

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**



На правах рукописи

Алексеев Роман Олегович

**Высокопреломляющие стекла с высоким содержанием
оксида лантана**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич
Заведующий кафедрой химической технологии стекла и
ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Сысоев Валентин Константинович
Начальник отдела научно-исследовательских работ АО
«Научно производственное объединение им.
С.А. Лавочкина»

Кандидат технических наук
Гулюкин Михаил Николаевич
Ведущий инженер-технолог НПК-74 АО «Лыткаринский
завод оптического стекла»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН)

Защита состоится « 26 » апреля 2023 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета
РХТУ.Р.10 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева» в конференц-зале (ауд. 443).
(125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте
<https://www.muotr.ru/>
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан 23 марта 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.Р.10
д.т.н., профессор

Потапова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В период стремительного развития оптических и информационных технологий, в частности оптико-электронных и фотонных устройств, возрастает спрос на оптические компоненты и материалы. Оптические стекла как неотъемлемая часть большинства оптических систем нуждаются в непрерывном совершенствовании как с точки зрения ключевых параметров, так и с точки зрения качества материала. Ключевым фактором развития современных оптических систем является использование стекол с различными сочетаниями оптических и физическо-химических характеристик, например, стекол с высокими значениями показателя преломления n_d ($> 1,7$) или дисперсии ν_d (> 60); высокими n_d и ν_d одновременно или же с высоким n_d и низким ν_d ; с особым ходом частной дисперсии; с пониженной плотностью ρ ; прозрачностью в УФ области; низким значением T_g и пр.

Разработка высокопреломляющих стекол на сегодняшний день является одной из наиболее востребованных задач всего сектора оптического приборостроения. Высокая преломляющая способность стекла может использоваться не только для минимизации сферической и хроматической аберрации, но и для уменьшения размеров систем линз и количества используемых компонентов.

Стекла, содержащие оксид лантана, получили широкое распространение в оптическом материаловедении, так как высокие значения показателя преломления и дисперсии хорошо сочетаются с их технологичностью, с возможностью получения оптически однородных заготовок. Тем не менее, их потенциал далеко не исчерпан, поскольку La_2O_3 может входить в больших количествах (> 25 мол.%) в состав множества стекол силикатных, алюмосиликатных, боратных, алюмоборатных, фосфатных и германатных систем, а систематические исследования стеклообразования выполнены лишь для весьма узкого круга составов.

Степень разработанности проблемы. Необходимость разработки высокопреломляющих оптических стекол активно обсуждается с середины прошлого столетия. В то время советскими учеными (Евстропьев К.С., Петровский Г.Т., Галант Е.И., Демкина Л.И. и др.) впервые был разработан и внедрен в производство ряд высокопреломляющих стекол на основе оксидов тяжелых и/или высокополяризуемых элементов (La_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и др.), и прежде всего, стекол с высоким содержанием оксида свинца.

Возможности достижения экстремально высоких значений показателя преломления для стекол обсуждаются в работах Masuno A., Inoue H, Qi X., Yu J. и др., посвященных бесконтейнерной варке и получению стекол с показателем преломления n_d до 2,5. Однако, из-за отсутствия стабильного стеклообразования для составов с низким содержанием

стеклообразователя подобные стекла получают в крайне малых объемах, что существенно ограничивает возможности создания полноценных оптических элементов.

Целью диссертационного исследования является выявление структурных особенностей и связанных с ними возможностей синтеза стекол с высоким содержанием оксида лантана, установление концентрационных пределов, допускающих получение стекол оптического качества, и расширение номенклатуры технологичных оптических стекол с высоким показателем преломления $n_d \approx 1,75-1,95$; коэффициентом дисперсии $\nu_d \geq 30$ в сочетании с плотностью менее 5 г/см^3 , и подтверждение их применимости в качестве материалов оптического приборостроения.

Достижение поставленной цели обеспечивается выполнением следующих ключевых **задач**:

1. Определение областей устойчивого стеклообразования в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (LABS) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (LNB) с высоким содержанием оксида лантана;
2. Изучение в LNB стеклах ближнего атомного окружения вблизи атомов La и Nb методами спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS;
3. Поиск перспективных составов матриц для введения модифицирующих добавок Nb_2O_5 , BaO, Ga_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , CaO, ZnO в количествах, при которых возможно получение оптически однородных стекол с высоким показателем преломления ($n_d \geq 1,95$);
4. Изучение влияния природы и содержания модифицирующих добавок на структуру и основные физико-химические свойства исследуемых стекол;
5. Разработка лабораторной технологии варки, выработки и отжига многокомпонентных высокопреломляющих LABS стекол, обеспечивающей возможность получения стекол оптического качества;
6. Определение оптимальных параметров лазерного модифицирования для формирования устойчивых волноводных структур в объеме многокомпонентного высокопреломляющего стекла.

Научная новизна. 1) Определены области стеклообразования в четырехкомпонентной системе LABS (в мол.%): 7–30% SiO_2 , 8–25% Al_2O_3 , 32–50% B_2O_3 с высоким содержанием La_2O_3 27% и трехкомпонентной системе LNB: 20–25% La_2O_3 , 15–22,5% Nb_2O_5 , 57,5–65% B_2O_3 , а также определены области составов, перспективные для последующего модифицирования с целью достижения высоких значений показателей преломления и оптимальных технологических параметров синтеза.

2) Методами XANES и EXAFS определены длины связей Nb–O, Nb–Nb, La–O и координационные числа (КЧ) по кислороду основных структурных единиц LNB стекол и доказана стабильность ближнего порядка вблизи атомов Nb на основе искаженных октаэдров NbO_6 , преимущественно связанных по вершинам, и возрастание КЧ атомов La от ~ 7 до ~ 10 при повышении содержания Nb_2O_5 в пределах 5–30 мол.%, что обеспечивает

приемлемую стеклообразующую способность расплавов с низким содержанием В₂O₃ (менее 50 мол.%).

3) Определены оптимальные параметры фемтосекундного лазерного излучения (энергия, скорость записи, частота следования импульсов, длительность импульсов), обеспечивающие стабильное формирование структур в объеме многокомпонентного высокопреломляющего стекла на основе системы LABS с локальным изменением показателя преломления $\Delta n = -5 \times 10^{-3}$, что подтверждает возможность записи в объеме этих стекол оптических волноводов.

