Yamamoto, Satoru Nakashima, Yutaka Maeda // Hyperfine Interactions. – 1994. – V. 90. – P. 401 – 405.

131. Яхкинд, А.К. Диаграммы равновесия бинарных теллуритных систем с окислами бария и висмута / А.К.Яхкинд, Н.С.Мартыщенко // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 12. – С. 2186 – 2189.

132. Яхкинд, А.К. Физико-химические свойства и структура теллуритных стекол / А.К.Яхкинд // Структура и физико-химические

свойства неорганических стекол / Под ред. А.Г.Власова, В.А.Флоринской. – Л.: Химия, 1974. – С. 285 – 353.

133. Pöppl, L. Oxidation of Bismuth Tellurite, Bi_2TeO_5 . I. Thermoanalytical and Optical Microscopic Studies / L.Pöppl, I.Földvári, G.Várhegyi // Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – V. 161. – P. 365 – 372.

134. Thomas, P. Crystal Structure of a New Mixed-Valence Bismuth Oxotellurate $Bi_2Te^{IV}Te^{VI}O_8$ / P.Thomas, B.Jeansannetas, J.-C.Champarnaud-Mesjard, B.Frit // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1996. – V. 33. – P. 637 – 646.

135. Udovic, M. Phase Formation and Dielectric Characterization of the $Bi_2O_3 - TeO_2$ System Prepared in an Oxygen Atmosphere / M.Udovic, M.Valant, D.Suvorov // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – P. 591 – 597.

136. Udovic, M. Phase Formation and Crystal-Structure Determination in the Bi_2O_3 -TiO₂-TeO₂ System Prepared in an Oxygen Atmosphere / M.Udovic, M.Valant, B.Jančar, D.Suvorov, A.Meden, A.Kočevar // Journal of American Ceramic Society. – 2006. – V. 89 [11]. – P. 3462 – 3469.

137. Udovic, M. Thermal Characteristics, Raman Spectra and Structural Properties of New Tellurite Glasses within the $Bi_2O_3 - TiO_2 - TeO_2$ System / M.Udovic, P.Thomas, A.Mirgorodsky, O.Durand, M.Soulis, O.Masson, T.Merle-Méjean, J.C.Champarnaud-Mesjard // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 3252 – 3259.

138. Udovic, M. Formation and Decomposition of the Bi_2TeO_6 Compound / M.Udovic, M.Valant, D.Suvorov // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 953 – 958.

139. Frit, B. Synthése et etude structurale des tellurates de bismuth / B.Frit, M.Jaymes // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1974. – T. 78. – P. 402 – 406.

140. Gospodinov, G.G. Synthesis, Crystallographic Data and Thermostability of Some Metal Ortho-Tellurates of the Type Me_3TeO_6 and Me_2TeO_6 / G.G.Gospodinov, K.M.Gjurova // Thermochimica Acta. – 1985. – V. 83. – P. 243 – 252.

141. Trömel, M. Lanthanoidtellurate Ln_2TeO_6 / M.Trömel, F.W.Hützler, H.-G.Burckhardt, Chr.Platte, E.Münch // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1987. – Bd. 551. – S. 95 – 100.

142. Blasse, J. Lanthanide Tellurates Ln_6TeO_{12} / J.Blasse // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1969. – V. 31. – P. 3335 – 3336.

143. Natansohn, S. The Synthesis and Structure of Rare-Earth and Indium Tellurates $R_2 TeO_6$ / S.Natansohn // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1968. – V. 30. – P. 741 – 745.

144. Ali (Basu), M. Standard enthalpy of formation of $La_2Te_3O_9$ and $La_2Te_4O_{11}$ / M.Ali (Basu), S.R.Bharadwaj, S.C.Kumar, D.Das // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – V. 347. – P. 69 – 72.

145. Redman, M.J. Compound Formation in the Systems Rare Earth Oxides – Tellurium Oxide / M.J.Redman, W.P.Brinne, J.R.Carter // Journal of the Less-Common Metals. – 1968. - V. 16. - P. 407 - 413.

146. Pat. 3723600 USA. C22B 59/00. Rare Earth Tellurites and Method of Producing Same / M.J.Redman. – Filed 18.10.1971. – Publ. 27.03.1973.

147. Ijjaali, I. Synthesis and Characterization of the Wide Band-Gap Compound $Pr_2Te_4O_{11}$ / I.Ijjaali, C.Flaschenriem, J.A.Ibers // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 354. – P. 115 – 119.

148. Trömel, M. Anti-Glass Phases and Other Lanthanide Tellurates with Fluorite-Related Structures / M.Trömel, F.W.Hützler, E.Münch // Journal of the Less-Common Metals. -1985. - V. 110. - P. 421 - 424.

149. Kent, R.A. The Preparation and Poperties of Some Lanthanum (III) Monotellurooxides / R.A.Kent, H.A.Eick // Inorganic Chemistry. – 1962. – V. 1. – P. 956 – 958.

150. Störm, S.H. Hydrothermal Preparation of Tellurium Compounds / S.H.Störm, C.A.Norlund // Acta Chemica Scandinavica. – 1969. – V. 23. – P. 701 – 702.

151. Dobrowolski, J. Tellurites des elements des terres rares / J.Dobrowolski // Roczniki chemii. – 1966. – V. 40. – S. 1169 – 1172.

152. Волошина, А.Л. Физико-химические основы получения теллуритов редкоземельных металлов / А.Л.Волошина, В.А.Оболончик // Украинский химический журнал. – 1982. – Т. 48. – С. 1028 – 1030.

153. Prasad, S. Conductometric Study of the Quantitative Precipitation of Lanthanum and Neodymium as Normal Tellurites / S.Prasad, K.C.Pathak // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1966. – V. 12. – P. 360 – 362.

154. Gonzáles, C.J. Lanthanoid and Yttrium Tellurates / C.J.Gonzáles, R.A.Guedes de Carvalho // Thermochimica acta. – 1978. – V. 24. – P. 167 – 175.