Теоретическая и практическая значимость работы. 1) С помощью модифицирования исходных LABS и LBN матриц разработаны многокомпонентные стекла с показателями преломления $n_d = 1,81-2,04$ и плотностью не более $4,8 \text{ г/см}^3$, которые могут быть успешно синтезированы в условиях миниатюризованного производства с получением заготовок оптического качества.

2) Разработана и успешно апробирована экспериментальная лабораторная технология получения многокомпонентных высокопреломляющих стекол оптического качества на основе LABS системы. Технология позволяет получать стекло 2-й категории бесвивильности и 2-й категории пузырьности при объеме стекловаренного сосуда 300 мл при максимальной температуре варки не более $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

3) Предложены модели структуры в масштабе ближнего порядка для высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, обеспечивающие возможность прогнозирования процессов стеклообразования, которые могут быть использованы при разработке новых оптических стекол.

Методология и методы исследования. Методология синтеза высокопреломляющих стекол основана на варке стекла в платиновом сосуде с механическим перемешиванием платиновой мешалкой в высокотемпературной печи и последующих стадиях формования стекломассы и отжига стекла.

Для достижения задач диссертационного исследования был использован комплекс аналитических и структурных методов исследования, включая оптическую рефрактометрию, рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК), дилатометрию, политермический анализ, оптическую микроскопию, оптическую спектроскопию, ИК и КР спектроскопию, спектроскопию рентгеновского поглощения, методы аттестации стекол по ГОСТ 23136-93 «Материалы оптические. Параметры», а также методы модифицирования структуры стекла фемтосекундным лазерным излучением.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты определения областей стеклообразования в системах LABS и LNB и принципы выбора перспективных составов для модифицирования.

2. Результаты модифицирования состава исходных матриц LABS и LBN и разработка на их основе многокомпонентных стекол с показателями преломления $n_d = 1,81-2,04$, которые могут быть реализованы в промышленных условиях.
3. Результаты анализа структуры стекол системы LNB, позволившие описать ближний порядок вокруг атомов лантана и ниобия и тем самым прояснить повышенную стеклообразующую способность составов в LNB системе в случае высокого содержания нестеклообразующих компонентов.
4. Лабораторная технология получения многокомпонентных высокопреломляющих стекол на основе системы LABS, позволяющая получать оптически однородное стекло (массой до 1 кг) в стекловаренном сосуде объемом 300 мл.
5. Результаты фемтосекундного лазерного микромодифицирования в объеме многокомпонентного высокопреломляющего стекла системы LABS, обеспечивающие формирование устойчивых волноводных структур.
6. Модели структуры ближнего порядка высокопреломляющих лантан-содержащих стекол.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью в большом объеме экспериментов с использованием современных взаимодополняющих методов исследования структуры и свойств стекол.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационного исследования представлены на конференциях: Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2018, 2019, 2020, 2021), XXVI Международная конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), Международная научно-техническая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования» (Лыткарино, 2019), Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2019), XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке ХХТ-2020» (Томск, 2020), XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020), Международная научно-техническая конференция «Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения» (Минск, 2020), V Всероссийский форум «Наука будущего – наука молодых» (Москва, 2020), Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (Санкт-Петербург, 2021), Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» ICMSSTE 2022 (Ялта, 2022).

Публикации и источники финансирования. По материалам диссертационного исследования опубликовано 18 печатных работ, из них 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получен патент РФ на изобретение. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003), Фонда содействия инновациям (грант «УМНИК» 14236ГУ/2019) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90270). В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, анализе литературных и патентных источников, синтезе опытных образцов стекол, проведение исследований, разработке технологии получения высокопреломляющих стекол, анализе и интерпретации результатов, подготовке статей, тезисов, проектов, заявок на патенты и участия в конкурсах и конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах, содержит 12 таблиц, 76 рисунков, 152 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертации, сформулирована цель и ключевые задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен обзор литературных и патентных источников, описывающих компонентную основу высокопреломляющих стекол, факторы, влияющие на оптические свойства стекол, и технологии получения высокопреломляющих оптических стекол. В частности, широко рассмотрены лантан-содержащие оптические стекла, их свойства и особенности структуры. Отдельно обсуждается структурная роль лантана в стеклах и его значение в реализации тех или иных заданных оптических характеристик. В разделе 1.4 представлены наиболее важные области применения высокопреломляющих стекол и обозначены ключевые направления развития оптического материаловедения. В последнем разделе сформулированы выводы из обзора литературы.

Во второй главе описана методология лабораторного синтеза лантан-содержащих стекол, которая включает этапы подготовки шихты, варки стекла, выработки и отжига. В качестве исходных матриц для разработки многокомпонентных высокопреломляющих стекол были выбраны две системы: $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (LABS) с постоянным содержанием оксида лантана равным 27% (здесь и далее мол.%) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (LNB).

Представлены используемые в работе методы исследования физико-химических свойств стекол, включая определение плотности, измерение оптических постоянных с

применением многоволнового рефрактометра Аббе (Atago DR-M4\1550) и методом Лодочкикова, определение светопропускания при помощи оптической спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-3600). Определение термических и кристаллизационных свойств исследуемых стекол выполнялось комплексом методов, таких как дилатометрия (Netzsch DIL 402 PC), ДСК (прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter), РФА (дифрактометры ДРОН-3 и Brucker D2 Phaser) и методом политермического анализа с помощью градиентной печи. Структурные особенности стекол изучались методами ИК спектроскопии (ИК Фурье спектрометр Nicolet 380, ЦКП им. Д.И. Менделеева), спектроскопии комбинационного рассеяния (зондовая нанолaborатория «ИНТЕГРА Спектра»), спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Фемтосекундное лазерное модифицирование многокомпонентных высокопреломляющих стекол выполнялось на лазерной установке Pharos SP на длине волны 1030 нм. Локальное изменение показателя преломления в модифицированной области фиксировалось с применением количественной фазовой микроскопии (Quantitative phase microscopy, QPm).

В третьей главе представлены результаты исследований и их анализ.

Раздел 3.1 посвящен разработке стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (LABS) с фиксированным содержанием оксида лантана 27%. Для определения области стеклообразования проведена серия лабораторных варок и определены составы стекол без признаков аморфного фазового разделения (ликвации) и кристаллизации. Методика определения области стеклообразования основана на последовательном замещении одного из оксидов матрицы стекла другим оксидом матрицы при фиксированном содержании остальных компонентов, варке стекла в высокотемпературной печи с выработкой в форму на разогретую металлическую плиту, отжига и проведения рентгенофазового анализа порошковых проб стекол. Для стекол составов в области стеклообразования характерно отсутствие пузырей большого диаметра и видимых кристаллических включений (по данным РФА они рентгеноаморфны).

В результате были определены области стеклообразования и ликвации, а также область перспективных составов для получения однородных стекол в системе LABS при содержании La_2O_3 27% (рисунок 1). Определены соотношения компонентов, при которых стекла наиболее устойчивы по отношению к аморфному фазовому разделению и кристаллизации. Область составов, ограниченная предельными содержаниями компонентов SiO_2 (7–30%), Al_2O_3 (8–25%), B_2O_3 (32–50%), позволяет получать стекла со значениями показателя преломления n_D от 1,724 до 1,749, коэффициента дисперсии ν_D до 54–57 и плотности ρ не более 4,15 г/см³.

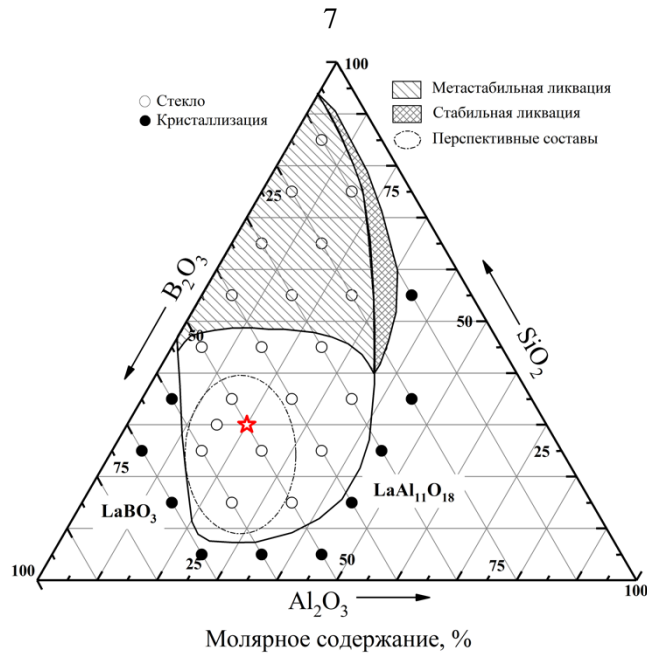


Рисунок 1 – Диаграмма исследуемых составов стекол в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с 27 мол.% La_2O_3

Следующим этапом исследования стала разработка стекол системы LABS, модифицированных Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 и TiO_2 , с целью улучшения физико-химических и технологических характеристик стекла. В качестве исходного стекла для модифицирования был выбран состав LABS-0 (отмечен красным цветом на диаграмме) с содержанием компонентов в мол.‰: 27 La_2O_3 , 14,6 Al_2O_3 , 36,5 B_2O_3 , 21,9 SiO_2 , который обладает показателем преломления $n_D = 1,7325$, коэффициентом дисперсии $\nu_D = 56,7$ и плотностью $\rho = 4,13 \text{ г/см}^3$. На рисунках 2а и 2б показаны диаграммы всех разработанных составов стекол на основе системы LABS в координатах $n_D\text{--}\rho$ и $n_D\text{--}\nu_D$. Исходя из этих данных были определены составы стекол на основе системы LABS, которые по своим свойствам перспективны для оптического приборостроения.

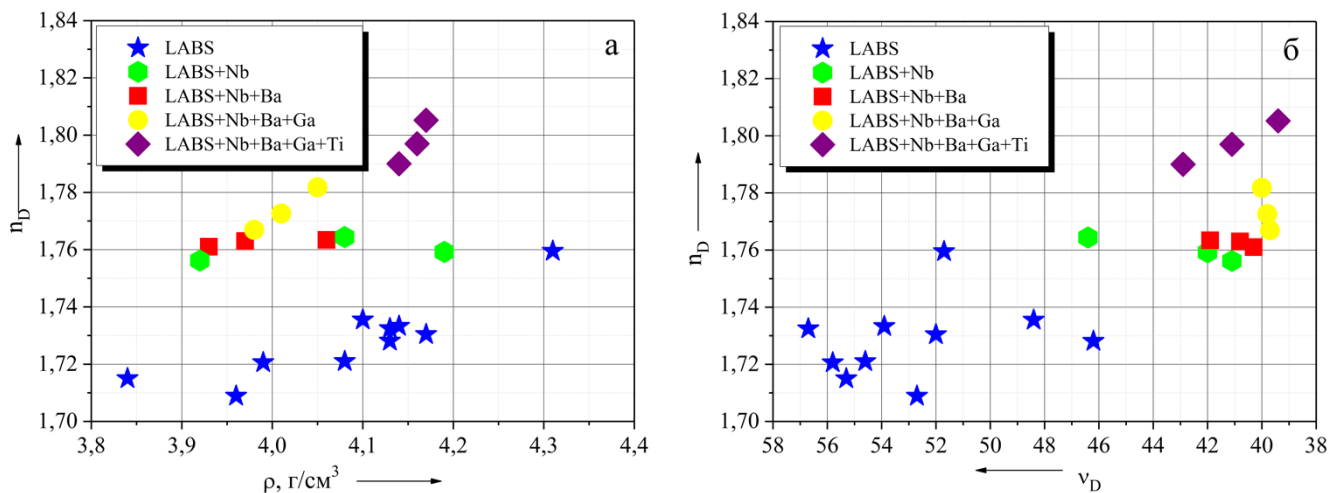


Рисунок 2 – Диаграммы разработанных составов стекол системы LABS в координатах $n_D\text{--}\rho$ (а) и $n_D\text{--}\nu_D$ (б)

Таким образом, изучено влияние на стеклообразующую способность, физические и оптические свойства стекол системы LABS модифицирующих оксидов Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 , TiO_2 при их последовательном введении по схеме: LABS-0 + Nb_2O_5 , LABS+Nb + BaO , LABS+Nb+Ba + Ga_2O_3 , LABS+Nb+Ba+Ga + TiO_2 .