155. Hutzler, F.W. Setenerdtellurate (VI) $R_2 TeO_6$ / F.W.Hutzler, H.J.Burchardt, M.Trömel // Zeitschrift für Kristallographie. – 1983. – Bd. 162. – S. 116 – 117.

156. Dimitriev, Y.B. Regions of Glass Formation in the Systems of $M_2O_3(MO_2) - TeO_2 - V_2O_5$ / Y.B.Dimitriev, M.R. Marinov, M.P.Ivanova, L.Lakov // Доклады Болгарской АН. – 1972. – T. 25. – C. 1533 – 1536.

157. Vogel, W. Untersuchunge an tellurit Gläsern / W.Vogel, H.Bürger, F F.olger, R.Ochrling // Silikattechnik. – 1974. – Bd. 25. – S. 206 – 207.

158. Sperlich, G. Crystal Field Splitting of S-State Ions in TeO_2 and Amorphous $TeO_2 - V_2O_5$ / G.Sperlich, P.Urban // Physica Status Solidi B. – 1974. – V. 61. – P. 475 – 483.

159. Ковалева, И.В. Адсорбционные и люминесцентные характеристики РЗЭ активаторов в теллуритном стекле / И.В.Ковалева, В.П.Колобков, А.К.Яхкинд // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1. – С. 308 – 313.

160. Chen, T. The Compounds and the Phase Diagram of MoO_3 -Rich $Bi_2O_3 - MoO_3$ System / Tu Chen, G.S.Smith // Journal of Solid State Chemistry. – 1975. – V. 13. – P. 288 – 297.

161. Egashira, M. Phase Diagram of the System $Bi_2O_3 - MoO_3$ / M.Egashira, K.Matsuo, S.Kagawa, T.Seiyama // Journal of Catalysis. - 1979. - V. 58. - P. 409 - 418.

162. Гетьман, Е.И. Уточнение диаграммы состояния MoO₃ – Bi₂O₃ в области состава Bi₂(MoO₄)₃ / Е.И.Гетьман, В.И.Марченко // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т. 26, вып. 4. – С. 1034 – 1037.

163. Ерман, Л.Я. Диаграмма состояния системы Bi₂O₃ – MoO₃ / Л.Я.Ерман, Е.Л.Гальперин, Б.П.Соболев // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. 16, вып. 2. – С. 490 – 495.

164. Kohlmuller, R. Étude du système $Bi_2O_3 - MoO_3$ / R.Kohlmuller, J.–P.Badaud // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1969. – No. 10. – P. 3434 – 3439.

165. Ерман, Л.Я. Исследование фаз в системе Bi₂O₃ – MoO₃ / Л.Я.Ерман, Е.Л.Гальперин // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15, № 3. – С. 868 – 874.

166. Miyazawa, S. Single Crystals in the $Bi_2O_3 - MoO_3$ Binary System: Growth and Optical Properties / S.Miyazawa, A. Kawana, H.Koizumi, H.Iwasaki // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9. – P. 41 – 51.

167. Buttrey, D.J. Compositional and Structural Trends among the Bismuth Molybdates / D.J.Buttrey // Topics in Catalysis. -2001. - V. 15, No. 2 - 4. - P. 235 - 239.

168. Milanova, M. Glass Formation in the $MoO_3 - Bi_2O_3 - PbO$ System / M.Milanova, R.Iordanova, Y.Dimitriev, D.Klissurski // Journal of Materials Science. - 2004. - V. 39. - P. 5591 - 5593.

169. Buttrey, D.J. Characterization of a New Bismuth Molybdate Phase – $Bi_{38}Mo_7O_{78}$ / D.J.Buttrey, D.A.Jefferson, J.M.Thomas // Materials Research Bulletin. – 1986. – V. 21. – P. 739 – 744.

170. Antonio, M.R. Structural Characterization of Bismuth Molybdates by X-Ray Absorption Spectroscopy and Powder Neutron Diffraction Profile Analysis / M.R.Antonio, R.G.Teller, D.R.Sandstrom, M.Mehicic, J.F.Brazdil // Journal of Physical Chemistry. – 1988. – V. 92. – P. 2939 – 2944.

171. Chen, H.-Y. Crystal Structure of $Bi_2Mo_2O_9$: A Selective Oxidation Catalyst / H.-Y.Chen, A.W.Sleight // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – V. 63. – P. 70 – 75.

172. Blasse, G. Polymorphism of Bi_2MoO_6 / G.Blasse // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1966. – V. 28. – P. 1124 – 1125.

173. Vannier, R.N. $Bi_{26}Mo_{10}O_{\delta}$ Solid Solution Type in the Bi_2O_3 -MoO₃-V₂O₅ Ternary Diagram / R.N.Vannier, G.Mairesse, F.Abraham, G.Nowogrocki // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 122. – P. 394 – 406.

174. Crumpton, T.E. The Structural Chemistry of $Bi_{14}MO_{24}$ (M=Cr, Mo, W) Phases: Bismuth Oxides Containing Discrete MO₄ Tetrahedra / T.E.Crumpton, M.G.Francesconi, C.Greaves // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 175. – P. 197 – 206.

175. Vila, E. Polymorphism and Electrical Properties in the New Oxide $Bi_6Mo_2O_{15}$ / E.Vila, J.M.Rojo, J.E.Iglesias, A.Castro // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16. – P. 1732 – 1739.

176. Rastogi, R.P. Kinetics and Mechanism of Solid-State Reaction between Bismuth(III) Oxide and Molybdenum(VI) Oxide / R.P.Rastogi, A.K.Singh, C.S.Shukla // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – V. 42. – P. 136 – 148.

177. Thompson, J.G. Comparison of the Crystal Structures of γ -Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆ / J.G.Thompson, S.Schmid, R.L.Withers, A.D.Rae, J.D.Fitzgerald // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – V. 101. – P. 309 – 321.