Добавление модифицирующих оксидов суммарно до 18% привело к увеличению показателя преломления от $n_D = 1,733$ до 1,807 и уменьшению коэффициента дисперсии с $\nu_D = 56,7$ до 39,4; при этом значение плотности удалось сохранить на уровне $\rho = 4,13\text{--}4,17$ г/см³. Склонность к кристаллизации по данным ДСК (по величине экзотермического пика, связанного с кристаллизацией) при введении добавок модифицирующих оксидов (Nb_2O_5 от 3 до 9%, BaO до 1%, Ga_2O_3 от 1 до 5%, TiO_2 от 1 до 3%,) заметно снизилась по сравнению с исходным стеклом.

Многокомпонентное высокопреломляющее стекло LABS-MK1 состава (мол.%): 18 La_2O_3 , 9,6 Al_2O_3 , 35,5 B_2O_3 , 18,9 SiO_2 , 9 Nb_2O_5 , 1 BaO , 5 Ga_2O_3 , 3 TiO_2 с оптимальными физико-химическими и технологическими параметрами получено методом двухстадийной варки. На первой стадии была получена фритта варкой в платиновом стекловаренном сосуде объемом 150 мл. Для интенсификации осветления стекломассы в состав дополнительно было введено 0,5% As_2O_3 сверх 100%. Подготовленную фритту в виде фрагментов размером 3–5 мм использовали в качестве боя для последующей варки стекла. На второй стадии: варка стекла в платиновом тигле объемом 300 мл с использованием шихты и боя, перемешиванием расплава винтовой платиновой мешалкой с целью интенсификации процессов гомогенизации и осветления стекломассы. Максимальная скорость вращения мешалки достигала 81 об/мин, а длительность перемешивания стекломассы составляла 1,5 ч. Разработанный режим варки стекла состава LABS-MK1 показан на рисунке 3.

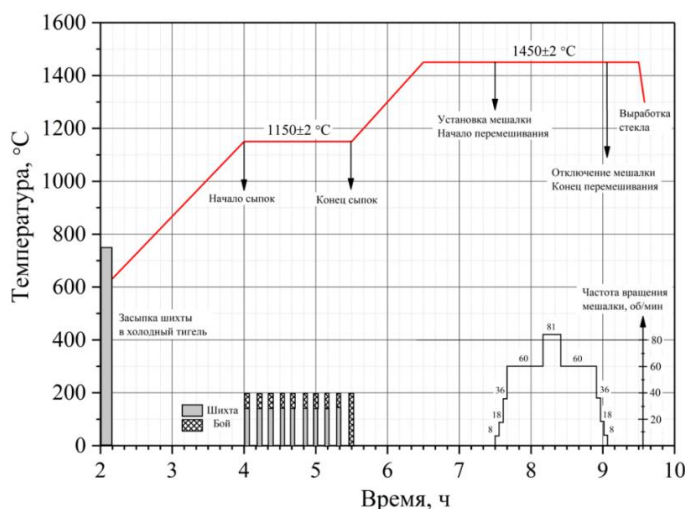


Рисунок 3 – Режим варки стекла LABS-MK1

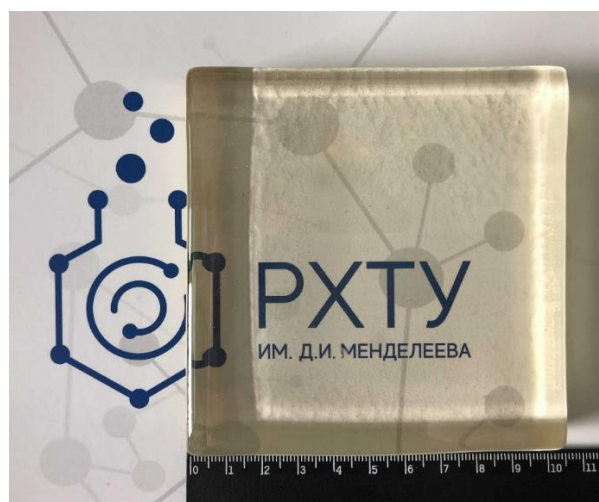


Рисунок 4 – Фотография отливки стекла LABS-MK1

Указанные выше параметры варки позволяли получать однородные в массе отливки стекла размером примерно $100 \times 100 \times 20$ мм и массой около 800 г. Фотография типичной отливки приведена на рисунке 4. Методом политермического анализа обнаружено, что стекло имеет склонность к поверхностной кристаллизации только в области температур выше 850 °С. Отсутствие признаков кристаллизации в области температур ниже 850 °С свидетельствует о том, что стекло имеет достаточную кристаллизационную устойчивость, позволяющую получать его по традиционной технологии оптического стекловарения. Показатель преломления стекла LABS-МК1 составил $n_D = 1,807$, коэффициент дисперсии $\nu_D = 39,4$ и плотность $\rho = 4,15$ г/см³. С помощью дилатометрических исследований установлено, что $T_g = 675$ °С, а ТКЛР – $75 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. В области видимого и ближнего ИК диапазона светопропускание составляет более 80% при толщине $l = 1$ мм.

Для оценки оптических параметров полученного стекла (бессвильности и пузырьности) в соответствии с ГОСТ 23136-93 «Материалы оптические. Параметры» в лабораторию Лыткаринского завода оптического стекла были переданы образцы размерами порядка $50 \times 50 \times 20$ мм. Установлено, что стекло характеризуется 2-й категорией бессвильности и 2-й категорией пузырьности, класс Г.

Возможность получения однородного стекла LABS-МК1 в тигле объемом 300 мл подтверждает перспективность его реализации в промышленных масштабах в оптическом приборостроении, а также для создания оптических материалов специального назначения – люминесцирующих лазерных стекол за счет легирования стекла активаторами люминесценции, магнитооптических стекол путем эквимольного замещения лантана тербием, материалов для оптоэлектроники и фотоники. Кроме того, оптически однородные образцы подобных стекол, содержащих ионы тяжелых элементов – лантана, ниобия и бария – могут быть перспективны в качестве объектов для локального лазерного модифицирования стекла фемтосекундным лазерным излучением с целью формирования волноводных структур в объеме высокопреломляющей матрицы.

Лазерное модифицирование стекла состава LABS-МК1 проводилось при помощи установки Pharos SP, генерирующей импульсное излучение длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм при энергии импульса до 5 мкДж и частоте следования до 200 кГц. Треки записывались в объеме стекла на глубине 90 мкм. Установлено, что для надежного формирования сплошных треков пороговое значение энергии импульсов должно составлять $E \sim 41$ нДж. Запись треков осуществлялось в диапазоне энергий $E \sim 56\text{--}517$ нДж при 5-ти различных скоростях записи $v = 0,1\text{--}1,6$ мкм/с. Сканирование лазерным пучком выполнялось с перпендикулярной и параллельной поляризацией. Расчет методом количественной фазовой микроскопии (QPM) показал, что максимальное отклонение в показателе преломления в модифицированной области от показателя преломления стекла

составило $\Delta n = -5 \times 10^{-3}$. Полученная разница в показателе преломления подтверждает, что разработанное стекло перспективно для формирования оптических волноводов и применений в устройствах оптики и фотоники.

Раздел 3.2 посвящен разработке стекол в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_3$ (LNB). Для определения области устойчивого стеклообразования была проведена серия лабораторных варок и получены стекла составов, которые характеризовались ликвацией, поверхностной и объемной кристаллизацией, а в определенной области составов были получены однородные стекла, не имеющие признаков фазового разделения (ликвации и кристаллизации). Для оптимизации количества варок был использован метод симплекс-решетчатого планирования Шеффе.

По литературным данным область стеклообразования бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ располагается в пределах 22–28% La_2O_3 . При содержании оксида лантана 0,1–22% проявляется стабильная ликвация расплава, а при его содержании больше 28% стекла кристаллизуются. Добавление к двухкомпонентной системе оксида ниобия в количестве от 0 до 30% приводит не только к расширению области стеклообразования, но и к подавлению стабильной ликвации.

С помощью определения коэффициентов уравнения регрессии третьего порядка для 10 экспериментальных составов LNB системы установлены изолинии физических и термических свойств. По полученным коэффициентам производилось вычисление расчетных параметров для сопоставления их с экспериментальными значениями и оценки статистических погрешностей.

Плотность стекол закономерно увеличивается с увеличением содержания тяжелых компонентов. Максимальное значение плотности стекол, наблюдаемое в системе, составляет $4,61 \text{ г/см}^3$. Диаграммы распределения показателя преломления, коэффициента дисперсии и температурного интервала $\Delta T = T_x - T_g$, косвенно характеризующего стеклообразующую способность, для стекол системы LNB представлены на рисунке 5. В области стеклообразования показатель преломления увеличивается с повышением содержания оксида лантана и ниобия от минимальных 1,69 до максимального значения – 1,99. Коэффициент дисперсии с увеличением содержания оксида лантана и ниобия уменьшается от 47 до 20. На диаграмме распределения температурного интервала ΔT наблюдается максимум, в котором его значения достигают $159 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о наличии области составов с наименьшей склонностью к кристаллизации.

Исследование LNB системы показало наличие широкой области стеклообразования, в которой можно получать стекла со значениями показателя преломления 1,69–1,99. На основании всей совокупности данных по физико-химическим свойствам стекол данной системы, была найдена область составов с наибольшей устойчивостью к кристаллизации ($\Delta T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$), которую можно рассматривать как перспективную для дальнейшего

модифицирования с целью разработки новых высокопреломляющих оптических стекол. Составы с содержаниями компонентов (мол.%): 20–25% La_2O_3 , 15–22,5% Nb_2O_5 , 57,5–65% B_2O_3 характеризуется показателем преломления (n_d) равным 1,88–1,94, коэффициентом дисперсии (v_d), равным 28,4–32,8, значением плотности (ρ), равным 4,30–4,45 г/см³ и значением температурного интервала $\Delta T = 153–159$ °С.

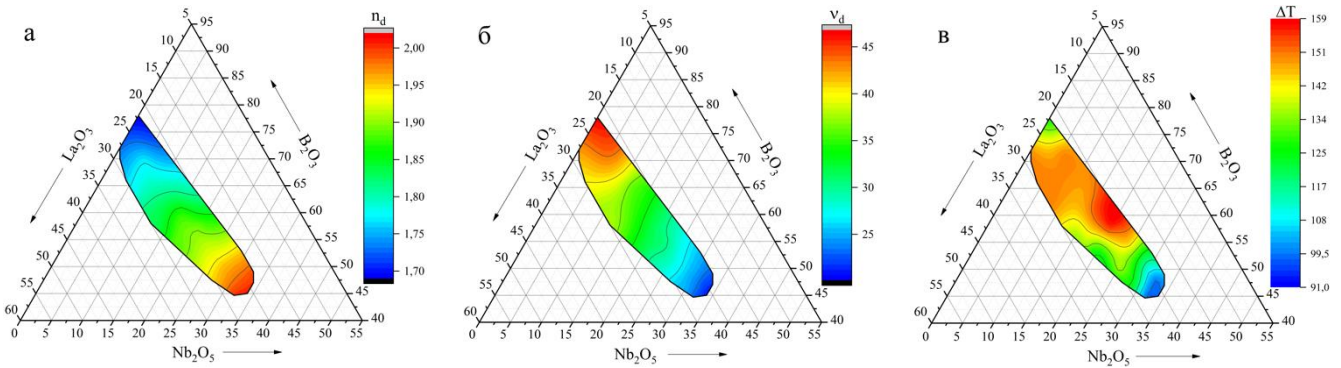


Рисунок 5 – Диаграммы распределения свойств стекол системы LNB по n_d (а), v_d (б) и ΔT (в)

С целью разработки многокомпонентного состава высокопреломляющего стекла на основе системы LNB проводилось последовательное модифицирование исходного матричного состава оксидами титана, циркония, кальция и цинка. В качестве исходного для модифицирования был выбран состав 22,5 La_2O_3 –20 Nb_2O_5 –57,5 B_2O_3 . На первоначальном этапе модифицирование состава выполнялось путем эквимольного замещения оксида бора на оксид титана (до 20%).