178. Valldor, M. A New High-Temperature Cubic Fluorite-Type Phase $Mo_{0.16}Bi_{0.84}O_{1.74}$ with a Rare Three-Dimensional Incommensurate Modulation / M.Valldor, S.Esmaeilzadeh, C.Pay-Gomez, J.Grins // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 152. – P. 573 – 576.

179. Ling, C.D. Structures of $Bi_{14}WO_{24}$ and $Bi_{14}MoO_{24}$ from Neutron Powder Diffraction Data / C.D.Ling, R.L.Withers, J.G.Thompson, S.Schmid // Acta Crystallographica. Section B. – 1999. – V. B55. – P. 306 – 312.

180. Herrmann, J.-M. Redox Properties of Bismuth Molybdate Phases in the Catalytic Oxidation of But-1-ene / J.-M. Herrmann, M.J.Pires, M.F.Portela // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1. – 1985. – V. 81. – P. 2107 – 2114.

181. Ерман, Л.Я. Система Bi₂O₃ – MoO₃ / Л.Я.Ерман, Е.Л.Гальперин, Е.К.Колчин, Г.Ф.Добржанский, К.С.Чернышев // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9, вып. 9. – С. 2174 – 2178.

182. Sankar, G. Probing the Structural Changes in the Phase Transitions of a Bi_2MoO_6 Catalyst: The Nature of the Intermediate-Temperature Phase / G.Sankar, M.A.Roberts, J.M.Thomas, G.U.Kulkarni, N.Rangavittal, C.N.R.Rao // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 119. – P. 210 – 215.

183. Batist, Ph.A. Bismuth Molybdate Catalysts. Preparation, Characterization and Activity of Different Compounds in the Bi–Mo–O System / Ph.A.Batist, J.F.H.Bouwens, G.C.A.Schuit // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 25. – P. 1 - 11.

184. Iordanova, R. Crystallization of Glasses in the $MoO_3 - Bi_2O_3$ System / R.Iordanova, M.Milanova, A.Stoyanova, C.Iliev // Advanced Materials Research. V. 39 – 40. Glass – The Challenge for the 21st Century. – P. 391 – 394.

185. Беляев, И.Н. Тройная система Bi₂O₃ – MoO₃ – PbO / И.Н.Беляев, Н.П.Смолянинов // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, вып. 5. – С. 1126 – 1131.

186. Chen, T. Crystal Growth of $BaMoO_4$, $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ and $Bi_2O_3^{\circ} \cdot 2MoO_3$ from Molten Salt Solution by "Pulling Seed" Method / Tu Chen // Journal of Crystal Growth. – 1973. – V. 20. – P. 29 – 37.

187. Ерман, Л.Я. О модификациях соединения Bi₂MoO₆ / Л.Я.Ерман, Е.Л.Гальперин // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13, вып. 4. – С. 927 – 931.

188. Yanovskii, V.K. Polymorphism and Properties of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 / V.K.Yanovskii, V.I.Voronkova // Physica Status Solidi A. – 1986. – V. 93. – P. 57 – 66.

189. Buttrey, D.J. Structural Refinement of the High Temperature Form of Bi₂MoO₆ / D.J.Buttrey, T.Vogt, U.Wildgruber, W.R.Robinson // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – V. 111. – P. 118 – 127.

190. Kodama, H. The Relative Stabilities of Bi_2MoO_6 Polymorphs / H.Kodama, A.Watanabe // Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – V. 56. – P. 225 – 229.

191. Watanabe, A. Polymorphic Transformations of Bi_2MoO_6 / A.Watanabe, H.Kodama // Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – V. 35. – P. 240 – 245.

192. Huvé, M. EDS and TEM Study of the Family of Compounds with a Structure Based on $[Bi_{12}O_{14}]_{\infty}$ Columns in the $Bi_2O_3 - MoO_3$ Binary System / M.Huvé, R.N.Vannier, G.Mairesse // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 149. – P. 276 – 283.

193. Fournier, J.-P. Étude des systèmes $La_2O_3 - MoO_3$, $Y_2O_3 - MoO_3$ et des phases Ln_6MoO_{12} / J.-P.Fournier, J.Fournier, R.Kohlmuller // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1970. – No. 12. – P. 4277 – 4283.

194. Роде, Е.Я. Диаграммы состояния систем, образованных окислами редкоземельных элементов и трехокисью молибдена / Е.Я.Роде, Г.В.Лысанова, Л.З.Гохман // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7, № 11. – С. 2101 – 2103.

195. Blasse, G. Dilanthanide Molybdates and Tungstates Ln_2MO_6 / G.Blasse // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1966. – V. 28. – P. 1488 – 1489.

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

197. Brixner, L.H. La_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, No. 1. – P. 186 – 190.

198. Nassau, K. A Comprehensive Study of Trivalent Tungstates and Molybdates of the Type $L_2(MO_4)_3$ / K.Nassau, H.J.Levinstein, G.M.Loiacono // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1965. – V. 26. – P. 1805 – 1816.

199. Дробышев, Л.А. Молибдат празеодима Pr₂(MoO₄)₃ / Л.А.Дробышев, В.И.Пономарев, И.Т.Фролкина, Н.В.Белов // Кристаллография. – 1970. – Т. 15, № 3. – С. 461 – 465.

200. Роде, Е.Я. Синтез и физико-химическое изучение молибдатов РЗЭ / Е.Я.Роде, Г.В.Лысанова, В.Г.Кузнецов, Л.З.Гохман // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13, № 5. – С. 1295 – 1302. 201. Goutenoire, F. Crystal Structure of $La_2Mo_2O_9$, a New Fast Oxide-Ion Conductor / F.Goutenoire, O.Isnard, R.Retoux, P.Lacorre // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – P. 2575 – 2580.