Плотность синтезированных стекол линейно возрастает с введением TiO_2 и находится в интервале 4,36–4,68 г/см³. Плотность Ti-содержащих стекол меньше, чем у стекол трехкомпонентной системы с тем же содержанием оксида бора на 2–4%. Показатели преломления титан-содержащих стекол увеличивается с 1,93 до 2,02. Температурный интервал ΔT уменьшается со 156 до 141 °С по мере увеличения содержания оксида титана, хотя значения ΔT больше, чем у стекол в трехкомпонентной системе LNB на 20–40 °С.

Для дальнейшей модификации был выбран состав с содержанием TiO_2 , равным 15%, т.к. последующее увеличение содержания оксида титана в составе стекла приводит к снижению температурного интервала ΔT . Модификация состава путем эквимольного замещения B_2O_3 на ZrO_2 (2,5 и 5%) привела к снижению стеклообразующей способности, которая выражается в наличии поверхностной кристаллизации и непровара.

С целью улучшения технологических свойств разрабатываемых стекол, в состав 22,5 La_2O_3 –20 Nb_2O_5 –35 B_2O_3 –15 TiO_2 –2,5 ZrO_2 были введены оксиды металлов CaO и ZnO (суммарно 5%) с разным соотношением CaO:ZnO. В результате синтеза получены образцы стекла с минимальной поверхностной кристаллизацией и характеризующиеся отсутствием

непровара. Добавление в состав оксидов кальция и цинка улучшает технологичность составов: снижается температура варки, температура стеклования и увеличиваются значения температурного интервала ΔT . Значения температурного интервала ΔT , наблюдаемые в стеклах, выше более чем на 40 °С по сравнению с составами в трехкомпонентной системе LNB. Такое значение делает возможным получение исследуемых составов стекол в объеме тигля 100 мл и более.

По мере увеличения содержания ZnO в составе стекла наблюдается снижение значений температуры стеклования T_g . Установлено, что соотношение CaO:ZnO в области 1,5–2,5 является оптимальным, так как при таком соотношении наблюдается более существенное увеличение температурного интервала ($T_g = 648$ °С и $\Delta T = 153$ °С). Показатели преломления и плотность синтезированных стекол по сравнению с ранее синтезированными титан- и цирконий-содержащими стеклами снизились, хотя все еще имеют высокие значения в пределах 2,02–2,04 и 4,69–4,73 г/см³, соответственно.

Таким образом, на основе трехкомпонентной системы LNB путем последовательного модифицирования может быть разработана серия оптических стекол, которая отличается экстремально высокими значениями показателя преломления $n_d > 2,0$. Однако, для того чтобы разрабатывать подобные стекла в промышленных масштабах, желательно иметь более детальные представления об их структуре и взаимосвязи структуры со стеклообразующей способностью.

В работе методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) изучалась локальная атомная структура стекол трех составов системы LNB с 5, 20 и 30% Nb₂O₅.

Анализ спектров XANES и EXAFS вблизи К-края Nb показал стабильность локальной атомной структуры атомов ниобия: октаэдрическая координация кислорода сохраняется при сохранении среднего расстояния Nb–O 1,87 Å. В области второй координационной сферы атомы Nb могут находиться на среднем расстоянии 3,73 Å, что соответствует соединению октаэдров ниобия вершинами со средним числом соседних октаэдров 1,2. Соединение октаэдров ребрами не обнаруживается.

Локальная атомная структура вблизи атомов La в LNB стеклах более чувствительна к содержанию Nb₂O₅: среднее расстояние La–O увеличивается на ~0,03 Å, а число атомов кислорода – ближайших соседей лантана увеличивается с ~6,8 до ~10. Большое значение КЧ атомов лантана указывает на сходство его локальной структуры в масштабе ближнего порядка с локальной структурой кристаллов LaV₃O₆ и LaNb₃O₉, но с более высокой степенью беспорядка, присущей стеклообразному состоянию.

Полученные данные о локальной атомной структуре стекол LNB позволяют объяснить достаточно высокую стеклообразующую способность составов с высоким содержанием оксида ниобия, что, по-видимому, справедливо и для других ниобий-содержащих систем.

В разделе 3.3 рассматривается разработка структурной модели лантаноборатных стекол, модифицированных высокополяризуемыми катионами. Для построения структурных моделей стекол, тем более с высоким содержанием нестеклообразующих оксидов, приходится опираться на совокупность экспериментальных данных, полученных различными методами исследования, поскольку дифракционных данных как правило оказывается недостаточно.

В работе описаны результаты синтеза и свойства бинарных лантаноборатных стекол, модифицированных оксидами металлов (Nb, Ti, Zr, Ta), которые сопоставлены с данными ИК и XAS спектроскопии.

В качестве базового выбрано стекло состава $25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}75\text{B}_2\text{O}_3$ (25L75B). Влияние природы и количества модифицирующих компонентов на стеклообразующую способность и основные характеристики стекла изучены в четырех системах: $25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_n\text{O}_m\text{--}(75 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$), где $x = 0\text{--}25\%$ путем введения от 5 до 25% оксида модификатора (Nb_2O_5 и TiO_2), от 5 до 15% ZrO_2 , от 5 до 20% Ta_2O_5 . Ограничения по количеству модифицирующего компонента обусловлены кристаллизационной способностью расплава, поэтому для каждой серии стекол было определено граничное содержание оксида модификатора, позволяющее сохранить приемлемую стеклообразующую способность.

Стекла, содержащие указанные выше добавки, были изучены методами РФА и ДСК. В стеклах, содержащих 25% Nb_2O_5 , 15% ZrO_2 и 20% Ta_2O_5 , отчетливо наблюдается присутствие кристаллической фазы. Стекла, содержащие 25% TiO_2 , рентгеноаморфны, что уже свидетельствует о перспективности использования оксида титана для модифицирования лантаноборатных стекол. В случае других оксидов рентгеноаморфность стекла удастся сохранить при содержании Nb_2O_5 не более 20%, Ta_2O_5 не более 15%, а для ZrO_2 не более 12,5%.