202. Алексеев, Ф.П. Синтез и структура некоторых молибдатов РЗЭ / Ф.П.Алексеев, Е.И.Гетьман, Г.Г.Кощеев, М.В.Мохосоев // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. 14, № 11. – С. 2954 – 2958.

203. Гохман, Л.З. Гексамолибдаты редкоземельных элементов / Л.З.Гохман, Г.В.Лысанова, Д.А.Дулин, А.В.Пашкова // Журнал неорганической химии. – 1974. – Т. 19, № 8. – С. 2018 – 2022.

204. Yamazaki, T. Investigation of Double Oxides in the System of Pr–Mo–O / T.Yamazaki, T.Shimazaki, T.Hashizume, K.Terayama, M.Yoshimura // Journal of Materials Science Letters. -2002. - V. 21. - P. 29 - 31.

205. Гетьман, Е.И. Исследование системы $La_2O_3 - MoO_3$ / Е.И.Гетьман, М.В.Мохосоев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4, № 9. – С. 1554 – 1557.

206. Алексеев, Ф.П. Синтез и рентгенографическое исследование оксимолибдатов редкоземельных элементов / Ф.П.Алексеев, Е.И.Гетьман, Г.Г.Кощеев, М.В.Мохосоев // Украинский химический журнал. – 1973. – Т. 39, № 7. – С. 655 – 658.

207. Клевцов, П.В. О кристаллизации и полиморфизме редкоземельных оксимолибдатов состава Ln₂MoO₆ / П.В.Клевцов, Л.Ю.Харченко, Р.Ф.Клевцова // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 3. – С. 571 – 578.

208. Mengxiang, D. $Bi_6Te_2Mo_2O_{21}$ – A New Artificial Crystal and Its Growth Method and Physical Properties / D.Mengxiang, Y.Xiouzhen // Chinese Journal of Geochemistry. – 1989. – V. 8, No. 2. – P. 187 – 191.

209. Yue-Ling Shen. 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 $Nd_2MoTe_3O_{12}$ / Yue-Ling Shen, Hai-Long Jiang, Jian Xu, Jiang-Gao Mao, Kok Wai Cheah // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44. – P. 9314 – 9321.

210. Heynes, M.S.R. Bismuth trioxide glasses / M.S.R.Heynes, H.Rawson // Journal of the Society of Glass Technology. –1957. – V. 41. – P. 347 – 350.

211. Набиванец, Б.И. Состояние теллура (IV) в растворах HCl и LiCl / Б.И.Набиванец, Э.Е.Капанцян // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13, № 7. – С. 1817 – 1822.

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

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

214. Химия и технология редких и рассеянных элементов В 3-х ч. / Под ред. К.А.Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976.

215. Рипан, Р. Неорганическая химия. В 2-х т. / Р.Рипан, И.Четяну. – М.: Мир, 1972.

216. Турова, Н.Я. Неорганическая химия в таблицах / Н.Я.Турова. – М.: Высший химический колледж РАН, 1999. – 140 с.

217. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И.Бусев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 301 с.

218. Keulks, G.W. The Catalytic Oxidation of Propylene. IV. Preparation and Characterization of α -Bismuth Molybdate / G.W.Keulks, J.L.Hall, D.Chellian, K.Suzuki // Journal of Catalysis. – 1974. – V. 34. – P. 79 – 97.

219. Неорганическая химия: В 3-х т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.

220. Бусев, А.И. Аналитическая химия висмута / А.И.Бусев. – М.: Издательство АН СССР, 1953. – 382 с.

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

222. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева. – М.: КолосС, 2003. – 480 с.

223. Lewis, D.C. The Variations with pH of the Solubility of Lanthanum Oxide in Water / D.C.Lewis // Chemistry and Industry. – 1957. – P. 1238.

224. Bowles, J.A.C. Rare Earth Salts Precipitation and pH Studies with the Glass Electrode / J.A.C.Bowles, H.M.Partridge // Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition. – 1937. – V. 9, No. 3 – P. 124 – 127.

225. Коренман, И.М. Произведение растворимости гидроокисей некоторых редких элементов / И.М.Коренман // Журнал общей химии. – 1955. – Т. 25. – С. 1859 – 1861.

226. Itkin, V.P. The O–Te (Oxygen-Tellurium) System / V.P.Itkin, C.B.Alcock // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – V. 17, No. 6. – P. 533 – 538.

227. Meyer, J. Zur Darstellung der Tellursäure / J.Meyer, H.Moldenhauer // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1921. – Bd. 119. – S. 132 – 134.

228. Meyer, J. Zur Kenntnis der Tellursäure / J.Meyer, M.Holowatyj // Chemische Berichte. – 1948. – Bd. 81, No. 2. – S. 119 – 123.

229. Gutbier, A. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure / A.Gutbier,

W.Wagenknecht // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1904. – Bd. 40. – S. 260 – 263.

230. Gilbertson, L.I. A Method for the Preparation of Telluric Acid / L.I.Gilbertson // Journal of the American Chemical Society. -1933. - V.55. - P.1460 - 1461.

231. Rosický, J. Über die thermische Zersetzung der Orthotellursäure und die Verbindung Te₂O₅ / J.Rosický, J.Loub, J.Pavel // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1965. – Bd. 334. – S. 312 – 320.

232. Jander, G. Das System «Orthotellursäure-Allotellursäure» und der Molekularzustand von Allotellursäure in wäßrigen Lösungen. I / G.Jander, F.Kienbaum // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1962. – Bd. 316. – S. 41 – 53.

233. Fábry, J. A Study of the Thermal Decompositions of Orthotelluric Acid, Urea and the Orthotelluric Acid Adduct with Urea / J.Fábry, J.Loub, L.Feltl // Journal of Thermal Analysis. – 1982. – V. 24. – P. 95 – 100.

234. Бреусов, О.Н. Термическое разложение ортотеллуровой кислоты / О.Н.Бреусов, О.И.Воробьева, Н.А.Друзь, Т.В.Ревзина, Б.П.Соболев // Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 2. – С. 308 – 318.

235. Демина, Л.А. Физико-химическое исследование оксидов теллура TeO₃, Te₂O₅ и Te₄O₉ / Л.А.Демина, И.А.Ходякова, В.А.Долгих, О.И.Воробьева, А.В.Новоселова // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 577 – 582.

236. Moret, J. Décomposition thermique de l'acide polymétatellurique et des anhydrides telluriques cristallisés / J.Moret, M.Maurin // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. – 1968. – T. C266. – S. 708 – 710.

237. Loub, J. Kristallines Tellurtrioxid TeO₃ / J.Loub // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1968. – Bd. 362. – S. 98 – 107.

238. Montignie, E. Zur Kenntnis des Tellurtrioxyds / E.Montignie // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1943. – Bd. 252. – S. 111 – 112.

239. Dumora, D. L'oxyde tellurique $TeO_3\beta$ / D.Dumora, P.Hagenmuller // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.– 1968. – V. C266. – S. 276 – 278.

240. Lindquist, O. The Crystal Structure of Ditellurium Pentoxide, Te_2O_5 / O.Lindquist // Acta Crystallographica B. – 1973. – V. 29. – P. 643 – 650.

241. Lindquist, O. The Crystal Structure of Te_4O_9 / O.Lindquist, W.Mark, J.Moret // Acta Crystallographica B. – 1975. – V. 31. – P. 1255 – 1259.

242. Sulsova, P. The Thermal Synthesis of the $ZnO - Bi_2O_3$ Pigments / P.Sulsova, M.Trojon // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2000. - V. 60. - P. 209 - 213.

243. Christensen, A.N. In-situ X-ray Powder Diffraction Studies of Hydrothermal and Thermal Decomposition Reactions of Basic Bismuth(III) Nitrates in the Temperature range 20 - 650 °C / A.N.Christensen, T.R.Jensen, N.V.Y.Scarlett, I.C.Madsen, J.C.Hanson, A.Altomare // Journal of the Royal Institute of Chemistry. -2003. - V. 10. - P. 3278 - 3282.

244. Gobichon, A.-E. Thermal Decomposition of Neutral and Basic Lanthanum Nitrates Studied with Temperature-Dependent Powder Diffraction and Thermogravimetric Analysis / A.-E.Gobichon, J.-P.Auffrédic, D.Louër // Solid State Ionics. – 1997. – V 93. – P. 51 – 64.

245. Hussein, G.A.M. Thermal Genesis Course and Characterization of Praseodymium Oxide from Praseodymium Nitrate Hydrate / G.A.M.Hussein, B.A.A.Balboul, M.A.A.Waritha, A.G.M.Othman // Thermochimica Acta. – 2001. – V. 369. – P. 59 – 66.

<u>246</u>. 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.

247. Лесина. Исследование стеклообразования Ю.А. И $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ фазообразования Ю.А.Лесина, в системе / А.А.Сибиркин, И.Г.Федотова, С.А.Гаврин // XX Всероссийская конференция молодых ученых - химиков. 18 – 20 апреля 2017 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2017.- С. 257 – 258.

248. Медведева, Ю.А. Исследование стеклообразующей способности теллуритно-молибдатных стекол, содержащих оксид висмута / Ю.А.Медведева, О.А.Замятин, А.А.Сибиркин // ХХ Всероссийская конференция молодых ученых - химиков. 18 – 20 апреля 2017 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2017.- С. 262 – 263.

<u>249</u>. Горяев, В.М. Область стеклообразования системы TeO₂ – MoO₃ – Pr₂O₃ / В.М.Горяев, **А.А.Сибиркин**, С.А.Гаврин, М.Д.Назмутдинов, А.А.Панова // XX Всероссийская конференция молодых ученых - химиков. 18 – 20 апреля 2017 года. Нижний Новгород. Тез. докл.-Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2017.- С. 241 – 242.

250. Dimitriev, Y. Non-Traditional Molybdate Glasses / Y.Dimitriev, R.Iordanova // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B. – 2009. – V. 50, No. 2. – P. 123 – 132.

<u>251</u>. Сибиркин, А.А. Теллуритно-молибдатные стекла / А.А.Сибиркин // Высокочистые вещества. Под ред. М.Ф.Чурбанова. – М.: Научный мир, 2018. – С. 966 – 978.
<u>252</u>. 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. Опубл. 20.05.2016. Бюл. 14.

<u>253</u>. Патент 2587199 Российская Федерация. МПК С 03 С 6/00, G 02 B 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. – Опубл. 20.06.16. Бюл. 17.

254. Ковба, Л.М. Молибдена оксиды / Л.М.Ковба // Химическая энциклопедия. Гл. ред. И.Л.Кнунянц. - М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – С. 128.

255. 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.

<u>256</u>. Замятин, О.А. Потенциометрическое исследование взаимного превращения изополианионов молибдена (VI) в солянокислых растворах / О.А.Замятин, С.И.Шкулева, **А.А.Сибиркин** // XI Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода. 14 - 16 мая 2008 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2008.- С. 19 – 20.

257. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. В 2-х т. / Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. – М.: Изд-во МГУ, 2007.

258. Реми, Г. Курс неорганической химии. В 2-х т. / Г.Реми.– М.: Мир, 1966.

<u>259</u>. Замятин, О.А. Получение стекол системы TeO₂ – MoO₃ из гомогенизированной шихты, осажденной из водных растворов / О.А.Замятин, А.П.Вельмужов, М.А.Широкова, М.В.Москалев, **А.А.Сибиркин** // IX Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода. 16 – 18 мая 2006 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2006.- С. 25 – 26.

<u>260</u>. Замятин, О.А. Новые подходы к формированию стеклообразующих расплавов для синтеза стекол систем $TeO_2 - MoO_3$ и $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин**, Е.В.Торохова, А.П.Вельмужов // X Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего

Новгорода. 15 - 17 мая 2007 года. Нижний Новгород. Тез. докл.-Нижний Новгород: ННГУ, 2007.- С. 21.

<u>261</u>. Замятин, О.А. Исследование закономерностей совместного осаждения макрокомпонентов шихты и ее превращения в стеклообразующий расплав для получения стекол системы TeO₂ – MoO₃ / O.A.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.

<u>262</u>. Замятин, О.А. Влияние условий осаждения на состав осадка, образующегося при действии аммиака на солянокислые растворы соединений молибдена (VI) и теллура (IV) / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин** // XIII Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 12 – 14 мая 2010 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2010.- С. 36.

<u>263</u>. 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.

<u>264</u>. 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.

O.A. 265. Закономерности Замятин. перераспределения макрокомпонентов между осадком и раствором в процессе получения гомогенизированной шихты для синтеза стекол системы TeO₂ - MoO₃ / О.А.Замятин, А.А.Сибиркин, Е.В.Торохова || Новые высокочистые материалы: Тез. докл. симпозиума, посвященного 90-летию академика Г.Г.Девятых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН.-Нижний Новгород, 1 – 2 декабря 2008 года.- Нижний Новгород: Издатель Ю.А.Николаев, 2008.- С. 189 – 190.

<u>266</u>. 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.

<u>267</u>. Замятин, О.А. Влияние условий осаждения на дисперсный состав шихты для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3$ / 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.

<u>268</u>. 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.

<u>269</u>. Горева, И.Г. Взаимодействие теллуристой и молибденовой кислот при их совместном осаждении из водного раствора / И.Г.Горева, К.В.Щегравин, К.А.Мартьянов, Н.С.Кокурина, О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин** // XIII Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 12 – 14 мая 2010 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2010.- С. 29.

<u>270</u>. Джаббаров, С.Р. Элементный состав продукта взаимодействия теллуристой и молибденовой кислот / С.Р.Джаббаров, И.Г.Горева, **А.А.Сибиркин**, А.И.Сучков // XIV Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 17 – 19 мая 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2011.- С. 26 – 27.

<u>271</u>. 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.

<u>272</u>. Замятин, О.А. Содержание макрокомпонентов и примесей в теллуритно-молибдатных стеклах, полученных из теллуристой и молибденовой кислот, осажденных из водного раствора / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин** // XV Нижегородская сессия молодых ученых. Труды молодых ученых по естественнонаучным дисциплинам. 19–23 апреля 2010 года.- Нижний Новгород: ИП Гладкова О.В., 2010.- С. 112–113.

273. 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.

<u>274</u>. Кутьин, А.М. Кинетика кристаллизации стекол (TeO₂)_{1-x}(MoO₃)_x по данным ДСК / А.М.Кутьин, А.Д.Плехович, **А.А.Сибиркин** // Неорганические материалы.- 2015.- Т. 51, № 12.- С. 1385–1392. 275. Плехович, А.Д. Кинетика кристаллизации теллуритных стекол по данным ДСК / А.Д.Плехович, А.М.Кутьин, **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. 16.

<u>276</u>. Плехович, А.Д. Зависимость характеристик кристаллизации стекол $(TeO_2)_{100-x} - (MoO_3)_x$ от состава / А.Д.Плехович, А.М.Кутьин, А.А.Сибиркин // Новые высокочистые материалы. Второй симпозиум и седьмая школа молодых ученых, посвященные 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН. Нижний Новгород. 29 – 30 октября 2013 года. Тезисы докладов.- Нижний Новгород, 2013.- С. 125 – 126.

<u>277</u>. 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.

<u>278</u>. 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.

279. 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.

280. Андреева, Л.Л. Теплоты образования селенита и теллурита висмута / Л.Л.Андреева, М.Х.Карапетьянц // Журнал физической химии. – 1966. – Т. 4. – С. 470 – 473.

281. Bontschewa-Mladenowa, Z. Uber die Gewinnung und Thermostabilitat der Chalcogenate von Antimon und Wismut, 2. Mitt.: Gewinnung und Untersuchung der Thermostabilitat von Wismuttellurit / Z.Bontschewa-Mladenowa, A.S.Paschinkin, M.Tzetzowa // Monatshefte für Chemie. – 1969. – Bd. 100. – S. 1829 – 1833.

<u>282</u>. Замятин, О.А. Получение стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ 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.

283. Горева, И.Г. Совместное осаждение гидроксидов теллура (IV), молибдена (VI) и лантана (III) из солянокислого раствора / И.Г.Горева, А.А.Сибиркин, О.А.Замятин, А.И.Сучков // XVI Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 14 – 16 мая 2013 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2013.- С. 37 – 38.

<u>284</u>. 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.

285. 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.

<u>286</u>. Гуляева, А.Д. Получение стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ из шихты, осажденной из солянокислого раствора / А.Д.Гуляева, И.Г.Федотова, **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин // XVIII Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 12 – 14 мая 2015 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2015.- С. 51.

<u>287</u>. 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.

288. Hutting, G.F. Über die Hydrate des Molybdäntrioxyds / G.F.Hutting, B.Kurre // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1923. – Bd. 126(1). – S. 167 – 175.

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

<u>290</u>. Карева, Ю.В. Получение теллуритно-молибдатных стекол из ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония / Ю.В.Карева, **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин // XIII Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 12 – 14 мая 2010 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2010.- С. 44.

<u>291</u>. 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. Опубл. 20.05.2016. Бюл. 14.

<u>292</u>. Горева, И.Г. Получение стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ из шихты, осажденной из водных растворов / И.Г.Горева, **А.А.Сибиркин**, O.А.Замятин // XVII Конференция молодых ученых - химиков Нижегородской области. 13 – 15 мая 2014 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2014.- С. 35 – 36.

<u>293</u>. 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.

<u>294</u>. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения кобальта(+2) 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.

<u>295</u>. 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.

<u>296</u>. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения хрома в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{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.

297. Снопатин, Г.Е. Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$ / Г.Е.Снопатин, В.Г.Плотниченко, С.А.Волков, В.В.Дорофеев, Е.М.Дианов, М.Ф.Чурбанов // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1016 – 1019.

298. Plotnichenko, V.G. Optical Absorption and Structure of Impurity Ni²⁺ Center in Tungstate-Tellurite Glass / V.G.Plotnichenko, V.O.Sokolov, G.E.Snopatin, M.F.Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V. 357. – P. 1070 – 1073.

<u>299</u>. 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.

300. Borrelli, N.F. Faraday Rotation in Glasses / N.F.Borrelli // Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 41, No. 11. – P. 3289 – 3293.

301. Savinkov, V.I. Borogermanate Glasses with a High Terbium Oxide Content / V.I.Savinkov, V.N.Sigaev, N.V.Golubev, P.D.Sarkisov, A.V.Masalov,

A.P.Sergeev // Journal of Non- Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 1655 – 1659.

<u>302</u>. 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.

303. Pankajavalli, R. Thermodynamic Characterization of Lanthanum Tellurate / R.Pankajavalli, A.Jain, R.Babu, K.Ananthasivan, S.Anthonysamy, V.Ganesan // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – V. 397. – P. 116 – 121.

304. Kadam, A. The Standard Molar Gibbs Energy of Formation of $CeTe_2O_6(s)$ and R_2TeO_6 (R = La, Nd, Dy, Y) / Aruna Kadam, Smruti Dash, Ziley Singh, B.K.Sen, V.Venugopal // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 496. – P. 20 – 24.

305. Pankajavalli, R. Thermodynamic Studies on Pr_2TeO_6 / R.Pankajavalli, A.Jain, R.Babu, S.Anthonysamy, K.Ananthasivan, V.Ganesan, K.Nagarajan // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V. 111. – P. 1609 – 1614.

306. Chung, Woon Jin. 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.

307. Jose, R. Optical Properties of MoO₃ Containing Tellurite Glasses / R.Jose, Y.Arai, Y.Ohishi // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. –P. 161901.

308. Li, Hong-Wei. Optical Properties of Er^{3+} in $MoO_3 - Bi_2O_3 - TeO_2$ Glasses / Hong-Wei Li, Shi-Qing Man. // Optics Communications.- 2009.-V. 282.- P. 1579 - 1583.

309. Salem, S.M. Role of Molybdenum Ions on Physical, Optical, Electrical and Vibrational Studies in Er^{3+} Co-doped $TeO_2 - ZrO_2 - PbCl_2$ Glasses / S.M.Salem // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 503. – P. 242 – 247.

310. Savikin, A.P. Luminescence of Erbium Ions in Tellurite Glasses / A.P.Savikin, I.A.Grishin, V.V.Sharkov, A.V.Budruev // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 207. – P. 80 – 86.

311. Ravi Kumar, A.V. Structural Features of MoO_3 Doped Sodium Sulpho Borophosphate Glasses by Means of Spectroscopic and Dielectric Dispersion Studies / A.V.Ravi Kumar, Ch.Srinivasa Rao, G.Murali Krishna, V.Ravi Kumar, N.Veeraiah // Journal of Molecular Structure. – 2012. – V. 1016. – P. 39 – 46.

312. Bachvarova-Nedelcheva, A. Optical Properties and Crystallization of Glasses in the System $Bi_2O_3 - MoO_3 - B_2O_3$ / A.Bachvarova-Nedelcheva,

R.Iordanova, L.Aleksandrov, Y.Dimitriev, M.AtaaLLa // Journal of Materials Science. – 2011. – V. 46. – P. 7177 – 7183.

313. Padmanabham, A. Induced Crystallization and the Physical Properties of $PbO-Sb_2O_3-As_2O_3$: MoO₃ Glass System / A. Padmanabham, V.Ravi Kumar, T.Satyanarayana, N.Veeraiah // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – P. 669 – 679.

314. Bala Murali Krishna, S. Influence of Molybdenum Ions on the Structure of $ZnO - As_2O_3 - Sb_2O_3$ glass System by Means of Spectroscopic and Dielectric Studies / S.Bala Murali Krishna, A.Ramesh Babu, Ch.Rajya Sree, D.Krishna Rao // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 1754 – 1761.

315. Thirumala Rao, B. Effects of MoO_3 Addition on Spectroscopic Properties of Lithium Zinc Borate Glass / B.Thirumala Rao, Sandhya Cole, P.Syam Prasad // Physical Chemistry. – 2012. – V. 2(6). – P. 94 – 99.

316. 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.

317. Rada, S. Physical Properties and Electrochemical Performance of Molybdenum–Lead-Germanate Glasses and Glass Ceramics / S.Rada, E.Culea, R.Chelcea, M.Rada, A.Bot, N.Aldea, V.Rednic // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 1403 – 1411.

318. ElBatal, F.H. Structural Characterization of Gamma Irradiated Lithium Phosphate Glasses Containing Variable Amounts of Molybdenum / F.H.ElBatal, A.M.Abdelghany, R.L.Elwan // Journal of Molecular Structure. – 2011. – V. 1000. – P. 103 – 108.

319. White, W.B. Phase Relations in the System Lead-Oxygen / W.B.White, R.Roy // Journal of the American Ceramic Society. -1964. - V.47, No. 5. -P.242 - 249.

320. Hayashi, H. X-Ray Photoelectron Spectra for the Oxidation State of $TeO_2 - MoO_3$ Catalyst in the Vapor-Phase Selective Oxidation of Ethyl Lactate to Pyruvate / H.Hayashi, N.Shigemoto, S.Sugiyama, N.Masaoka, K.Saitoh // Catalysis Letters. – 1993. – V. 19. – P. 273 – 277.

321. Mukherjee, S. Low-Temperature Metallic Behavior of Amorphous $MoO_3 - TeO_2$ Thin Films / S.Mukherjee, S.Karmakar, H.Sakata, B.K.Chaudhuri // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 123707.

322. Šubčík, J. Structure and Properties of MoO_3 – Containing Zinc Borophosphate Glasses / J.Šubčík, L.Koudelka, P.Mošner // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – V. 355. – P. 970 – 975.

323. Cozar, O. EPR Study of Molybdenum-Lead-Phosphate Glasses / O.Cozar, D.A.Magdas, I.Ardelean // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2008.- V. 354. - P. 1032 - 1035.

324. Low, W. Sign of the Crystalline Cubic Field Splitting Parameter *a* in an *S* State / W.Low // Physical Review. – 1957. – V. 105, No. 3. – P. 792 – 793.

325. Low, W. Paramagnetic Resonance Spectrum of Manganese in Cubic MgO and CaF₂ / W.Low // Physical Review. – 1957. – V. 105, No. 3. – P. 793 – 800.

326. Лоу, В. Парамагнитный резонанс в твердых телах / В.Лоу. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 242 с.

327. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев – М.: Наука, 1972. – 672 с.

328. Драго, Р. Физические методы в химии / Р.Драго.- В 2-х т. Т. 2. – М.: Мир, 1981. – 456 с.

329. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2-х т. Под ред. А.Ф.Хохлова. Т. 2. Физические свойства твердых тел. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2000. – 484 с.

<u>330</u>. 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.Девятых РАН. Нижний Новгород. 29 – 30 октября 2013 года. Тезисы докладов.- Нижний Новгород, 2013.- С. 117 – 118.

<u>331</u>. 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.

<u>332</u>. 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.

<u>333</u>. Сибиркин, А.А. Новая методология получения теллуритномолибдатных 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.Девятых. 28 – 31 мая 2018 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2018.- С. 74.

334. 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 – 4299.

335. Moiseev, A.N. Production and Properties of High Purity TeO_2 –ZnO– Na_2O – Bi_2O_3 and TeO_2 – WO_3 – La_2O_3 – MoO_3 Glasses / A.N.Moiseev, V.V.Dorofeev, A.V.Chilyasov, I.A.Kraev, M.F.Churbanov, T.V.Kotereva, V.G.Pimenov, G.E.Snopatin, A.A.Pushkin, V.V.Gerasimenko, A.F.Kosolapov, V.G.Plotnichenko, E.M.Dianov // Optical Materials. – 2011. – V. 33, No. 12. – P. 1858 – 1861.

336. O'Donnell, M.D. Fluorotellurite Glasses with Improved Mid-Infrared Transmission / M.D. O'Donnell, C.A. Miller, D. Furniss, V.K. Tikhomirov, A.B. Seddon // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 331. – P. 48 – 57.

337. Yue, J. Thermally Stable Mid-Infrared Fluorotellurite Glass with Low OH Content / Jing Yue, Tianfeng Xue, Feifei Huang, Meisong Liao, Yasutake Ohishi // Journal of Non-Crystalline Solids. -2015. - V.408. - P.1 - 6.

338. Борисова, З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла / З.У.Борисова. – Л.: Издательство ЛГУ, 1983. – 344 с.

339. Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г.З.Виноградова. – М.: Наука, 1984. – 176 с.

<u>340</u>. Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ 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.

<u>341</u>. 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.

<u>342</u>. Ватагина, С.М. Получение стекол системы Ge – Se – Te – I из расплава тетрайодида германия, селена и теллура / С.М.Ватагина, А.П.Вельмужов, **А.А.Сибиркин** // XI Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода. 14 - 16 мая 2008 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2008.- С. 12 – 13.

<u>343</u>. Вельмужов, А.П. Низкотемпературный синтез стеклообразующего расплава систем Ge – Se – Te – I и Ge – Sb – S – I А.П.Вельмужов, **А.А.Сибиркин** // XII Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода. 13 – 15 мая 2009 года. Нижний Новгород. Tes. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2009.- С. 17 – 18.

<u>344</u>. Патент 2467962 Российская Федерация. МПК С 03 С 3/32. Способ получения особо чистых тугоплавких халькойодидных стекол / М.Ф.Чурбанов, **А.А.Сибиркин**, А.П.Вельмужов, В.С.Ширяев, Е.М.Дианов, В.Г.Плотниченко. Опубл. 27.11.2012. Бюл. 33. - Заявка на изобретение 2011116695/03. Заявл. 28.04.2011.

<u>345</u>. Velmuzhov, A.P. Equillibrium in $GeI_4 - S(Se)$ systems / A.P.Velmuzhov, **A.A.Sibirkin**, V.S.Shiryaev, M.F.Churbanov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2011.- V. 13, No 11-12.- P. 1437 - 1441.

<u>346</u>. Вельмужов, А.П. Тензиметрическое исследование и термодинамическое моделирование гетерогенного равновесия в системе GeI₄ – S / А.П.Вельмужов, **А.А.Сибиркин**, М.Ф.Чурбанов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского.- 2011.- № 6(1).- С. 132 – 137.

<u>347</u>. Velmuzhov, A.P. Equillibrium in $GeI_4 - S$, $GeI_4 - Se$ 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.

<u>348</u>. Плехович, А.Д. Квантово-химическое моделирование реакций тетрайодида германия и серы в расплаве / А.Д.Плехович, С.Д.Плехович, **А.А.Сибиркин** // XII Конференция молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода. 13 – 15 мая 2009 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2009.- С. 66 – 67.

<u>349</u>. 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, N_{2} 8.- P. 936 – 939.

<u>350</u>. 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.

<u>351</u>. Вельмужов, А.П. Получение высокочистых халькойодидных стекол систем Ge – Sb – S(Se) – I / А.П.Вельмужов, **А.А.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.