Кривые ДСК стекол показывают, что разница в значениях ΔT в каждой из четырех серий стекол для образцов с минимальным и максимальным содержанием «тяжелого» модификатора очень мала: для стекол с Nb_2O_5 и ZrO_2 она пренебрежимо мала, при введении Ta_2O_5 до 20% она уменьшается всего на 16 °С, а в случае стекол, содержащих TiO_2 , наблюдается рост ΔT на 23 °С, что хорошо согласуется с результатами РФА. Значения $\Delta T > 150$ °С для стекол, содержащих «тяжелые» катионы, указывают на возможность синтеза стекол в виде отливок, не содержащих следов кристаллизации.

Плотность полученных образцов, как правило, не превышает значения 5 г/см³, что относит данные стекла к категории «легких» стекол. Она линейно возрастает по мере увеличения содержания оксидов модификаторов. Оптические постоянные полученных стекол варьировались в широких пределах. Для каждого стекла из 4-х серий показатель преломления n_d оказался выше 1,75 при минимальном и выше 1,90 при максимальном содержании M_nO_m , а коэффициент дисперсии находится в диапазоне $\nu_d = 25\text{--}53$.

Исходя из динамики изменения полос в ИК спектрах можно предположить, что постепенное увеличение содержания «тяжелых» оксидов приводит к перераспределению базовых боратных структурных единиц, а именно к увеличению соотношения $\text{VO}_3:\text{VO}_4$. Заметное смещение полосы VO_3 в область более низких частот для каждой серии стекол говорит об уменьшении степени связности боратной сетки, что происходит вследствие замещения тетраэдрических единиц VO_4 на кислородные полиэдры атомов Nb, Ti, Zr, Ta с образованием немостиковых атомов кислорода. В случае ниобия и титана этими полиэдрами преимущественно являются октаэдры, тригональные бипирамиды и тетрагональные пирамиды; в случае циркония и тантала можно ожидать и более высоких значений их координационных чисел по кислороду.

Изменение параметров локальной структуры, полученных методом XAS спектроскопии, вблизи атомов La для каждой серии стекол оказалось неодинаковым. В стеклах, модифицированных оксидами Nb и Ta, наблюдается повышение КЧ с увеличением количества модифицирующего оксида. В случае стекол с ZrO_2 наблюдается обратная зависимость – снижение КЧ с увеличением ZrO_2 . Для стекол с TiO_2 значения $N_{\text{La-O}}$ изменяются немонотонно, проходя через максимальное значение при содержании TiO_2 , равном 15%. Полученные структурные данные хорошо согласуются со стеклообразующей способностью исследуемых стекол. Можно сделать предположение, что для получения стекла без признаков фазового разделения координационное число лантана должно быть в интервале от 6,5 до 10,5. Таким образом, экспериментально определенные границы стеклообразования коррелируют с данными, полученными методом XAS спектроскопии. На основе полученных результатов могут быть разработаны структурные модели строения высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, обеспечивающие адекватное описание их свойств и возможность их прогнозирования, что позволит значительно упростить разработку и внедрение новых оптических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана перспективность лантан-содержащих стекол в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (LABS) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (LNB) для разработки широкого класса высокопреломляющих оптических материалов для создания новых и повышения эффективности используемых элементов оптики, оптоэлектроники и фотоники.
2. В четырехкомпонентной системе LABS с высоким содержанием оксида лантана (27 мол.%) определена перспективная для модифицирования область составов, в которой возможно получение «легких» стекол со значениями показателя преломления $n_D = 1,72\text{--}1,75$; коэффициентом дисперсии $\nu_D = 54\text{--}57$ и плотностью ρ не более $4,15 \text{ г/см}^3$. Границы данной области определяются концентрациями компонентов матрицы в диапазоне (в мол.%): 7–30% SiO_2 , 8–25% Al_2O_3 , 32–50% B_2O_3 при 27% La_2O_3 . Стекла обладают низкой

кристаллизационной способностью и характеризуются температурами варки не выше 1450 °С.

3. Введение в состав матрицы LABS добавок Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 и TiO_2 (до 18 мол.%) позволяет достигать более высоких значений показателя преломления, а также значительно улучшить технологические параметры синтеза (снижение температуры стеклования и осветления, повышение кристаллизационной устойчивости).
4. Предложен состав и разработана экспериментальная лабораторная технология получения многокомпонентного стекла (в мол.%): 18,9 SiO_2 ; 9,6 Al_2O_3 ; 35,5 B_2O_3 ; 18 La_2O_3 ; 9 Nb_2O_5 ; 1 BaO ; 5 Ga_2O_3 ; 3 TiO_2 ; которое обладает следующими характеристиками: показатель преломления $n_D = 1,807$; коэффициент дисперсии $\nu_D = 39,4$; плотность $\rho = 4,15 \text{ г/см}^3$; ТКЛР $\alpha = 75 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$; температура стеклования $T_g = 675 \text{ °С}$. Синтез многокомпонентного стекла в платиновом стекловаренном сосуде объемом 300 мл с применением методов оптического стекловарения позволяет получать однородные габаритные блоки стекла 2-й категории бесвильности и 2-й категории пузырьности по ГОСТ 23136-93 «Материалы оптические. Параметры» массой до 1 кг. Данный состав предложен для реализации в промышленных условиях.
5. Фемтосекундное лазерное модифицирование высокопреломляющего стекла LABS-МК1 позволяет формировать треки с локальным изменением показателя преломления $\Delta n = -5 \times 10^{-3}$. Такое значение Δn свидетельствует о том, что разработанное стекло может быть применено для формирования оптических волноводов с низкими потерями для применения в устройствах оптики и фотоники.
6. В трехкомпонентной системе LNB установлена область составов, перспективных для дальнейшей модификации (в мол.%): 20–25% La_2O_3 , 15–22,5% Nb_2O_5 , 57,5–65% B_2O_3 . В этом диапазоне составов стекла характеризуется показателем преломления $n_d = 1,88–1,94$; коэффициентом дисперсии $\nu_d = 28,4–32,8$; значениями плотности $\rho = 4,30–4,45$ и температурным интервалом $\Delta T = 153–159 \text{ °С}$.
7. Модифицирование LNB стекол оксидами TiO_2 , ZrO_2 , CaO , ZnO (до 22 мол.%) позволило разработать стекла, характеризующиеся экстремально высокими значениями показателя преломления $n_d = 2,02–2,04$ и плотностью не более $4,8 \text{ г/см}^3$.
8. Анализ структуры LNB стекол методами ИК спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) показал, что основными структурными единицами в них являются полиэдры BO_3 , BO_4 , NbO_6 и LaO_n . Среднее координационное число атомов лантана изменяется от ~ 7 до ~ 10 в зависимости от содержания Nb_2O_5 . Атомы ниобия сохраняют свою октаэдрическую координацию при среднем расстоянии Nb–O 1,87 Å. Полиэдры NbO_6 преимущественно соединяются вершинами со средним расстоянием Nb–O–Nb 3,73 Å. Большое значение координационного числа атомов

лантана указывает на сходство его ближнего порядка с локальной структурой кристаллов LaV_3O_6 и LaNb_3O_9 .

9. Экспериментально определенные границы стеклообразования лантаноборатных стекол, модифицированных оксидами металлов (Nb, Ti, Zr, Ta) и данные, полученные методом XAS спектроскопии, позволили сделать предположение, что для получения стекла без признаков фазового разделения координационное число лантана должно лежать в интервале примерно от 6,5 до 10,5.
10. Предложенные модели структуры ближнего порядка для высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, обеспечивающие приемлемую стеклообразующую способность, могут быть использованы для разработки и внедрения новых оптических материалов.

Результаты диссертационного исследования, касающиеся разработки составов стекол в системах с высоким содержанием оксида лантана и лабораторной технологии получения многокомпонентных стекол с высокими значениями показателя преломления, структурного анализа стекол, результатов лазерного модифицирования могут быть рекомендованы для внедрения в научно-практическую и производственную деятельность Лыткаринского завода оптического стекла (АО ЛЗОС), Государственного оптического института им. С.И. Вавилова (АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова») и других предприятий.

Исследуемые составы стекол и технология их получения позволяют заложить основу для разработки новых высокопреломляющих оптических стекол с высоким содержанием оксида лантана необходимых для создания объективов высокого и сверхвысокого разрешения (в том числе космических), осветительной и проекционной аппаратуры, волоконно-оптических систем и устройств дополненной реальности.

В перспективе предложенный подход к разработке единой согласованной структурной модели для высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, обеспечивающей адекватное описание их свойств и возможность их прогнозирования, позволит значительно упростить разработку и внедрение новых оптических материалов с уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. **Alekseev R.O.**, Avakyan L.A., Shakhgildyan G.Yu., Komandin G.A., Savinkov V.I., Romanov N.A., Veligzhanin A.A., Lebedev S.P., Ermakova A.M., Sukharina G.B., Bugaev L.A., Sigaev V.N. Local Atomic Structure of the High Refractive Index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ Glasses // **Journal of Alloys and Compounds**. 2022. Vol. 917. P. 165357.

2. **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Исследование стеклообразования и свойств стекол в лантан-алюмоборосиликатной системе с высоким содержанием оксида лантана // **Стекло и керамика**. 2019. № 2. С. 3–7.
3. **Алексеев Р.О.**, Романов Н.А., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н. Многокомпонентные оптические стекла с высоким значением показателя преломления // **Стекло и керамика**. 2021. № 1. С. 3–8.
4. **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Исследование структуры и свойств стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--M}_n\text{O}_m\text{--V}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Nb, Ta, Ti, Zr}$) // **Стекло и керамика**. 2021. № 12. С. 3–8.
5. **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н., Шахгильдян Г.Ю. Оптическое стекло: патент 2672367 Рос. Федерация. № 2017144223; заявл. 18.12.2017; опубл. 14.11.2018.
6. **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла с высокими значениями коэффициентов преломления и дисперсии // **Успехи в химии и химической технологии**. 2018. Т. 32. № 2. С. 34–36.
7. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$ с высоким показателем преломления // **Успехи в химии и химической технологии**. 2019. Т. 33, № 4. С. 8–10.
8. **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Стекла с высоким показателем преломления на основе лантан-алюмоборосиликатной системы // **Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»**. Сборник материалов Т. II. НПП ИСИС Москва, 2019. С. 41–43.
9. **Алексеев Р.О.**, Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Высокопреломляющие лантан-содержащие стекла для оптического приборостроения // **Электронный научно-технический журнал «Контенант»**. 2020. Т. 2. № 2. С. 37–42.
10. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Исследование свойств высокопреломляющих стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$ // **Успехи в химии и химической технологии**. 2020. Т. 34. № 5. С. 86–88.
11. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Высокопреломляющие стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$ // **Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке ХХТ-2020»**. ТПУ, Томск, 21–24 сентября 2020 года. С. 121–122.
12. **Алексеев Р.О.**, Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Лантан-содержащие высокопреломляющие стекла для современных оптических систем и приборостроения // **XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»**: Тезисы докладов конференции (Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). СПб.: ЛЕМА, 2020. С. 76–77.

13. **Алексеев Р.О.**, Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н. «Легкие» оптические стекла с высокими значениями показателя преломления, не содержащие оксида свинца // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения: материалы Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 3 декабря 2020 г.). Минск: БГТУ, 2020. С. 92–94.
14. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Модифицирование составов высокопреломляющих стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_3$ // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 4. С. 98–100.
15. **Алексеев Р.О.**, Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла с высоким показателем преломления в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием (Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.). СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. С. 135–136.
16. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Высокопреломляющие стекла на основе лантан-ниобийборатной системы // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием (Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.). СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. С. 155.
17. Романов Н.А., **Алексеев Р.О.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические свойства и структура модифицированных стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_3$ // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 14. С. 7–9.
18. **Алексеев Р.О.**, Авакян Л.А., Шахгильдян Г.Ю., Савинков В.И., Велигжанин А.А., Бугаев Л.А., Сигаев В.Н. EXAFS-спектроскопия высокопреломляющих лантаноборатных стекол, модифицированных оксидами Nb, Ti, Zr, Ta // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): материалы международной научно-практической конференции (Ялта, 16–19 мая 2022 г.). Симферополь: Издательский дом КФУ, 2022. С. 16–22.

Заказ № _____ Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева