

**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**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Высокопреломляющие оптические стекла	11
1.1.1 Компонентная основа высокопреломляющих стекол	11
1.1.2 Факторы, влияющие на оптические характеристики стекол	18
1.1.3 Технологии получения высокопреломляющих оптических стекол	30
1.2 Лантан-содержащие оптические стекла	35
1.3 Структура стекол, содержащих оксид лантана	48
1.4 Применение высокопреломляющих оптических стекол	56
1.5 Выводы по литературному обзору	61
Глава 2. Методическая часть	63
2.1 Технология получения образцов стекол	63
2.1.1 Подготовка шихты	63
2.1.2 Варка стекла	63
2.1.3 Выработка и отжиг стекла	65
2.2 Методы исследования	66
2.2.1 Определение плотности стекол	66
2.2.2 Определение оптических постоянных стекол	67
2.2.3 Дифференциально-сканирующая калориметрия	68
2.2.4 Рентгенофазовый анализ	69
2.2.5 Дилатометрический метод исследования	69
2.2.6 Политермический метод определения кристаллизационной способности	69
2.2.7 Оптическая спектроскопия	71
2.2.8 ИК спектроскопия	71
2.2.9 Спектроскопия комбинационного рассеяния	72
2.2.10 Спектроскопия рентгеновского поглощения	72
2.2.11 Лазерное модифицирование стекла	73
2.2.12 Количественная фазовая микроскопия	74

Глава 3. Результаты исследований и их анализ	76
3.1 Разработка стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	76
3.1.1 Определение области стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с 27 мол.% оксида лантана	76
3.1.2 Модифицирование стекол системы LABS	85
3.1.3 Разработка лабораторной технологии синтеза многокомпонентного высокопреломляющего стекла на основе системы LABS	92
3.1.4 Лазерное модифицирование многокомпонентного высокопреломляющего стекла	97
3.2 Разработка стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$	101
3.2.1 Определение области стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$	101
3.2.2 Модифицирование стекол системы LNB	110
3.2.3 Исследование локальной атомной структуры стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$	117
3.3 Разработка структурной модели лантаноборатных стекол, модифицированных высокополяризуемыми катионами	130
3.3.1 Исследование структуры и свойств модельных стекол $\text{La}_2\text{O}_3\text{--M}_n\text{O}_m\text{--B}_2\text{O}_3$ (M = Nb, Ta, Ti, Zr)	130
3.3.2 Исследование локальной атомной структуры стекол $\text{La}_2\text{O}_3\text{--M}_n\text{O}_m\text{--B}_2\text{O}_3$ (M = Nb, Ta, Ti, Zr)	136
Заключение	138
Список литературы:	141

Введение

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 современных 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 уникальными сочетаниями оптических и физическо-химических характеристик. Одними из наиболее перспективных являются стекла с высокими значениями показателя преломления в комбинации с низкой дисперсией, и характеризующиеся пониженной плотностью и низкой температурой стеклования.

С точки зрения проектирования оптических систем для стекол наиболее важными свойствами являются показатель преломления (n_d) и дисперсия показателей преломления (v_d). Для представления существующих типов оптического стекла, сочетающих различные n_d - v_d -комбинации, производители используют так называемую диаграмму Аббе. Диаграмма Аббе разделена на области, которые определяются типом химического состава стекла в этой области. Рассматривая большой выбор компонентов, используемые для разработки стекла, можно было бы ожидать бесконечных возможностей для n_d - v_d -комбинаций. Однако это верно только во внутренней части «стеклянного острова» на диаграмме Аббе. «Стеклоостров» характеризует часть области диаграммы, которую занимают точки, представляющие типы стекла. Вдоль края «стеклянного острова» n_d - v_d -комбинации ограничены из-за того, что не все возможные комбинации компонентов приводят к образованию стекла даже при очень быстром охлаждении.

В развитии производства оптических стекол можно выделить несколько основных тенденций, которые позволили бы усовершенствовать оптические системы, например разработка стекол с: 1) высоким n_d ($> 1,7$); 2) высоким v_d (> 60); 3) высоким n_d и высоким v_d ; 4) высоким n_d и низким v_d ; 5) особым ходом частной

дисперсии; 6) пониженной плотностью ρ ; 7) прозрачностью в УФ области; 8) низким значением T_g [1].

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 aberrации, 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.

Возможность усовершенствования оптических систем почти целиком определяется качеством и свойствами используемых в них оптических стекол, т.е. непосредственно зависит от возможностей производителей. Чтобы повысить потребительские характеристики материала, разработчикам приходится находить новые пути решения для достижения требуемого уровня свойств: исследовать новые стеклообразующие системы, модернизировать технологические процессы производства, а также использовать методы моделирования.

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 оптических стекол с высоким содержанием оксида лантана, установление концентрационных пределов, допускающих получение стекол оптического качества, и расширение номенклатуры технологичных оптических «легких» стекол с высоким показателем преломления $n_d \approx 1,75\text{--}1,95$; 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% SiO₂, 8–25% Al₂O₃, 32–50% В₂O₃ с высоким содержанием La₂O₃ 27% и трехкомпонентной системе LNB: 20–25% La₂O₃, 15–22,5% Nb₂O₅, 57,5–65% В₂O₃, 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 NbO₆, преимущественно связанных по вершинам, и возрастание КЧ атомов La от ~7 до ~10 при повышении содержания Nb₂O₅ 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 г/см³, 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 бесвильности и 2-й категории пузырьности при объеме стекловаренного сосуда 300 мл при максимальной температуре варки не более 1450 °С.

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 составов 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 высокой 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).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Высокопреломляющие оптические стекла

Показатель преломления n является не только фундаментальным физическим свойством материалов, но и важным параметром при разработке оптических компонентов. В частности, оксидное стекло с показателем преломления выше 1,7 весьма востребовано для изготовления линз, используемых в современных оптических устройствах. Показатель преломления оптического стекла зависит от химического состава и процесса отжига. Поскольку процессом отжига возможно регулировать лишь малые значения показателя преломления (ниже $\pm 0,005$), поэтому основная величина достигается за счет компонентов, составляющих основу оптического стекла.

1.1.1 Компонентная основа высокопреломляющих стекол

Достижение высоких значений показателя преломления ($n_d > 1,7$) в стекле в первую очередь обусловлено присутствием в его составе тяжелых и высокополяризуемых элементов. Такие элементы образуют в стекле структурные единицы с высокой плотностью упаковки и большим координационным числом окружающих атомов, способствуя замедлению распространения световых волн и, как следствие, приводят к повышению показателя преломления.

Наибольшую востребованность среди всех компонентов, повышающих показатель преломления, получил оксид свинца, который впервые был применен в синтезе оптических стекол еще в начале 18-го века. Тогда же было обнаружено, что введение оксида свинца PbO в состав стекла способствует изменению хода дисперсии. Сочетание двух стекол – с низким и высоким показателем преломления – было использовано при создании первых телескопов, а стекло с высоким показателем преломления и большой дисперсией стали называть «флинт». PbO помимо желаемых оптических характеристик также эффективно повышает технологичность стекла, что сделало его практически безальтернативным компонентом для изготовления флинтových марок оптических стекол [2].

Введенные в 2011 году Европейской комиссией директивы по ограничению использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании [3] вынудили производителей существенно сократить использование оксидов свинца, кадмия и мышьяка в составах промышленных оптических стекол. Это стимулировало переход большинства производителей на новые составы оптических стекол, не содержащих компонентов 1-го и 2-го класса опасности. Тем не менее, полный отказ от оксидов свинца оказался невозможным, поскольку некоторые типы свинцовых стекол необходимы для многих крайне важных применений в медицине, радиационной безопасности, и общих исследованиях и разработках [4–7].

Достойной заменой оксиду свинца является оксид теллура (TeO_2), который фактически можно отнести к стеклообразующим оксидам. Хотя чистый TeO_2 стекла не образует, но уже небольшие добавки оксидов щелочных и щелочноземельных металлов позволяют получать теллуритное стекло. Оксидные стекла, содержащие TeO_2 в качестве основного компонента, обладают экстремальными оптическими свойствами, например, n_d = от 2,1 до 2,3. Кроме того, они хорошо пропускают свет в видимом и инфракрасном диапазонах примерно до 7 мкм [8, 9]. Теллуритные стекла имеют ряд перспективных применений в качестве лазерных и люминесцентных материалов, материалов волоконной оптики, солнечной энергетики, радиационной защиты и т.д. [10–12].

Присутствие в составе стекла оксида титана (TiO_2) также приводит к достижению высоких значений показателя преломления n_d более 1,7 [13, 14]. TiO_2 относится к числу промежуточных оксидов, способных выполнять функцию модификатора, а при более высокой концентрации и при определенных соотношениях с низзарядными катионами – функцию стеклообразователя. Это объясняется возможностью титана образовывать в стекле, подобно кристаллическим соединениям, несколько координационных состояний [15, 16]. Очевидно, что соотношение структурных единиц TiO_n ($n= 4–6$) влияет на величину показателя преломления стекла, однако конкретной зависимости установить зачастую не удается [17]. Тем не менее, благодаря широким границам

стеклообразования в различных титан-содержащих системах и в силу исключительно высокого парциального вклада в увеличение показателя преломления, TiO_2 часто используется в качестве ключевого компонента высокопреломляющих оптических стекол.

В 1930-х годах George Morey обнаружил выдающиеся сочетания оптических свойств в стеклах, содержащих лантан. Эти стекла характеризуются высоким показателем преломления, сравнительно низкой дисперсией и хорошим светопропусканием в сине-фиолетовом спектральном диапазоне. Применение La_2O_3 позволило значительно расширить диапазон оптических стекол в области высоких показателей преломления и низких дисперсий [1]. Хотя диапазон концентраций оксида лантана в стеклообразующих системах весьма ограничен [18, 19], возможности достижения уникальных сочетаний оптических характеристик практически не ограничены. В настоящее время лантан-содержащие стекла используются практически во всех оптических конструкциях, в потребительских и высокопроизводительных оптических системах.

Еще одним компонентом высокопреломляющих стекол является оксид висмута (Bi_2O_3). Известно, что стекла, содержащие оксид висмута, обладают самыми высокими значениями n_d до 2,5 среди всех оксидных стекол [20]. Границы стеклообразования висмут-содержащих стекол довольно широки и могут достигать более чем 50 мол.%, что позволяет Bi_2O_3 выступать как в качестве модификатора, так и стеклообразователя [21, 22]. Однако валентное состояние Bi в стекле крайне нестабильное и сильно зависит от температуры и окислительно-восстановительных условий варки. В свою очередь это сказывается на окраске стекла, что является нежелательным эффектом при использовании стекла как оптического элемента. Таким образом, сложность стабилизации висмута в конкретном валентном состоянии (преимущественно Bi^{3+}) является сдерживающим фактором широкого применения оксида висмута в качестве компонента оптических стекол. Несмотря на этот факт, интерес к стеклам с Bi_2O_3 сохраняется, поскольку кроме высокого показателя преломления они обладают магнитооптическими характеристиками [23] и могут быть применены в качестве материалов волоконной оптики [24].

Широко используемым компонентом высокопреломляющих стекол является и оксид ниобия (Nb_2O_5). Введение Nb_2O_5 в состав оптического стекла способствует резкому увеличению показателя преломления и дисперсии, а возможность сохранять стеклообразующую способность даже при концентрациях более 25 мол. % позволяет варьировать эти параметры вплоть до $n_d = 1,9$ и $\nu_d \leq 32$ [25]. Оксид ниобия относится к типу промежуточных оксидов, образуя собственную стеклообразующую сетку, как и титан, только в присутствии других компонентов [26]. Базовой структурной единицей в ниобатных стеклах преимущественно является октаэдр NbO_6 [27], как и в большинстве кристаллических соединений. Стекла с оксидом ниобия востребованы во всех областях оптического приборостроения, где необходимы материалы с высоким показателем преломления.

Оксид тантала (Ta_2O_5) аналогичен оксиду ниобия по воздействию на оптические характеристики стекла. Преимущественное формирование октаэдрических структурных единиц TaO_6 и форма областей стеклообразования в различных системах подтверждает схожесть этих оксидов [28–30]. Тем не менее, оксид тантала дает большее приращение по показателю преломления n_d и меньшее в коэффициенте дисперсии ν_d , что делает его идеальным кандидатом для оптических стекол типа сверхтяжелых кронов (СТК) [31]. Способность к светопропусканию в ИК области позволяет использовать стекла с Ta_2O_5 в качестве перспективных материалов ИК диапазона [29], а высокая плотность этих стекол – в качестве материалов для радиационной защиты [32].

Одним из наиболее часто используемых компонентов высокопреломляющих оптических стекол является ВаО. Оксид бария эффективно повышает показатель преломления стекла, понижает вязкость расплава и способствует стабилизации термооптических величин [33]. Хотя катионы бария в основном действуют как модификаторы стеклянной сетки, содержание ВаО в составе стекла может достигать 50 масс.%. Оксид бария одинаково хорошо встраивается в силикатную [34], боратную [35], фосфатную [36] и теллуритную [37] систему, а также в смешанные варианты стеклообразующих систем [38, 39]. Стоит также отметить,

что присутствие оксида бария в большом количестве значительно снижает стеклообразующую способность расплавов и приводит к повышенной склонности к кристаллизации. Несмотря на технологические сложности при получении массивных заготовок высокопреломляющих стекол, обусловленные, в частности, присутствием оксида бария, его применяют для многих типов оптических стекол – баритовый крон (БК), баритовый флинт (БФ), тяжелый баритовый флинт (ТБФ) и многих других.

Стекла с оксидом галлия (Ga_2O_3) также обладают превосходными оптическими характеристиками, в особенности сочетанием высокого показателя преломления и высокого числа Аббе [40]. Оксид галлия в стекле действует аналогично оксиду алюминия, т.е. выступает и как стеклообразователь и как модификатор. Основные структурные группы, образуемые оксидом галлия – тетраэдры GaO_4 и октаэдры GaO_6 в соотношении, определяющимся матрицей и прочими компонентами состава [41]. Подобно оксиду алюминия, оксид галлия способствует снижению кристаллизационной способности стеклообразующего расплава, что дополнительно усиливает положительный эффект его применения как компонента высокопреломляющих стекол. Тем не менее, из-за достаточно высокой стоимости оксид галлия редко используется в коммерческих оптических стеклах.

В роли основного стеклообразующего оксида в стеклах с высоким показателем преломления выступает дорогостоящий оксид GeO_2 [42]. Оксид германия в отличие от оксида кремния способен образовывать в структуре стекла не только тетраэдрические единицы GeO_4 , но и октаэдрические – GeO_6 . Это объясняет наличие немонотонных зависимостей свойств германатных стекол [43], которые обладают меньшей вязкостью расплава чем силикатные стекла, меньшей химической устойчивостью, однако имеют большую прозрачность в ИК диапазоне ($\lambda = 2\text{--}6$ мкм) и стойкость к ионизирующему излучению. Дефицит данного компонента объясняет редкость его использования в составах коммерческих оптических стекол, но его добавки незаменимы для создания световедущих жил

оптического волокна [44] и для материалов, работающих в инфракрасной области [45].

Оксид циркония ZrO_2 также широко используется как компонент, повышающий показатель преломления стекла [46]. Однако из-за тугоплавкости и высокой склонности к кристаллизации его содержание может достигать не более чем 15 масс.% [47]. Результаты детальных структурных исследований показывают, что цирконий тесно связан с матрицей стекла, образуя правильные октаэдры ZrO_6 , соединенные с сеткой через мостиковые кислородные связи, и преимущественно с компенсацией заряда за счет одновалентных атомов [48]. Помимо прочего цирконий-содержащие стекла имеют высокий коэффициент пропускания более 80% от ультрафиолетового до среднего инфракрасного диапазона (до $\lambda = 10,6$ мкм), высокую кислотную коррозионную стойкость и высокую твердость стекла (до 7,72 ГПа). Добавление ZrO_2 повышает температуру варки стекла, но улучшает его термическую стабильность стекол. Таким образом, стекла с ZrO_2 обладают огромным потенциалом оптического применения в различных условиях [49].

Еще одним распространенным компонентом высокопреломляющих стекол является оксид вольфрама WO_3 . Исследования показывают, что количество вводимого WO_3 может достигать 50 мол.% при сохранении прозрачности [50], хотя в коммерческих составах его содержание чаще всего ограничивают 10 мол.% [51]. Структурный анализ стекол с WO_3 показывает, что при концентрациях до 20 мол.% преобладающей структурной единицей является тетраэдр WO_4 , а при более высоком содержании (30–40 мол.%) преобладают октаэдрические единицы WO_6 [52]. Накопленные данные о вольфрам-содержащих стеклах позволяют предположить, что WO_3 является одним из наиболее перспективных компонентов для разработки новых оптических стекол с высокими значениями показателя преломления [53].

Комплекс оксидов редкоземельных элементов, таких как Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 нередко применяются в качестве компонентов, способствующих увеличению показателя преломления стекла. Суммарное содержание оксидов ($La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 + Yb_2O_3$) до 65 масс.% позволяет достигать наиболее высоких значений

показателя преломления стекла ($n_d = 2,0$ и более) [47]. Однако большое количество лантаноидов неизбежно приводит к высокой кристаллизационной способности, поэтому необходим поиск оптимальных соотношений компонентов, позволяющий сохранить приемлемый для получения габаритных заготовок уровень сопротивления процессам фазового разделения.

Существует ряд оксидных компонентов, при введении которых наблюдается увеличение показателя преломления стекла, но не применяются по тем или иным причинам. К примеру, CdO и Tl_2O не используются из-за высокой степени токсичности. In_2O_3 , Sc_2O_3 , HfO_2 не используются из-за высокой стоимости, а ThO_2 не используется из-за радиоактивности. Хотя ранее и была разработана целая серия стекол, содержащих оксид тория, поскольку он как компонент сверхтяжелых кронов не имеет себе равных среди других оксидов по влиянию на оптические постоянные, давая наименьшее приращение дисперсии при повышении показателя преломления и, кроме того, не вызывает значительного возрастания кристаллизационной способности. Ряд существенных недостатков, обусловленных радиоактивностью тория, вызвал необходимость, во-первых, в замене разработанных ранее ториевых стекол и, во-вторых, при создании новых стекол избегать введения ThO_2 . Обе эти задачи были успешно решены в значительной степени благодаря наличию подробных исследований оптических постоянных стекол простых систем [54].

В данном разделе были рассмотрены все возможные компоненты, которые в той или иной степени используются для получения высокопреломляющих оптических стекол. Очевидно, что поиск оптимальных концентрационных соотношений этих компонентов при сохранении приемлемой стеклообразующей способности является главной исследовательской задачей при разработке новых стекол с нетривиальными сочетаниями оптических и физико-химических характеристик. Понимание сложной структуры стекол и физических принципов достижения требуемых оптических параметров позволяет существенно сократить процесс разработки новых оптических стекол.

1.1.2 Факторы, влияющие на оптические характеристики стекол

Показатель преломления определяется взаимодействием электромагнитного излучения (света) с электронами атомов в составе стекла. Увеличение электронной плотности или поляризуемости ионов вызывает увеличение показателя преломления. Поэтому низкие показатели преломления характерны для стекол, содержащих ионы с невысокими атомными номерами, которые обладают низкой электронной плотностью и поляризуемостью и наоборот.

Значительную часть структуры стекла составляют анионы, поэтому их вклад в величину показателя преломления очень важен. Замена иона фтора на более поляризуемые ионы кислорода или ионы других галогенов увеличивает показатель преломления. Напротив, частичная замена в оксидных стеклах кислорода фтором уменьшает показатель преломления. Поскольку немостиковые атомы кислорода более поляризуемы, чем мостиковые, то изменение состава стекла, в результате которого образуются немостиковые атомы кислорода, повышает его показатель преломления, а любые изменения состава, влекущие за собой уменьшение количеств немостиковых атомов кислорода, снижают показатель преломления.

Поляризуемость катиона увеличивается с уменьшением силы поля ионов, поэтому цезий-содержащие стекла имеют более высокий показатель преломления. Наиболее поляризуемые ионы имеют большие электронные облака и невысокие заряды. Такие катионы как раз применяются для изготовления стекол с высокими показателями преломления [55].

Для оптических стекол показатели преломления в зависимости от длины волны являются основными данными, обосновывающими их применение в конкретной оптической системе. Согласно дисперсионному уравнению Друде-Фойгта с одним осциллятором показатель преломления n связан с частотой света ω следующим соотношением:

$$n_{\omega}^2 - 1 = \frac{4\pi N_1 e^2}{m} \cdot \frac{f_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1)$$

где e и m – электронный заряд и масса, соответственно, N_I – количество молекул в единице объема, f_0 – средняя сила осциллятора, а ω_0 – средняя резонансная частота. Переписав уравнение (1) в более удобной форме, получим

$$\frac{1}{n_\lambda^2 - 1} = \frac{\pi m c^2}{e^2 N_I f_0} \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2)$$

где c – скорость света, λ_0 – длина волны собственного поглощения, а λ – длина волны света. Уравнение (2) предполагает, что график $1/(n^2 - 1)$ от $1/\lambda^2$ должен приближаться к прямой линии. Количество молекул в единице объема, N , рассчитывается по следующему выражению:

$$N = N_0 \cdot \rho / M \quad (3)$$

где N_0 – число Авогадро, ρ – плотность стекла, а M – молекулярная масса, определенная из состава стекла [56].

Рассматривая влияние этих параметров на величину показателя преломления стекла, стоит обратить внимание на несколько важных работ, посвященных данному вопросу. Так, например, в работе [57] было рассмотрено влияние различных катионов на длину волны собственного поглощения λ_0 и силу осциллятора f_0 ультрафиолетового поглощения в барий-боратных стеклах состава $10\text{BaO} \cdot 5\text{M}_{\text{m/n}}\text{O} \cdot 85\text{B}_{2/3}\text{O}$, где M – катион в периодической таблице химических элементов Д.И. Менделеева.

Расчет значений λ_0 и f_0 выполнялся с использованием линейной зависимости уравнения (2) из измеренных показателей преломления каждого стекла для разных длин волн. Для получения информации о факторах, определяющих величины n_d и ν_d , были исследованы соотношения между n_d и ν_d и параметрами λ_0 , f_0 и N . Из рисунка 1 видно, что показатели преломления n_d достаточно хорошо описываются линейной зависимостью от $N_I f_0 \lambda_0^2$ в стеклах $10\text{BaO} \cdot 5\text{M}_{\text{m/n}}\text{O} \cdot 85\text{B}_{2/3}\text{O}$. С другой стороны, числа Аббе ν_d описываются линейной функцией от $1/\lambda_0^2$, как показано на рисунке 2, что указывает на то, что ν_d сильно зависит от λ_0 .

Зависимость между длиной волны собственного поглощения λ_0 и напряженностью катионного поля Z/a^2 ионов M в стеклах $10\text{BaO} \cdot 5\text{M}_{\text{m/n}}\text{O} \cdot 85\text{B}_{2/3}\text{O}$ показана на рисунке 3а, б. На рисунке 3а показаны отношения между λ_0 и Z/a^2 в

одной и той же группе периодической таблицы. Из этого рисунка видно, что в случае групп Ia, IIa, IIIa и IIIb значения λ_0 увеличиваются с уменьшением Z/a^2 . Разница в молярной рефракции стекла в основном вызвана разницей в ионной рефракции немостикового иона кислорода, и что поляризующее действие катионов-модификаторов уменьшается с увеличением ионного радиуса катионов, что приводит к увеличению ионной рефракции иона кислорода. Увеличение ионной рефракции ионов кислорода означает разрыхление электронной оболочки ионов кислорода и, следовательно, уменьшение резонансной энергии электронов в ионах кислорода. Следовательно, длина волны собственного поглощения увеличивается с уменьшением напряженности поля катиона.

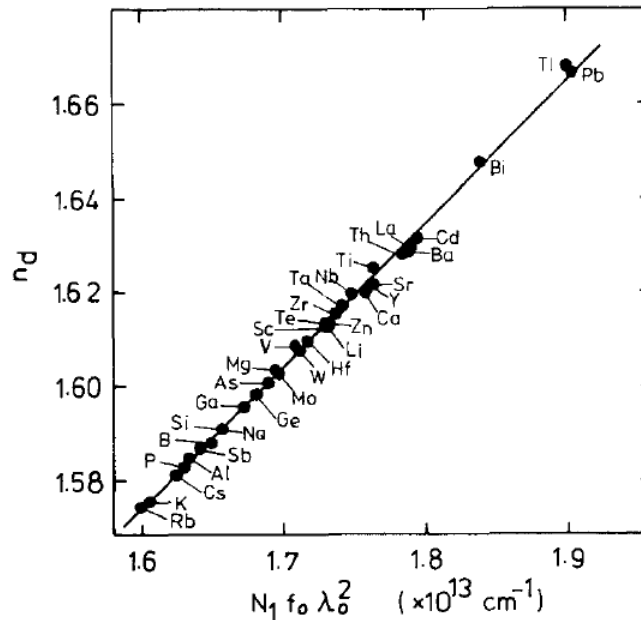


Рисунок 1 – Зависимость n_d от $N_1 f_0 \lambda_0^2$ для стекол $10\text{BaO} \cdot 5\text{M}_{\text{m/n}}\text{O} \cdot 85\text{B}_{2/3}\text{O}$ [57]

С другой стороны, в группах IVa, Va и VIa λ_0 увеличивается с увеличением Z/a^2 , как показано на рисунке 3а. На рисунке 3б видно, что λ_0 этих стекол увеличивается с увеличением ионной валентности в ряду $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ta}^{5+}$ и $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$. Связи между λ_0 и ионной валентностью подтверждаются тем, что λ_0 тесно связана с длиной волны границы пропускания λ_{T0} . Эта тенденция не может быть объяснена поляризуемостью катионов. Однако одним из объяснений этого

результата может быть контрполяризационное действие высоковалентных катионов.

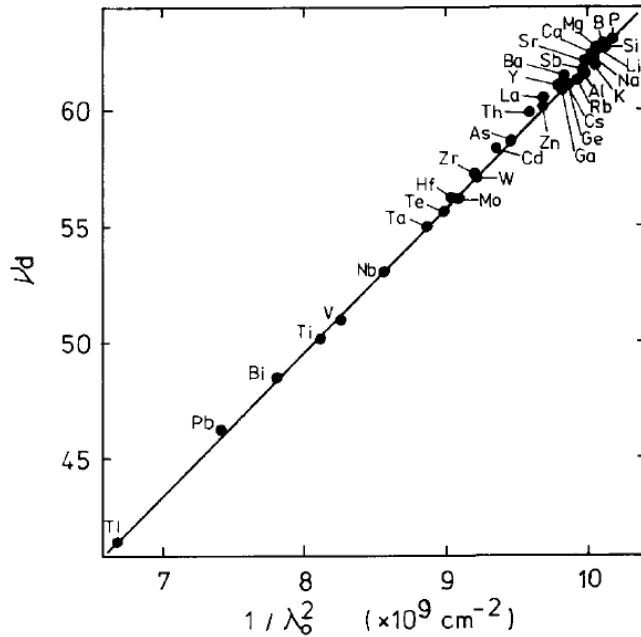


Рисунок 2 – Зависимость n_d от $1/\lambda_0^2$ для стекол $10\text{BaO}\cdot 5\text{M}_{m/n}\text{O}\cdot 85\text{V}_{2/3}\text{O}$ [57]

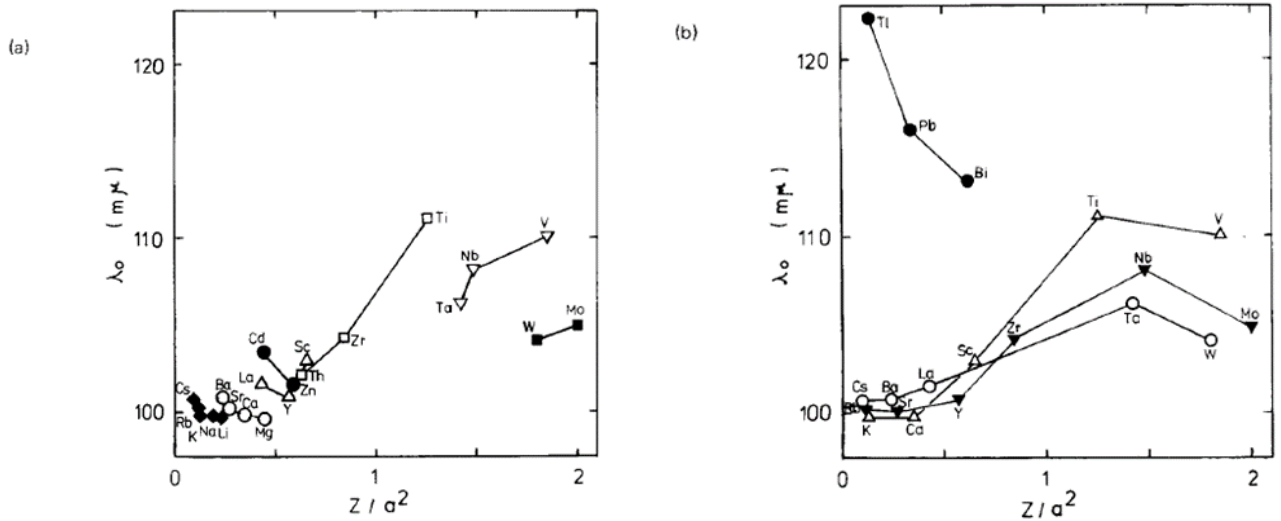


Рисунок 3 – (а) Зависимость между λ_0 и катионной напряженностью поля Z/a^2 М в стеклах $10\text{BaO}\cdot 5\text{M}_{m/n}\text{O}\cdot 85\text{V}_{2/3}\text{O}$ для катионов одной группы периодической таблицы; (б) для катионов одного периода периодической таблицы [57]

Как показано на рисунке 3б, значения λ_0 стекол, содержащих ионы V^{3+} , Pb^{2+} и Tl^+ , возрастают с уменьшением Z/a^2 , кроме того, значения λ_0 этих стекол очень

велики по сравнению со стеклами, содержащими другие катионы. Это может быть вызвано рыхлой электронной структурой данных катионов, которые имеют $6s^2$ электронов на внешней оболочке.

На рисунке 4 показано, что сила осциллятора f_0 увеличивалась с уменьшением Z/a^2 не только в пределах групп, но и в пределах периодов таблицы Д.И. Менделеева. Электронная оболочка немостикового иона кислорода может разрыхляться при уменьшении Z/a^2 катионов групп Ia и IIa, что приводит к большому значению f_0 . Значения f_0 стекол, содержащих высоковалентные ионы, меньше, чем у стекол, содержащих катионы групп Ia и IIa. В стеклах, содержащих ионы Bi^{3+} , Pb^{2+} и Tl^+ , значения f_0 еще меньше. Ионы с высокой валентностью, такие как Ti^{4+} и Nb^{5+} , схожи с ионами Bi^{3+} , Pb^{2+} и Tl^+ в том, что они имеют большие λ_0 и малые значения f_0 .

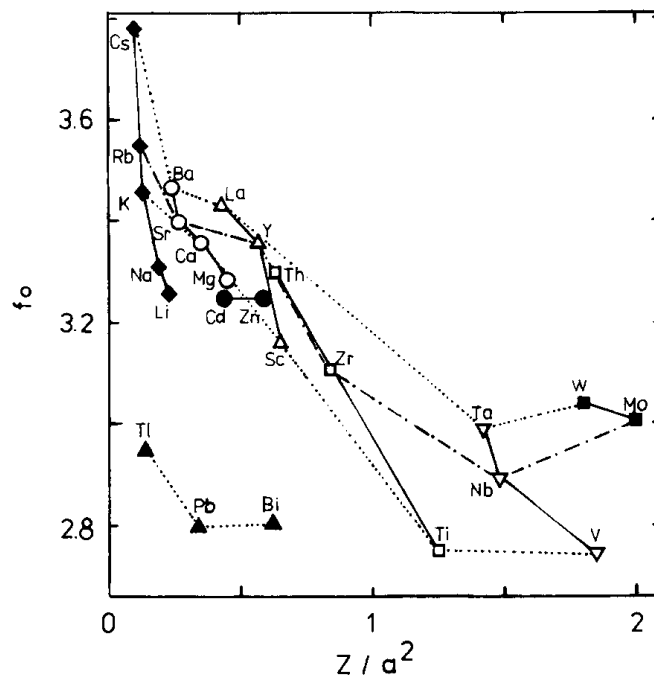


Рисунок 4 – Соотношение между f_0 и напряженностью катионного поля M в стеклах $10BaO \cdot 5M_{m/n}O \cdot 85B_{2/3}O$; сплошная линия – для катионов одной группы, пунктирная линия и штрихпунктирная линия – для катионов одного периода [57]

На рисунке 5 показано соотношение между λ_0 и f_0 стекол $10BaO \cdot 5M_{m/n}O \cdot 85B_{2/3}O$. Таким образом, на основании поведения λ_0 и f_0 катионы

можно разделить на три группы. Первая группа характеризуется малыми λ_0 и большими значениями f_0 . В этой группе значения λ_0 и f_0 увеличиваются с уменьшением напряженности катионного поля Z/a^2 . К этой группе относятся Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} и La^{3+} . Значения λ_0 и f_0 этих стекол могут быть связаны с поглощением немостикового иона кислорода. Вторая группа характеризуется чрезвычайно большими λ_0 и малыми f_0 . В этой группе λ_0 и f_0 увеличиваются с уменьшением Z/a^2 . К этой группе относятся ионы Bi^{3+} , Pb^{2+} и Tl^+ . Значения λ_0 и f_0 этих стекол считаются связанными с поглощением самих катионов, имеющих $6s^2$ внешних электронов. Катионы третьей группы характеризуются большей величиной λ_0 и меньшей величиной f_0 , чем катионы первой группы. В этой группе λ_0 увеличивается, а f_0 уменьшается с увеличением Z/a^2 . К этой группе относятся ионы Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и W^{6+} . Поведение λ_0 и f_0 третьей группы катионов до конца не изучено.

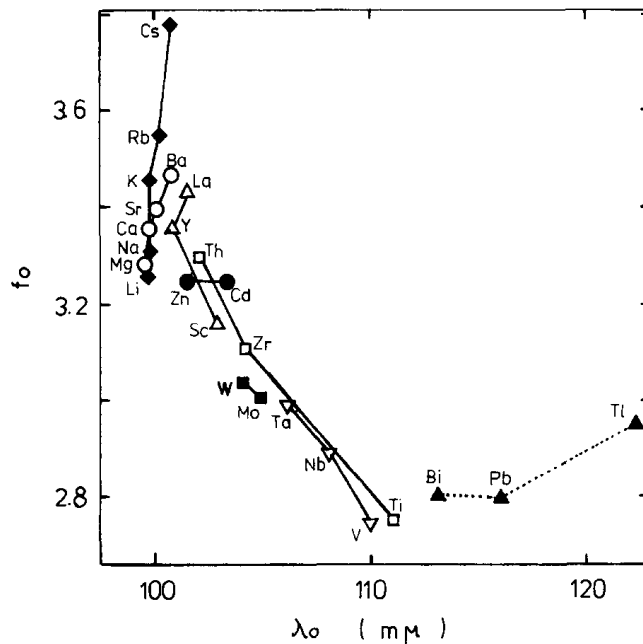


Рисунок 5 – Соотношение между λ_0 и f_0 в стеклах $10\text{BaO} \cdot 5\text{M}_{\text{m/n}}\text{O} \cdot 85\text{V}_{2/3}\text{O}$; сплошная линия – для катионов одной группы, пунктирная линия – для катионов одного периода [57]

В исследовании [58] основной целью было измерение точных показателей преломления оксидных стекол: галлатных с оксидами тяжелых металлов, антимонатных, алюминатных, кварцевых, силикатных и боратных стекол на различных длинах волн от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области с использованием метода минимального отклонения. Чтобы понять особенности этих стекол, с помощью уравнения Друде-Фойгта (1) были определены факторы, влияющие на показатель преломления и его дисперсию.

На рисунке 6 представлены показатели преломления (а) кварцевого стекла и силикатных стекол, (b) боратных стекол, (c) алюминатных стекол, (d) теллуритных стекол, (e) антимонатных стекол и (f) галлатных стекол с оксидами тяжелых металлов в зависимости от длины волны. Силикатные, боратные и алюминатные стекла содержат ионы кислорода и катионы со структурой благородного газа: Si^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ; в теллуритных, антимонатных и галлатных стеклах с оксидами тяжелых металлов содержатся ионы кислорода и большое количество высокополяризуемых катионов со структурой неблагородного газа: Te^{4+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^+ в качестве стеклообразователей или модификаторов. Для стекол с высоким показателем преломления ($n_d > 2$) значения n_d возрастают в следующем порядке: бинарные теллуритные стекла < таллий-антимонатные стекла < галлатные стекла с оксидами тяжелых металлов. Галлатное стекло с составом $40\text{Tl}_2\text{O}-40\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ имеет наибольшее значение $n_d = 2,4921$ среди всех оксидных стекол [20].

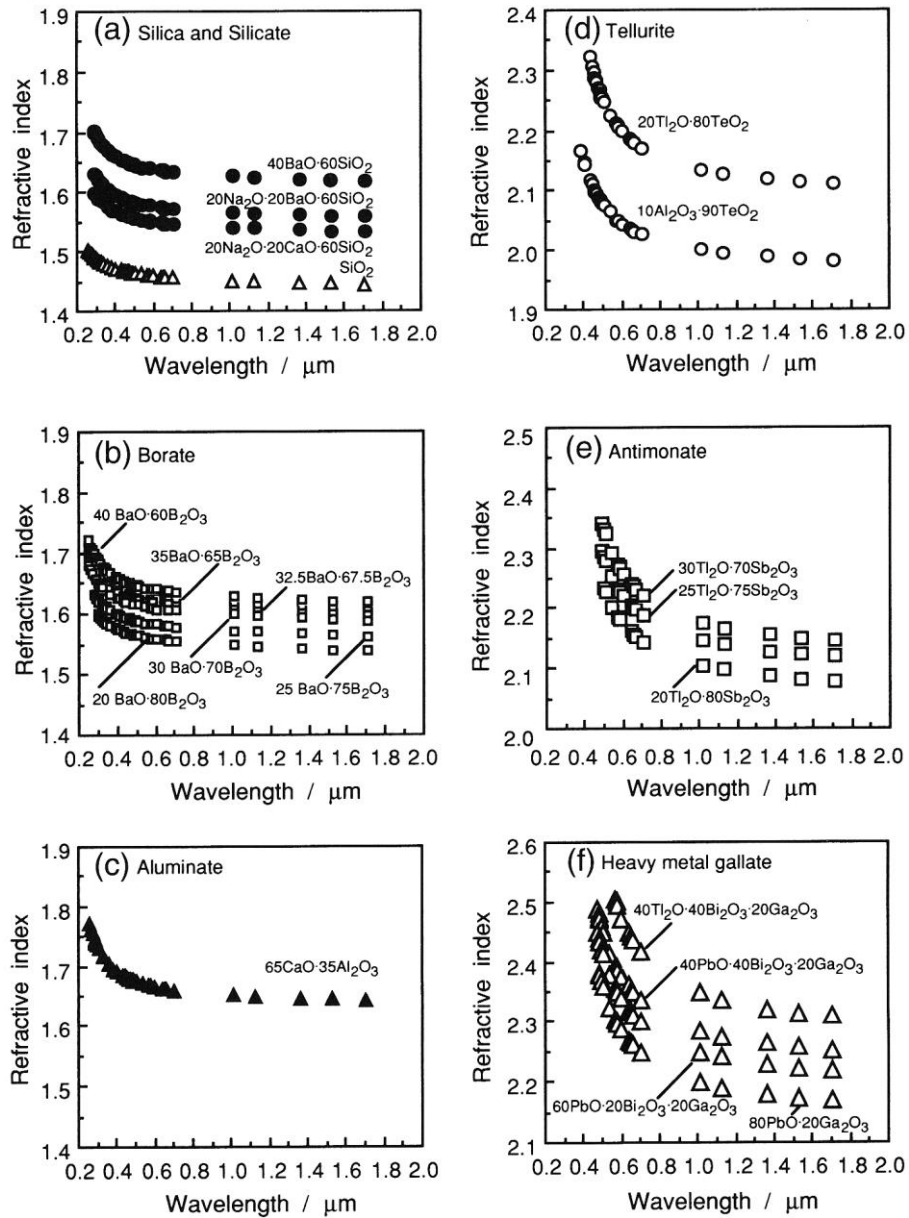


Рисунок 6 – Показатели преломления (а) кварцевых и силикатных, (б) боратных, (с) алюминатных, (д) теллуритных, (е) антимонатных и (ф) галлатных стекол с оксидами тяжелых металлов в зависимости от длины волны [58]

Кварцевое стекло характеризуется низким показателем преломления и низкой дисперсией. В стеклах, содержащих ионы кислорода и катионы со структурой благородного газа, боратные стекла бария имеют относительно высокий показатель преломления и низкие дисперсионные характеристики по сравнению с силикатными и алюминатными стеклами. Существуют многочисленные боратные и боросиликатные оптические стекла с высоким показателем преломления и низкой дисперсией, например, боратные стекла,

содержащие редкоземельные элементы. Эти стекла обладают более высоким показателем преломления ($n_d > 1,72$) и более высокой дисперсией ($v_d < 54,1$) чем у бариево-боратных стекол без редкоземельных элементов. Серия бариево-боратных стекол представляет собой базовую систему с высоким показателем преломления и низкой дисперсией, которая характерна для традиционных оптических стекол, содержащих оксид бора. Что касается стекол с высоким показателем преломления ($n_d > 2$), содержащих катионы с высокой поляризацией, они сопровождаются более высокой дисперсией, т.е. более низким числом Аббе. Для получения стекол с более высоким показателем преломления оптимальный состав выбирают так, чтобы высокополяризуемые катионы встраивались в единичный объем стекла с максимально возможным числом стеклообразователей или модификаторов. Галлатные стекла с оксидами тяжелых металлов, содержащие много высокополяризуемых ионов Pb^{2+} , Bi^{3+} и Tl^+ , соответствуют указанному условию.

Факторы, влияющие на эти характеристики оксидных стекол, обсуждаются с использованием уравнения Друде-Фойгта (1) с одним осциллятором.

Для стекол каждой системы были получены линейные зависимости в соответствии с уравнением (2). На рисунке 7 показаны графики зависимости $1/(n^2 - 1)$ от $1/\lambda^2$ для исследуемых систем. Точка пересечения прямой линии с осью ординат дает значение $(\pi mc^2/e^2) \cdot (1/Nf\lambda_0^2)$, а наклон дает значение $(\pi mc^2/e^2) \cdot (1/Nf)$. Таким образом, экспериментально были определены параметры λ_0 и Nf . Количество молекул в единице объема N рассчитывалось по уравнению (3).

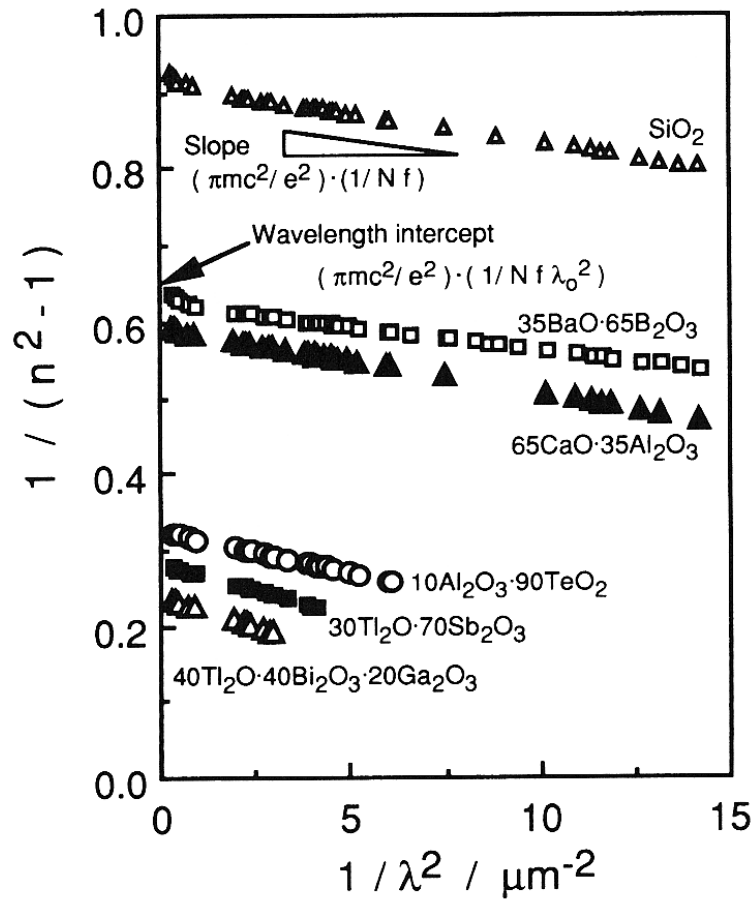


Рисунок 7 – Линейная форма уравнения Друде-Фойгта с одним осциллятором в соответствии с данными дисперсии показателя преломления стекол [58]

Стекло в соответствии с уравнением Друде-Фойгта рассматривается в рамках модели одного осциллятора, хотя в стекле всегда существуют различные осцилляторы, связанные с наличием мостиковых и немостиковых кислородных атомов, различных типов катионов. Поэтому параметры f и λ_0 , полученные в данном приближении, имеют смысл усредненных значений.

Значение Nf , полученное из наклона линейной формы уравнения Друде-Фойгта (2), представляет параметр дисперсии. Увеличение Nf означает более низкую дисперсию. Барий-боратные стекла имеют более высокие значения Nf и значительно большее число N , чем у других стекол. Галлатные стекла с оксидами тяжелых металлов показывают наибольшие значения λ_0 , чем любые другие оксидные стекла.

Чтобы определить основной фактор, влияющий на n_d , были построены графики зависимости квадрата показателя преломления n_d^2 от N , f и λ_0^2 (рисунок 8). Эти рисунки показывают, что показатель преломления n_d определяется главным образом средней длиной волны собственного поглощения λ_0 для всех стеклообразующих систем, то есть n_d^2 монотонно возрастает с увеличением λ_0^2 , а число Аббе ν_d уменьшается с увеличением обратной величины $1/\lambda_0^2$. Эти результаты приводят к заключению, что стекла с более высокими показателями преломления обладают более высокой дисперсией, а соответственно меньшими числами Аббе.

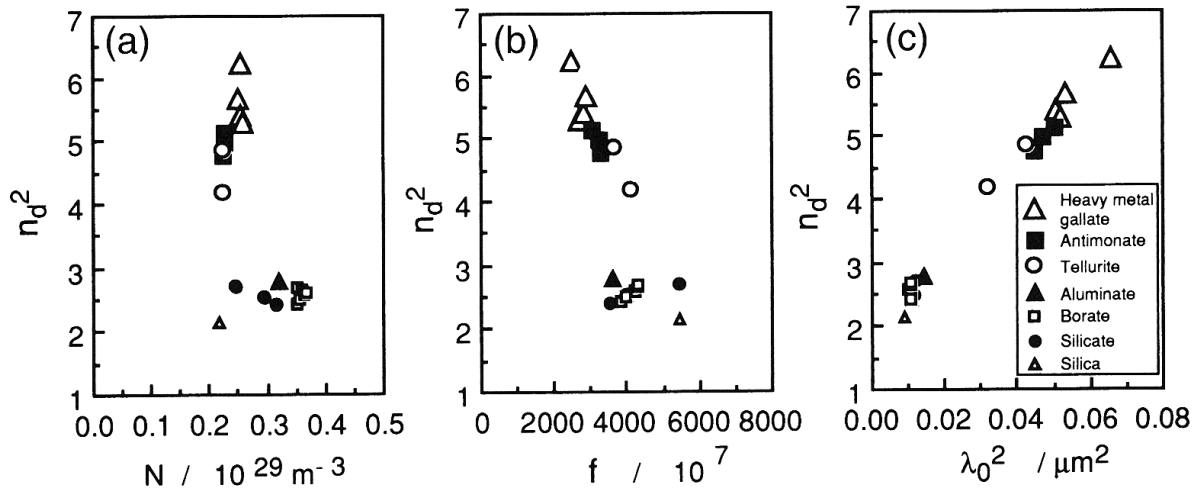


Рисунок 8 – Зависимость n_d^2 от параметров уравнения Друде-Фойгта (a) N , (b) f и (c) λ_0^2 [58]

Барий-боратные стекла характеризуются относительно высокими показателями преломления и низкой дисперсией по сравнению с силикатными и алюминатными стеклами с аналогичными показателями преломления и относительно высокой дисперсией. Барий-боратные стекла имеют более высокие числа N , чем другие стекла с аналогичными показателями преломления. При увеличении содержания ВаО значение N монотонно увеличивается, доходя до максимума при 32,5 мол.% ВаО, а затем уменьшается. Изменение N с содержанием ВаО, вероятно, связано с максимальной концентрацией четырехкоординированных атомов бора.

Исходя из рассмотренных выше примеров можно заключить, что линейная форма дисперсионного уравнения Друде-Фойгта с одним осциллятором хорошо применима к измеренным значениям дисперсии показателя преломления большинства оптических стекол. Показатель преломления n_d находится в линейной зависимости с параметрами $Nf\lambda_0^2$, а коэффициент дисперсии ν_d почти не связан с величиной N и f , а имеет линейную связь от величины $1/\lambda_0^2$. Согласно исследованиям, на показатель преломления n_d главным образом влияет средняя длина волны собственного поглощения λ_0 для всех стеклообразующих систем. По влиянию на параметры уравнения, такие как λ_0 и f , катионы можно разделить на три группы. Первая группа характеризуется малыми λ_0 и большими значениями f . Катионы второй группы характеризуются чрезвычайно большими значениями λ_0 и малыми f . Третья группа характеризуется большими значениями λ_0 и меньшими значениями f , чем стекла первой группы. Соответственно, для разработки высокопреломляющих стекол следует руководствоваться принципом выбора высокополяризуемых катионов, которые обеспечивают максимальные значения λ_0 .

1.1.3 Технологии получения высокопреломляющих оптических стекол

Совокупность физико-химических свойств стекла определяется его химическим составом. Составы оптических стекол крайне разнообразны, в них используется большое количество компонентов для придания тех или иных эксплуатационных характеристик. Сложность составов оптических стекол требует индивидуального технологического подхода к каждому типу стекла, а необходимость достижения высокого качества делает процесс получения стекла еще более трудоемким. Производство оптического стекла представляет собой комплекс сложных технологических операций, качество выполнения которых обуславливает свойства и однородность получаемых оптических материалов. Поэтому при разработке новых составов стекол требуется комплексный исследовательский подход к разработке технологии получения стекол оптического качества.

Как и в любой технологии, в оптическом стекловарении все начинается с выбора сырьевых материалов. В качестве сырьевых материалов стекловарения применяют различные неорганические химические соединения, причем для введения в стекло одного компонента могут быть использованы разные соединения – оксиды, гидроксиды и соли: нитраты, карбонаты, фториды, фосфаты, бораты и др. При возможности выбора соединений учитывают их гигроскопичность, гранулометрический состав и чистоту. Для варки стекла следует применять мелкодисперсные материалы с развитой поверхностью зерен, но не пылеватые; оптимальный размер зерен – 0,05–0,3 мм. Оксиды большинства элементов устойчивы к атмосферным условиям. Лишь оксид лантана (III) реагирует с влагой воздуха с образованием гидроксида. Поэтому перед введением в шихту его необходимо прокалить для удаления химически связанной воды. По своей чистоте химические вещества разделяются на технические и реактивные. Технические материалы бывают разных сортов, в том числе «специальные для стекловарения», а реактивные делятся на чистые ч., чистые для анализа ч.д.а., химически чистые х.ч., и особо чистые ос.ч. Стандарты на химические продукты лимитируются по содержанию вредных примесей, в том числе и красящих.

Подготовка сырьевых материалов заключается в придании им свойств, удовлетворяющих требованиям оптического стекловарения по гранулометрическому составу и чистоте. К операциям подготовки относится измельчение, обогащение, сушка, просев и усреднение материалов.

Для варки оптического стекла каждой марки используют шихту определенного состава. Расчет шихты начинают с определения теоретической массы стекла будущей варки:

$$M_c = \rho \cdot V \cdot k_3 \quad (4)$$

где ρ – плотность стекла, г/см³, V – объем тигля см³, k_3 – коэффициент заполнения тигля. Теоретическая масса стекла складывается из массы оксидов и фторидов, введенных в смесь через соли или другие соединения и массы сортированного боя. Бой оказывает благоприятное влияние на процесс варки, сокращая ее длительность, уменьшая разъедание варочного сосуда и потери от улетучивания компонентов. Введение боя уменьшает себестоимость стекла.

Для хорошей воспроизводимости оптических постоянных от варки к варке содержание компонентов смеси должно соблюдаться с точностью до 0,01–0,05%. Составление смеси включает в себя две основные операции – взвешивание предварительно подготовленных материалов и их перемешивание. Перемешивание сырьевых материалов имеет целью равномерно распределить в объеме отдельные компоненты смеси и добиться обволакивания легкоплавкими материалами каждого тугоплавкого зерна.

Варка является основным процессом в производстве оптического стекла, который в значительной мере определяет его качество. Процесс варки целиком определяет такие свойства стекла, как его пузырность и бессвильность; но оказывает большое влияние на оптические постоянные и светопоглощение стекла. Но качество стекла является и функцией его состава. Если говорить о стекле определенной марки, т.е. определенного состава, то при неизменных сырьевых материалах колебания в качестве стекла разных варок есть некоторая функция режима варки.

Большинство марок оптического стекла варят в горшковых печах периодического действия – газовых или электрических. Сосуды для варки стекла в газовых печах делают керамическими, а сосуды для электрических печей чаще всего изготавливают из платины или платиновых сплавов. В этих сосудах варят стекла, расплав которых очень агрессивен и сильно растворяет керамический огнеупор. Очевидно, что использование газовых и электрических печей требует различной технологии и конкретных режимов варки стекла, а также его разделки.

Одним из наиболее важных технологических свойств стекол является их кристаллизационная способность. Кристаллизационная способность стекла определяет режим всего процесса его производства. Для предупреждения кристаллизации стекла необходимо в первую очередь иметь данные по его кристаллизационной способности. Пользуясь этими данными, сокращают насколько возможно время пребывания стекла в температурном интервале его кристаллизации. Однако это не всегда удается осуществить, например, если область кристаллизации стекла захватывает интервал температур, при которых проходит осветление и охлаждение стекломассы. Единственной возможностью предупреждения кристаллизации стекла, склонного к объемной кристаллизации, а также неустойчивых стекол является отливка или выработка при температуре выше верхней границы кристаллизации и быстрое охлаждение расплава до температуры, меньшей, чем это отвечает нижней границе кристаллизации.

При правильном режиме варки и выработки стекла с учетом всех особенностей его кристаллизации в большинстве случаев удается полностью избежать кристаллизации стекла в условиях производства. Поэтому при разработке технологии получения оптического стекла всегда важно иметь понимание об особенностях кристаллизации определенного состава.

Тонкий отжиг является завершающим этапом производства оптического стекла. Он служит для того, чтобы предать стеклу его основное качество – оптическую однородность. В процессе производства оптическое стекло неоднократно проходит термическую обработку, после которой его подвергают грубому отжигу, чтобы предотвратить разрушение при охлаждении и

последующей механической обработке. После грубого отжига стекло обладает большими напряжениями и является весьма неоднородным. Задача тонкого отжига – максимально ослабить напряжения и привести стекло каждой заготовки и всей партии к единому, в пределах допусков, показателю преломления [59–63].

Как было отмечено ранее, для получения оптических стекол с максимально возможными показателями преломления необходимо подобрать такой состав, в котором будет максимально возможное содержание высокополяризуемых катионов и оксидов модификаторов. С другой стороны, такие составы становятся крайне нетехнологичны и получить габаритные заготовки из такого стекла практически невозможно. Главным препятствием к получению однородного оптического стекла становится высокая склонность расплава к кристаллизации и расстекловыванию. Преодолеть его можно лишь высокой скоростью переохлаждения расплава, причем масса расплава в данном случае является критически важным параметром.

В последнее время появилось большое количество работ, посвященных получению и исследованиям объемных высокопреломляющих стекол, которые не содержат классических стеклообразующих оксидов, либо содержат в крайне малом количестве. Такие стекла получают методом бесконтактного лазерного нагрева в печи аэродинамической левитации (aerodynamic levitation – ADL). Бесконтейнерный нагрев используют для достижения глубокого переохлаждения смеси расплавленных оксидов до температур, при которых вязкость достаточно низка. В условиях отсутствия контакта расплава со стенками стекловаренного сосуда устраняется гетерогенное зародышеобразование, возникающее на границе раздела фаз. Экспериментальная установка показана на рисунке 9. Заранее спеченные образцы сферической формы левитировали в потоке аргона с использованием техники левитации с коническим соплом. Левитируемый материал нагревается и расплавляется лучом непрерывного CO₂-лазера. Температура образца измеряется автоматическим оптическим пирометром [64].

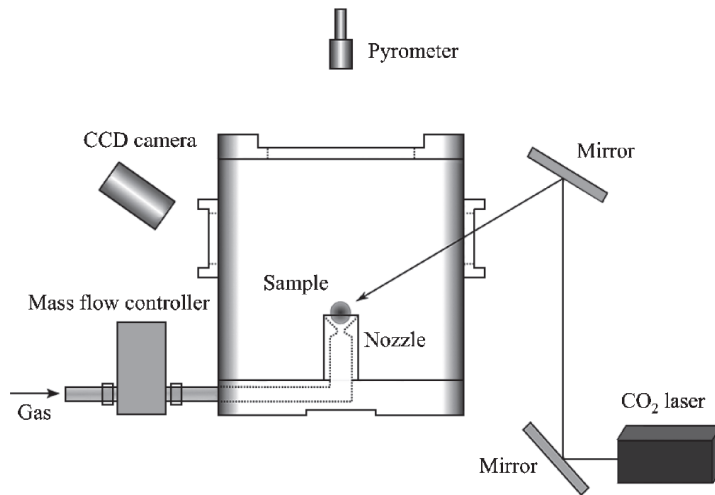


Рисунок 9 – Схема лазерного нагрева образца в печи аэродинамической левитации [65]

Размеры получаемых образцов не превышают 3 мм в диаметре. Таким образом, говорить о технологии получения заготовок оптических материалов не представляется возможным. Изготавливаемые по такой технологии материалы пока стоит рассматривать лишь с фундаментальной точки зрения, а именно как возможность образования уникального структурного типа стекол в отсутствии классических стеклообразователей. Такой метод позволит лучше понять структурные роли отдельных компонентов в формировании стеклообразного состояния и, возможно, приблизит к созданию совершенно новых подходов к разработке оптических стекол с экстремальными сочетаниями оптических и физико-химических характеристик, а также реализации целого ряда функциональных приложений [66].

Очевидно, что процесс разработки новых оптических стекол немислим без тщательного исследовательского подхода не только к поискам составов, но и к процессам получения стекла высокой степени однородности. Учитывая сложность перехода от лабораторной технологии к реальному производству, задача разработки новых стекол является крайне трудоемкой и требует немало ресурсов как финансовых, так и человеческих.

1.2 Лантан-содержащие оптические стекла

Впервые оксид лантана La_2O_3 в качестве компонента стекла был применен Джорджем Мореем, которому удалось таким путем сделать новый шаг в направлении расширения области оптических стекол с высоким показателем преломления и низкой дисперсией на диаграмме Аббе.

На сегодняшний день применение оксида лантана в качестве основной добавки для реализации выдающихся оптических свойств стекол остается повсеместным. Анализируя большое количество современных исследовательских работ и патентных документов по высокопреломляющим стеклам, можно заметить, что La_2O_3 действительно является ключевым компонентом для достижения высокого показателя преломления в сочетании с высоким числом Аббе, а зачастую даже незаменимым.

Рассматривая современное состояние лантан-содержащих стекол следует обратить внимание на первые работы в этой области. Так, например, в исследовании посвященном изучению стекол бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ было показано, что в стеклах, содержащих от 0 до 22 мол.% La_2O_3 , существует довольно широкая область стабильной несмешиваемости [67]. Тем не менее, стекла, содержащие от 22 до 28 мол.% La_2O_3 могут быть получены с высокой степенью однородности без признаков фазового разделения. Действительно, эти результаты хорошо согласуются с более ранним исследованием фазовой диаграммы двухкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [68].

Высокие значения температуры стеклования и вязкости, в сочетании с отличной химической стойкостью этих стекол в условиях окружающей среды, свидетельствуют о том, что стекла должны иметь сеть с небольшим количеством немостиновых кислородов. Плотность стекол, содержащих >20 мол.% La_2O_3 преимущественно больше $4,0 \text{ г/см}^3$, а показатель преломления больше 1,7. Эти наблюдения показывают, что роль лантана в этих стеклах должна быть аналогична роли других модификаторов в бинарных боратных стеклах. Однако результаты спектральных исследований позволяют получить несколько более подробную информацию о структурной роли лантана. Спектры комбинационного рассеяния

стекла, содержащего 25 мол.% La_2O_3 и кристаллической фазы LaV_3O_6 очень похожи. Хотя острые полосы спектра кристаллического соединения заменяются более широкими полосами, характерными для стекловидной структуры, расположение полос, по существу, одинаково для стекла и для кристаллического соединения. Эти сходства свидетельствуют о том, что существует схожесть в масштабе ближнего порядка между структурой стекла и структурой кристалла. Известно, что кристаллическая структура фазы LaV_3O_6 состоит из бесконечной цепи групп V_3O_6 . Каждая из этих групп состоит из одного VO_4 тетраэдра, соединенного с двумя треугольниками VO_3 , а ионы лантана расположены между цепями в 10-кратном координационном участке. Сходство между спектрами, наблюдаемыми для стекол и кристаллов, свидетельствует о том, что подобные структуры существуют в стекловидной структуре с искажениями, характерными для некристаллических материалов.

В одной из недавних работ, благодаря методам сверхбыстрого переохлаждения расплава, удалось значительно расширить возможности стеклообразования в бинарной системе $x\text{La}_2\text{O}_3-(100-x)\text{V}_2\text{O}_5$ [69]. В дополнение к расширению известной области стеклообразования до $x = 35$ мол.%, была обнаружена новая область стеклообразования, где $50 \leq x \leq 63$. Все эти стекла были бесцветными и прозрачными в видимой области. Край поглощения смещался в длинноволновую область при увеличении содержания La_2O_3 . Показатель преломления монотонно увеличивался при увеличении содержания La_2O_3 , и эти стекла показали очень низкую дисперсию. Результаты спектров ЯМР и комбинационного рассеяния показали, что стекла с высоким содержанием La_2O_3 имели только изолированные единицы VO_3 , что означает простое окружение атомов В.

В последующей работе авторов исследования [67] изучается влияние ионов R^{3+} (Al, Ga) на структуру и свойства лантан-боратных стекол [41]. Было показано, что замена Al_2O_3 на V_2O_5 в $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (75-x)\text{V}_2\text{O}_5$ стеклах уменьшает количество тетраэдров VO_4 . Таким образом, структурные единицы VO_4 в цепи $(\text{V}_3\text{O}_6)_\infty$ заменяются тетраэдрами AlO_4 . Эта идея также подтверждается

увеличением молярного объема, которое происходит, когда меньший ион V^{3+} заменяется более крупным ионом Al^{3+} . Аналогичные изменения в спектрах для $25La_2O_3 \cdot xGa_2O_3 \cdot (75 - x)V_2O_3$ стекол также предполагают, что VO_4 заменяются на GaO_4 в сетке. Замена меньшего иона V^{3+} на больший ион Al^{3+} или Ga^{3+} в цепях должна увеличить расстояние между соседними цепями. Температуры стеклования $25La_2O_3 \cdot xR_2O_3 \cdot (75 - x)V_2O_3$ стекол действительно уменьшаются с увеличением концентрации Al_2O_3/Ga_2O_3 . Замещение AlO_4/GaO_4 вместо VO_4 единиц подтверждается тем фактом, что Ga_2O_3 снизил T_g больше, чем Al_2O_3 . Таким образом, основные структурные единицы в стеклах, содержащих до 25 мол.% Al_2O_3 или Ga_2O_3 , аналогичны $(B_3O_6)_\infty$ -цепям, где VO_4 единицы заменены единицами AlO_4 или GaO_4 . Ниже 25 мол.% Al_2O_3/Ga_2O_3 единицы VO_4 в цепях только частично замещены единицами AlO_4/GaO_4 , но при 25 мол.% Al_2O_3 или Ga_2O_3 все единицы VO_4 оказываются замещенными.

В этом исследовании также изучаются стекла системы $(25 - x)La_2O_3 \cdot xLn_2O_3 \cdot 75V_2O_3$. Увеличение как в T_g , так и в коэффициенте расширения и уменьшение молярного объема этих стекол с увеличением концентрации Ln_2O_3 указывают на уменьшение расстояния между соседними цепями в стекловидной сети, похожие на кристаллы, где Y^{3+} , Er^{3+} или Gd^{3+} заменяют La^{3+} . В целом было показано, что эти стекла так же являются изоструктурными с кристаллом LaV_3O_6 .

Стекла $La_2O_3-Ln_2O_3-V_2O_3$ можно рассматривать как бинарную систему с La_2O_3 и Ln_2O_3 , которые выступают в качестве модификаторов, а V_2O_3 – в качестве стеклообразователя. Эти стекла состоят из $(B_3O_6)_\infty$ -цепей, подобных тем, что содержатся в бинарных редкоземельных боратных стеклах. Система $25La_2O_3 \cdot xR_2O_3 \cdot (75 - x)V_2O_3$ также может рассматриваться как псевдобинарная с Al_2O_3/Ga_2O_3 и V_2O_3 , совместно выступающими в качестве стеклообразователей и La_2O_3 в качестве модификатора. Стекла, содержащие 25 мол.% Al_2O_3/Ga_2O_3 содержат $(Al/GaV_2O_6)_\infty$ -цепочки, состоящие из AlO_4/GaO_4 тетраэдров и VO_3 треугольных единиц. В составах, содержащих <25 мол.% Al_2O_3/Ga_2O_3 , единицы VO_4 частично заменены на AlO_4/GaO_4 единицы.

Структуру лантан-алюмосиликатных стекол, содержащих: (15–25) мол.% La_2O_3 , (15–35) мол.% Al_2O_3 и (40–70) мол.% SiO_2 изучали в работе [70] с помощью ИК спектроскопии и методом дифференциального термического анализа. Как было показано, ион Al^{3+} может принимать как четырехкратную координацию, образуя AlO_4 тетраэдры, так и шестикратную координацию, образующую AlO_6 октаэдры. Их количество зависит от содержания La^{3+} , который, действуя как модификатор, может компенсировать заряд трех соседних структурных блоков AlO_4 или одного блока AlO_6 .

В работе [71] сообщается о свойствах и структуре стекол системы La_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 в области составов 10–28 мол.% La_2O_3 , 11–30 мол.% Al_2O_3 и 45–78 мол.% SiO_2 . Температура стеклования изменяется незначительно между 871 и 883 °С. Плотность (3,25–4,33 г/см³) и показатель преломления (1,59–1,70) проявляют сходные концентрационные зависимости и в первую очередь определяются содержанием La_2O_3 . Принимая во внимание то, что катионы La^{3+} действуют как модификаторы стеклянной сети и, следовательно, разрушают сеть взаимосвязанных тетраэдров Si/Al, авторы подчеркивают важность относительно сильных связей La–O определяющих физические свойства тройной системы RE_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 по сравнению со связями M–O, чаще встречающихся в щелочных и щелочноземельных стеклах.

В другом исследовании [72], с использованием методов ЯМР спектроскопии подтверждаются предыдущие наблюдения о том, что характер иона RE^{3+} (масса и напряженность поля) в первую очередь определяет большинство физических свойств алюмосиликатных стекол, содержащих ионы RE. Показано также, что химическая устойчивость и диэлектрические свойства увеличиваются с увеличением содержания La_2O_3 . С увеличением содержания La_2O_3 доля тетраэдрических единиц VO_4 увеличилась за счет уменьшения количества VO_3 . Эти результаты в основном объясняются особенностью ионов La^{3+} и высокой долей более полимеризованных единиц VO_4 .

Исследование [73] показало, что стекла системы SiO_2 – Al_2O_3 – La_2O_3 могут быть рекомендованы в качестве нового матричного материала для высокомоощных

волоконных и объемных лазерных сред, материала сердцевины для оптических волокон с числовой апертурой $NA > 0,4$ и в качестве материала для нелинейно-оптических приложений.

Стекла системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ демонстрируют высокие значения показателя преломления, измеренного для длины волны 514,5 нм (от 1,847 до 1,923), который контролируется в основном содержанием La_2O_3 . Плотность этих стекол лежит в диапазоне от 5,180 до 5,561 г/см³ [74].

Актуальным решением для разработки оптических стекол, сочетающих высокий показатель преломления с высоким коэффициентом дисперсии, является использование оксифторидных систем, содержащих тяжелые и редкоземельные элементы ($\text{B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrF}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--YF}_3$). Ранее уже было показано, что бинарные стекла $\text{B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ имеет высокие оптические константы: показатель преломления $n_e \sim 1,73$; коэффициент дисперсии $v_e \sim 55$. Но даже небольшое количество фтора будет способствовать увеличению коэффициента дисперсии [75].

Оксифторидные стекла имеют такое преимущество как низкие температуры плавления, но также имеют существенные недостатки: повышенная летучесть, которая затрудняет гомогенизацию расплава и высокая склонность к кристаллизации. Добавление оксидов бария, кальция, алюминия или фторида иттрия к исходному оксифторидному стеклу мало повлияло на показатель преломления и дисперсию. Добавление оксида циркония или ниобия повышало показатель преломления при уменьшении коэффициента дисперсии. Добавление всех этих компонентов практически не повлияло на тенденцию кристаллизации. Эти компоненты дают стекла с широкими диапазонами показателя преломления ($n_e = 1,72\text{--}1,76$) и коэффициента дисперсии ($v_e = 51\text{--}56$), а также меньшую тенденцию к кристаллизации, чем исходные стекла.

Ряд наиболее современных исследований высокопреломляющих оксифторидных стекол действительно показывают возможность выхода за известные границы диапазонов n_d и v_d . К примеру, в работе [76] была определена область стеклообразования тройной системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, которую

определяли методом бесконтактного нагрева в печи ADL. Кроме того, были получены новые оксифторидные стекла $x\text{BaF}_2-(20-x)\text{BaO}-15\text{La}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0-20$ мол.%) и $x\text{BaF}_2-(20-x)\text{BaO}-10\text{La}_2\text{O}_3-70\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0-20$ мол.%) были получены без заметных испарений фтора. Показатель преломления уменьшился, но число Аббе увеличилось с увеличением содержания фтора. В итоге получены новые оптические стекла с высоким числом Аббе ($\nu_d = 46-60$) и относительно высоким показателем преломления ($n_d = 1,68-1,74$). На основе полученных данных был сделан вывод, что при увеличении концентрации La_2O_3 значение длины волны собственного поглощения сместилось в сторону больших длин волн, а с увеличением в составе стекла фтора сместилось в сторону меньших длин волн.

Позднее, те же авторы в работе [77] исследовали стеклообразующая область тройной системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ и оксифторидные стекла $10\text{BaF}_2-a\text{BaO}-b\text{La}_2\text{O}_3-c\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($a + b + c = 90$ мол.%). Плотность упаковки атомов увеличивается с увеличением Ga_2O_3 , электронная поляризуемость α_0 увеличивается с увеличением концентрации BaO и La_2O_3 , поскольку может образовываться больше ионного и поляризованного немостикового кислорода. Показатели преломления увеличиваются с увеличением La_2O_3 из-за его высокой поляризуемости и незначительно уменьшаются с увеличением фтора. Однако числа Аббе увеличивались с увеличением содержания BaO и F , показывая, что новые оксифторидные стекла имеют высокие показатели преломления ($n_d = 1,81-1,95$) и высокие числа Аббе ($\nu_d = 31-55$) по сравнению с известными оптическими стеклами. Длина волны собственного поглощения λ_0 смещается в коротковолновую область с увеличением BaO и концентрации фтора. По этой причине число Аббе увеличивалось с увеличением концентрации BaO и BaF_2 . На рисунке 10 показано сравнение оптических постоянных стекол, полученных в данной работе и коммерческих оптических стекол.

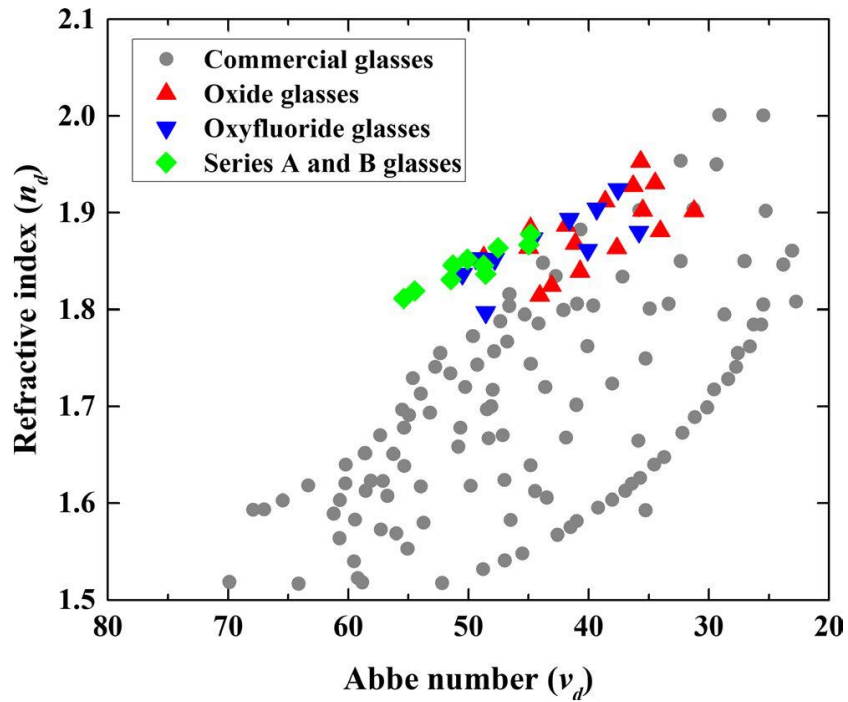


Рисунок 10 – Сравнение оптических постоянных стекол, полученных в работе [77] и коммерческих оптических стекол

В работе [78] методом левитации были изготовлены оксифторидные стекла $x\text{LaF}_3-(60-x)\text{LaO}_{3/2}-40\text{NbO}_{5/2}$ ($x = 0, 5, 10, 35$ мол.%) и $x\text{LaF}_3-(60-x)\text{LaO}_{3/2}-30\text{NbO}_{5/2}-10\text{AlO}_{3/2}$ ($x = 0, 10, 20, 30$ мол.%). Как температура стеклования T_g , так и температура начала кристаллизации T_c снижались за счет замены части кислорода на фтор. Соответствующее количество фтора максимизировало разницу между температурами $\Delta T (= T_c - T_g)$, что указывает на улучшение стеклообразующей способности. Расчетная плотность атомной упаковки полученных оксидных стекол составляла около 60%, которая постепенно увеличивалась по мере увеличения содержания фтора. Край поглощения стекол сместился в более коротковолновую область в ультрафиолетовом спектре и в более длинную область в инфракрасном спектре за счет замещения фтора. Кроме того, в одном из оксифторидных стекол реализована широкая прозрачность от 307 нм до 9,2 мкм. Кроме того, стекло обладало превосходными оптическими свойствами в сочетании с высоким показателем преломления $n_d = 2,02$, и низкой дисперсией по длине волны, т.е. $v_d = 30,1$. Анализ, основанный на дисперсионной формуле Лоренца – Лорентса показал, что введение фтора укорачивает резонансную длину волны, связанную с

электронным переходом в УФ-области, и поддерживает относительно высокое число электронов, участвующих в переходе. По сравнению с другими традиционными стекольными системами, новые оксифторидные стекла имеют высокую основность, но относительно высокую числовую плотность анионов, что приводит к высокому показателю преломления и относительно низкой дисперсии.

Большое количество современных исследований посвящены изучению термической устойчивости и оптических характеристик стекол на основе бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$. Такая система представляет большой интерес для оптических устройств видимой и инфракрасной области спектра. Например, стекло состава $0,30\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0,70\text{Nb}_2\text{O}_5$ с высоким показателем преломления было получено бесконтактным методом без использования стеклообразующих оксидов [79]. Разница между температурой кристаллизации T_{PI} и температурой стеклования T_g ($\Delta T = T_{PI} - T_g$) составляла 80°C . Стекло было бесцветным и прозрачным, а пропускание имело максимум около 72% в видимой области, что было вызвано большим отражением из-за высокого показателя преломления. Показатель преломления был выше 2,3, а число Аббе составляло 20,4.

Позже авторами работы [79] было установлено, что область формирования стекла в системе $(100 - x)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ была разделена на две части: область с высоким содержанием La_2O_3 ($39 \leq x \leq 42$) и область с высоким содержанием Nb_2O_5 ($60 \leq x \leq 75$). Разделение области стеклообразования возникает за счет образования стабильной кристаллической фазы LaNbO_4 , которая, по-видимому, препятствует образованию расплава. Более того, различия в структурах стекол $60\text{La}_2\text{O}_3\text{--}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $30\text{La}_2\text{O}_3\text{--}70\text{Nb}_2\text{O}_5$ также могут способствовать разделению области формирования стекла [80].

Зависимость физических свойств от состава для этих двух типов стекол была различной. Большая разница в молярных объемах двух типов стекол показала, что стекла с высоким содержанием Nb_2O_5 были более плотно упакованы, чем стекла с высоким содержанием La_2O_3 . Большая поляризуемость кислорода по сравнению с обычными оптическими стеклами указывает на высокую степень ионного характера для элементов (La и Nb) в стекле.

Тепловые свойства (T_g и T_P) для бинарной системы $(100 - x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ показали, что T_g и T_P увеличились по мере уменьшения содержания Nb_2O_5 . T_g для стекол с высоким содержанием Nb_2O_5 была около $750\text{ }^\circ\text{C}$ и более $900\text{ }^\circ\text{C}$ для стекла с высоким содержанием La_2O_3 . Кроме того, зависимость разницы в T_P и T_g ($\Delta T = T_P - T_g$) от состава стекла, которая является мерой кристаллизационной устойчивости стекла, имеет максимум при $x \approx 70$, указывая на то, что способность к образованию стекла $30\text{La}_2\text{O}_3-70\text{Nb}_2\text{O}_5$ выше, чем у других стекол.

Все стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ имеют показатель преломления $>2,1$ в видимой области. Число Аббе ν_d увеличивается при уменьшении x от 24 до 35. Показатель преломления n_d линейно уменьшается при уменьшении x для стекол с высоким содержанием Nb_2O_5 .

Таким образом, различия в зависимости характеристик состава от физических свойств, таких как кристаллизационная устойчивость, плотность, молярный объем, показатель преломления и поляризуемость кислорода для стекол с высоким содержанием Nb_2O_5 и стекол с высоким содержанием La_2O_3 свидетельствуют о том, что эти два типа стекол имеют некоторые структурные различия.

Результаты исследования показывают, что стекла системы $(100 - x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ являются перспективными материалами для высокочувствительной оптики, для линз объективов с высоким разрешением, а также объективов с широким углом обзора, используемые для цифровых камер смартфонов.

В работе [81] обсуждается структурная модель стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$. Эта модель состоит из искаженных октаэдрических групп NbO_6 , заменяющих тетраэдрические группы VO_4 , что приводит к возникновению немостиковых ионов кислорода и искаженных цепей NbO_6 . Эти цепи меняются в зависимости от концентрации La_2O_3 . Для концентраций La_2O_3 ниже чем 20 мол.%, результаты согласуются с наличием деформированных краевых цепочек октаэдров NbO_6 , даже для концентраций Nb_2O_5 до 1 мол.%. Увеличение концентрации La_2O_3 от 20 до 24 мол.% разрушает граничные пары NbO_6 , но повышение до 28 мол.% La_2O_3 инициирует фазовую сегрегацию, что приводит к уменьшению содержания

концентрации лантана вокруг групп NbO_6 и к увеличению образования изолированных пар NbO_6 .

Большой интерес для разработки новых оптических стекол с более высоким показателем преломления и низкой дисперсией представляет система La_2O_3 – Nb_2O_5 – Al_2O_3 , которая была изучена в работе [82]. Устойчивость к кристаллизации заметно повышалась с добавлением Al_2O_3 . Все стекла были бесцветными и прозрачными в видимой области и ближней инфракрасной области и имели высокий показатель преломления более чем 1,88. Было обнаружено, что некоторые из этих стекол обладают высокой способностью к формованию стекла.

Для коммерческих оптических стекол, представленных на диаграмме Аббе, обычно наблюдается отрицательная корреляция между n_d и ν_d . Считается сложным создание стекол с высоким n_d и высоким ν_d . Однако данное исследование показывает, что можно подавить уменьшение n_d , выбирая соответствующие модифицирующие компоненты. Таким образом, в тройной системе La_2O_3 – Nb_2O_5 – Al_2O_3 были получены стекла с $n_d > 2$ и $\nu_d > 20$ (рисунок 11). Было обнаружено, что стекла обладают превосходными оптическими свойствами в сочетании с более высокими показателями преломления и низкой дисперсией, чем коммерческие оптические стекла, что указывает на то, что добавление Al_2O_3 к стеклам La_2O_3 – Nb_2O_5 позволяет расширить область оптического применения этих стекол.

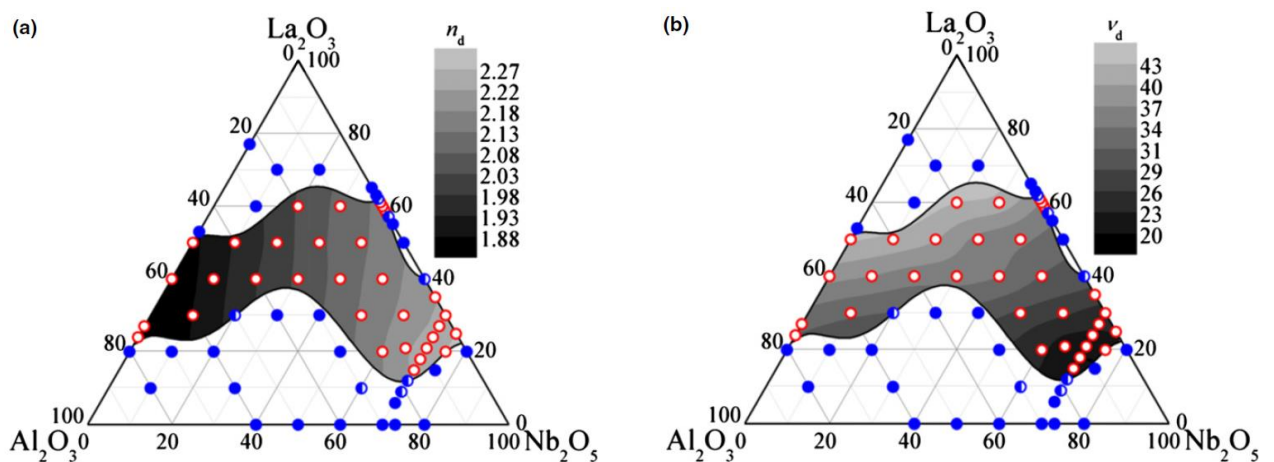


Рисунок 11 – Значения показателя преломления n_d (а) и числа Аббе ν_d (б) для стекол системы La_2O_3 – Nb_2O_5 – Al_2O_3 [82]

Среди бинарных систем, содержащих оксид лантана, была исследована система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [83], в которой были получены Bi_2O_3 -замещенные стекла. После замещения Bi_2O_3 стабильность стекла $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ уменьшалась, но число Аббе увеличивалось с показателями преломления стекла. Высокий показатель преломления (до 2,3) можно объяснить большими плотностями упаковки кислорода и электронной поляризуемостью ионов кислорода в стеклах.

Также интересна бинарная система, которая потенциально применима в оптических системах видимого и инфракрасного диапазона, это система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. Стекло состава $0,2\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0,8\text{WO}_3$ было получено бесконтактным методом в печи ADL [84]. Авторы отмечают, что T_g стекла $0,2\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0,8\text{WO}_3$ намного ниже, чем стекол на основе TiO_2 и Nb_2O_5 , что указывает на то, что стекло легче поддается прессованию. Низкое значение T_g является большим преимуществом для процесса прецизионного формования, поскольку оно может уменьшить температуру формования без разрушения формы. Разница между температурой начала кристаллизации T_x и T_g ($\Delta T = T_x - T_g$), характеризующая кристаллизационную устойчивость стекла, составляла 41°C , что оказывается недостаточным для получения габаритных образцов. Стекло имеет высокий показатель преломления $n_d = 2,01$. Плотность стекла составляла $6,76\text{ г/см}^3$, а число Аббе равно 24. Такое значения числа Аббе для стекла $0,2\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0,8\text{WO}_3$ относительно велико по сравнению со стеклом, имеющим высокий показатель преломления (более 2,0).

Еще несколько современных работ посвящены изучению стекол тройной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$. Высокопреломляющие стекла состава $20\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(80 - x)\text{TiO}_2\text{--}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0\text{--}65$) были успешно получены в работе [85]. Температура стеклования T_g и температура кристаллизации T_x постепенно уменьшались с увеличением Nb_2O_5 и максимальная разница температур между T_x и T_g ($\Delta T = T_x - T_g$) составляла 81°C . Стекла были бесцветными и оптически прозрачными от 370 нм до 6500 нм. В видимой области показатель преломления был выше 2,29, а максимальное число Аббе составляло около 18. На показатель преломления влияли состав, плотность упаковки кислорода и структура стекла.

В работе [86] теми же авторами охватывается несколько большая область составов стекол $30\text{La}_2\text{O}_3-(70-x)\text{TiO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 70$). Показатель преломления лежит в диапазоне от 2,20 до 2,32 и его значения оказываются намного выше, чем у большинства оптических стекол.

Методом аэродинамической левитации также успешно изготовлены стекла $0,35\text{La}_2\text{O}_3-(0,65-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x \leq 0,35$) диаметром около 3,5 мм [87]. Кристаллизационная устойчивость стекол увеличивалась, но стеклообразующая способность снижалась с увеличением содержания Ta_2O_5 . Замена Nb_2O_5 на Ta_2O_5 не повлияла на пропускание в видимой и ближней ИК областях стекол $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Замена Ta_2O_5 эффективно улучшила показатель преломления стекол $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ за счет уменьшения молярного объема и повышения электронной поляризуемости ионов кислорода в стеклах. Снижение дисперсии полученных стекол можно объяснить уменьшением собственного поглощения при увеличении содержания Ta_2O_5 .

Стоит обратить внимание на стекла, полученные в системах, содержащих оксид галлия и циркония [49, 88]. Стекла, полученные в таких системах, часто характеризуются уникальным сочетанием n_d и ν_d , что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для уменьшения хроматической аберрации и уменьшения размеров оптических систем.

Ряд наиболее актуальных работ по лантан-содержащим высокопреломляющим стеклам рассматривает более сложные многокомпонентные стеклообразующие системы, которые сочетают все ранее рассмотренные компоненты (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 и некоторые другие) [89–94]. Тем не менее, сохраняя высокие значения показателей преломления (больше 2,0) достигнуть хоть сколько-нибудь приемлемой кристаллизационной устойчивости ($\Delta T > 150$ °C) не удастся. Соответственно, получить такие стекла традиционными методами закалки расплава не представляется возможным.

Можно сделать вывод, что разработка высокопреломляющих лантан-содержащих стекол для современных оптических систем ближнего и инфракрасного диапазона является актуальной задачей, которую пытаются решить

большое количество исследователей и разработчиков. Оксид лантана, наравне с такими соединениями как Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 и др. представляет наибольший интерес для получения высокопреломляющих стекол с высокими значениями коэффициентов дисперсии и высоким пропусканием в видимой и ИК области спектра.

Выше были изложены данные о стеклообразовании в большом числе лантан-содержащих систем, однако информация о стеклах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ практически полностью отсутствует. Тем не менее эта система представляется одной из наиболее перспективных для разработки новых оптических стекол с высокими показателями преломления, поскольку по данным [18] в этой системе возможно получение стекол с содержанием La_2O_3 до 30 мол.%. Поэтому весьма актуально установление области стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с высоким содержанием оксида лантана (>25 мол.%) с целью дальнейшей разработки высокопреломляющих оптических стекол с заведомо невысокой плотностью.

Аналогичная ситуация сложилась относительно системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$. Известно, что введение оксида ниобия до 20 мол.% в бинарную лантан-боратную систему позволяет существенно расширить область стеклообразования [81], однако сведения о границах стеклообразования в этой системе весьма ограничены и не коррелируют в исследованиях разных авторов. Тем не мене, даже грубые оценки позволяют предположить, что в этой системе можно достигнуть высоких значений показателя преломления ($n_d > 1,9$) и что существуют широкие возможности для модифицирования состава этих стекол тяжелыми и высокополяризуемыми катионами.

1.3 Структура стекол, содержащих оксид лантана

В соответствии с первично предложенной Chakraborty псевдокристаллической моделью, структура лантан-боратных стекол основана на структуре кристаллической фазы LaB_3O_6 . Было высказано предположение о том, что в стекле существуют бесконечные цепи чередующихся треугольных и тетраэдрических боро-кислородных звеньев в соотношении 2:1. Эти цепи связаны ионами лантана, которые расположены в искаженных 10-кратных многогранниках и действуют для образования трехмерной сети. Эта модель основана на результатах инфракрасной и рамановской спектроскопии [67].

Комбинация инфракрасной и люминесцентной спектроскопии с колебательными частотными расчетами обеспечила согласованную структурную модель для стекол $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$, где искаженные октаэдрические группы NbO_6 заменяют тетраэдрические группы BO_4 , приводя к возникновению немостиковых ионов кислорода. Для концентраций La_2O_3 ниже чем 20 мол.%, результаты согласуются с наличием деформированных краевых цепочек октаэдров NbO_6 , даже для концентраций Nb_2O_5 до 1 мол.%. Эта структура разрушается, когда концентрация La_2O_3 увеличивается до 28 мол.%, что приводит к образованию одиночной цепи NbO_6 октаэдров с присутствием изолированных ниобильных групп. Свыше 28 мол.% La_2O_3 , по-видимому, происходит разделение на бинарное стекло $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, восстанавливающее структуру, наблюдаемую для образцов с концентрациями La_2O_3 ниже чем 20 мол.% [81].

В работе [95] были получены многокомпонентные стекла $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, содержащие 10, 15 и 20 мол.% Nb_2O_5 введенного за счет WO_3 . На основе спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектрального анализа была разработана структурная модель формирования сетки стекол, предполагающая, что ионы ниобия встраиваются в основную матрицу вольфраматного стекла в виде октаэдров NbO_6 , соединенных между собой в основном углами. Также присутствует небольшое количество реберных связей NbO_6 , количество которого не меняется в зависимости от состава. При более низком содержании Nb_2O_5 (10 мол.%) группы NbO_6 включаются в стеклянную сетку путем образования

смешанных связей В–О–Nb, W–O–Nb и La–O–Nb. При концентрации Nb_2O_5 более 10 мол.% ниобий имеет тенденцию связываться, образуя трехмерные кластеры NbO_6 , которые встраиваются в аморфную сеть главным образом через ионы лантана (рисунок 12). Выявленные структурные свойства хорошо коррелируют с установленными физическими и тепловыми свойствами.

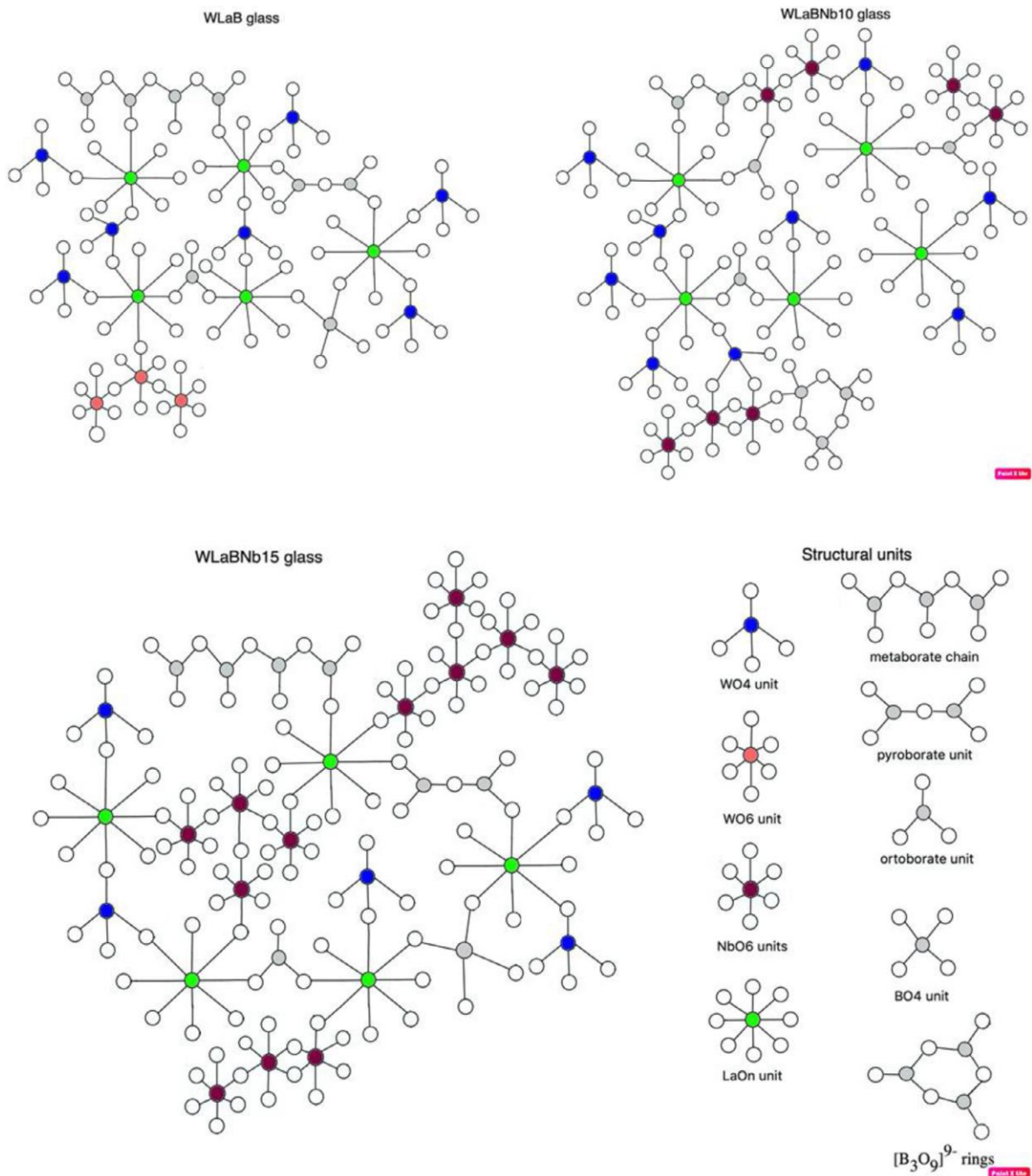


Рисунок 12 – Структурная модель формирования сетки $(50 - x)\text{WO}_3 \cdot 25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$; $x=10, 15, 20$ (мол.%) стекла [95]

Обширное исследование структурной роли лантана в силикатных стеклах было выполнено при введении различных количеств $x\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0,9, 2,6$ и $4,3$ мол.%) к $(100 - x)$ исходного стекла ($26\text{Li}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$), полученного с помощью обычного метода закалки расплава [96]. Структурные особенности стеклянной сетки были изучены с помощью ИК, рамановской и ^{29}Si ЯМР спектроскопических исследований, в то время как ликвация была подтверждена исследованием СЭМ. Результаты данного исследования сообщают следующие основные выводы:

1. Исследование неотожженных монолитных стекол выявило наличие ликвации во всех исследованных составах, но добавление La_2O_3 к исходному стеклу уменьшало это расслоение.
2. Добавление La_2O_3 увеличило объем сетки и температуру стеклования из-за высокой напряженности поля и размера катиона La^{3+} .
3. Спектроскопический анализ стекол показал, что добавление La_2O_3 в состав бинарного стекла $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ приводит к деполимеризации структуры стекла, предполагая, что La_2O_3 действует как модификатор.
4. Моделирование данных ЯМР ^{29}Si успешно объясняет экспериментальные результаты без предположения о кластеризации La_2O_3 , учитывая роль La^{3+} как чистого модификатора сетки в составах стекла и силикатных блоков.
5. Используя предложенную модель, можно также предсказать спектры ЯМР 1D ^{29}Si La-содержащих стекол, описанных в литературе, без использования дорогостоящих методов ЯМР-спектроскопии.

Все ранее рассматриваемые структурные методы исследования не являются универсальными, а зачастую оказываются малоинформативными для объяснения комплексной структуры стекол, содержащих оксид лантана. Для получения сведений о структурном характере ионов лантана, а также ряда других катионов, в стеках необходимо рассмотреть методы поглощения и рассеяния рентгеновского или нейтронного излучения. На сегодняшний день одними из наиболее перспективных методов исследования структуры стеклообразующих составов являются методы рентгеновской спектроскопии поглощения в околопороговой (XANES) и протяженной (EXAFS) энергетической области спектра [97], а также

метод полного рассеяния рентгеновских лучей. Благодаря этим методам можно получить максимально подробную информацию о межатомных расстояниях катион-анион и катион-катион, координационное состояние (число ближайших атомов и количество координационных сфер) каждого типа атомов в структуре стекла.

В работе [98] были получены лантаноборатные стекла $((\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x})$, где $x = 0,22, 0,25, 0,28, 0,30$) методом быстрой закалки на двухвалковом аппарате. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, измерений XAFS и XPS было показано, что ион лантана окружен девятью атомами кислорода и что расстояние La–O уменьшается с увеличением содержания La_2O_3 , то есть взаимодействие La–O становится сильнее. Спектры комбинационного рассеяния показали наличие полосы, которая соответствует цепной структуре метабората. Установлено, что эта полоса уменьшается с увеличением содержания La_2O_3 . Полосы, относящиеся к малым анионным единицам, таким как метаборатное кольцо, пироборатная и ортоборатная группировки, увеличиваются с увеличением содержания La_2O_3 . Эти результаты хорошо согласуются с известными данными о лантаноборатных стеклах [67].

Для сравнения, в работе [99] для силикатных стекол были определены расстояния P3Э–O в октаэдрически координированных P3Э кислородных полиэдрах в соответствии с уточненными координационными числами [к.ч. $\approx 6 \pm 0,5$]. Таким образом, средние координационные числа P3Э в исследованных стеклах оказались согласованными со значениями кристаллических оксидов P3Э. Отсутствие вклада Si или Na можно интерпретировать из-за значительного беспорядка в распределении расстояний над первой координационной оболочкой, однако отсутствие заметного вклада P3Э во вторую координационную оболочку убедительно свидетельствует об отсутствии P3Э–O–P3Э кластеризации в этих стеклах. Найденные в исследуемых стеклах расстояния P3Э–O колеблются от 2,24–2,43 $\pm 0,02$ Å, что согласуется с хорошо известным сжатием лантаноидов. Фактически наблюдаемая тенденция согласуется с известным уменьшением ионных радиусов P3Э³⁺ от легких до тяжелых элементов.

Особую роль играет оценка структуры стекол, полученных без использования классических стеклообразующих оксидов. К примеру, в стеклах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ электронная поляризуемость иона кислорода $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ может быть оценена по показателю преломления и плотности стекол в соответствии с уравнением Лоренца-Лорентса со значениями $2,39 \text{ \AA}^3$ и $2,43 \text{ \AA}^3$ для стекла богатого La_2O_3 и стекла богатого Nb_2O_5 , соответственно. Эти значения намного больше, чем для обычных стекол (например, $1,467 \text{ \AA}^3$ для кварцевого стекла), указывают на то, что атомы в обоих стеклах имеют сильную ионную природу, в отличие от обычных оксидных стекол, которые имеют выраженный ковалентный характер. В ковалентных оксидных стеклах, таких как кварцевое стекло, для формирования трехмерной сетки требуются полости большого объема, тогда как в стеклах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ионы кислорода с большой электронной поляризуемостью плотно упакованы. Плотнупакованное состояние высокоионных составных элементов приводит к высокому показателю преломления этих стекол.

Корреляционные функции рентгеновского излучения и нейтронов, для стекла богатого La_2O_3 и стекла богатого Nb_2O_5 , имеют явные различия в зависимости как от состава стекла, так и от типа излучения. Первый пик и для рентгеновского излучения и для нейтронов с максимумом при $1,95 \text{ \AA}$ обусловлен связями Nb–O. Расчет дает следующие средние координационные числа и среднюю длину связи: $N_{\text{Nb-O}} = 5,06$, $r_{\text{Nb-O}} = 1,957 \text{ \AA}$ для стекла богатого Nb_2O_5 и $N_{\text{Nb-O}} = 4,99$, $r_{\text{Nb-O}} = 1,950 \text{ \AA}$ для стекла богатого La_2O_3 . Координационное число 5 необычно для атомов Nb, поскольку координационное число Nb–O в Nb-содержащих стеклах и кристаллах почти всегда равно 6, редко 4. Второй пик около $2,5 \text{ \AA}$ для рентгеновского излучения и около $2,7 \text{ \AA}$ для нейтронов в основном обусловлен перекрыванием La–O и вкладами O–O. Было установлено, что средняя длина связи La–O составляет около $2,5 \text{ \AA}$ для обоих стекол. Расстояния немного короче средней длины связи La–O в кристаллических фазах, что означает, что координационные числа в обоих стеклах меньше, чем в кристаллах. Третий пик около $3,7\text{--}4,2 \text{ \AA}$ обусловлен перекрывающимися вкладами La–La, La–Nb и Nb–Nb.

Оба типа стекол имеют сходное расположение ионов кислорода вокруг Nb^{5+} и La^{3+} . Доминирующими полиэдрами NbO_n в моделях, полученных методом обратного моделирования Монте-Карло (RMC) являются NbO_4 (13%), NbO_5 (48%) и NbO_6 (38%) для Nb-стекла ($N_{\text{Nb-O}} = 5,3$) и NbO_4 (22%), NbO_5 (51%) и NbO_6 (27%) для La-стекла ($N_{\text{Nb-O}} = 5,0$) соответственно. Доминирующими полиэдрами LaO_x являются LaO_7 (21%), LaO_8 (34%), LaO_9 (23%) для Nb-стекла ($N_{\text{La-O}} = 8,0$) и LaO_7 (26%), LaO_8 (33%), LaO_9 (19%) для La-стекла ($N_{\text{La-O}} = 7,7$) соответственно. Распределение структурных единиц в двух стеклах почти одинаково. Напротив, расположение катионов вокруг кислорода в двух типах стекол неодинаково. Кислородцентрированные координационные числа $N_{\text{O-Nb}}$ и $N_{\text{O-La}}$ составляют 1,68 и 1,09 для Nb-стекла и 1,06 и 2,44 для La-стекла соответственно. Общее координационное число катионов вокруг кислорода составляет 2,77 для Nb-стекла и 3,50 для La-стекла. Эти значения в распределение координационного числа указывают на то, что существует различие в окружении кислорода между Nb-стеклом и La-стеклом, которое можно увидеть в связи между полиэдрами катион-кислород.

Формирование сети полиэдров NbO_n и LaO_x на промежуточном расстоянии было исследовано с помощью анализа связности моделей RMC (рисунок 13). Для Nb-стекла 100% связей Nb–O являются частью непрерывной сети ниобата ($-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-$), а 99% связей La–O являются частью непрерывной сети лантана ($-\text{O}-\text{La}-\text{O}-\text{La}-\text{O}-$) сети. С другой стороны, для La-стекла только 55% связей Nb–O являются частью непрерывной сети ниобата, хотя 100% связей La–O являются частью непрерывной сети лантана. Анализ связности показывает, что практически нет различий в сети LaO_x между двумя стеклами, даже несмотря на то, что содержание La в La-стекле вдвое больше, чем в Nb-стекле. Это связано с тем, что ионный радиус La^{3+} велик и сравним с радиусом O^{2-} , что приводит к большим координационным числам кислорода, так что La^{3+} и O^{2-} легко вступают в контакт в обоих типах стекол. Напротив, промежуточная структура вокруг полиэдров NbO_n в двух стеклах сильно различается. В Nb-стеклах многогранники NbO_n распределены однородно и образуют однородную сеть за счет соединений с

общими углами между полиэдрами NbO_n (рисунка 13А). С другой стороны, в La-стекле сеть NbO_n частично прерывиста, а небольшие скопления NbO_n с общими краями окружены сетью LaO_x (рисунок 13В).

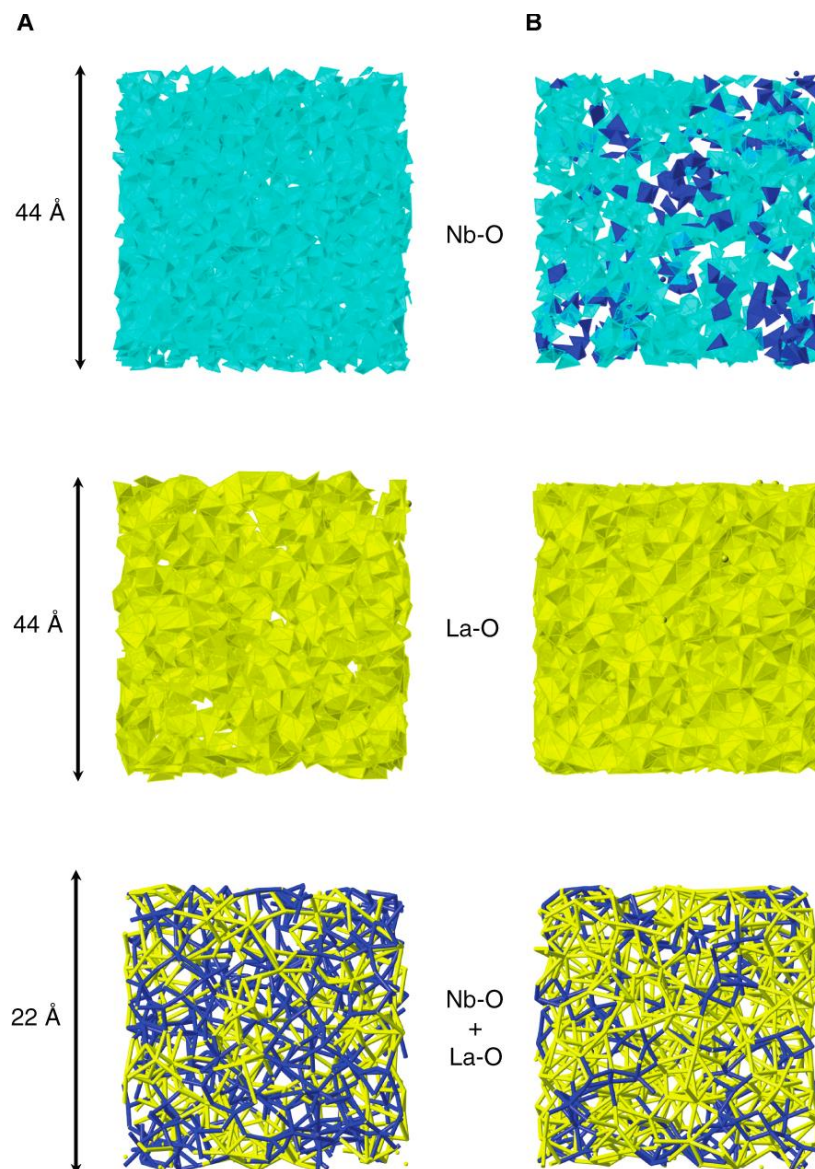


Рисунок 13 – Трехмерные конфигурации атомов, полученные из моделей RMC.

(А) Nb-стекло, (В) La-стекло [80]

Результаты данного исследования указывают на возможность создания инновационных функциональных стекол нового состава за счет повышения ионности входящих в их состав тяжелых элементов [80].

Структура лантан-содержащих стекол также была изучена в недавней работе [100]. Для анализа локальных структур стекол $30\text{La}_2\text{O}_3\text{--}70\text{Ga}_2\text{O}_3$ (3L7G) и $50\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$

$50\text{Ga}_2\text{O}_3$ (5L5G), полученных методом аэродинамической левитации, были выполнены моделирование ЯМР ^{71}Ga , высокоэнергетическая рентгеновская дифракция, дифракция нейтронов. Структурные модели, полученные с помощью моделирования методом молекулярной динамики (MD), показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Средняя длина связи и координационное число Ga–O составляли $d_{\text{Ga-O}} = 1,87$ и $1,84$ Å и $N_{\text{Ga-O}} = 4,7$ и $4,4$ для 3L7G и для 5L5G соответственно, что указывает на существование 5- и 6-координированного Ga. Полиэдрические связи $\text{GaO}_x\text{--GaO}_x$ включают примерно 80% вершинных связей и 20% реберных. Координационные состояния катиона кислорода также были оценены, чтобы показать, что кластеры $\text{Ga}_3\text{--O}$ существуют в больших количествах, особенно в 3L7G.

Можно заключить, что для всех стекол, содержащих La_2O_3 характерно наличие высококоординированного состояния атомов лантана (преимущественно $N_{\text{La-O}} \approx 6\text{--}11$). С одной стороны это подтверждает предположения о том, что La играет роль модификатора сети, хотя с другой стороны эффект, оказываемый ионами La^{3+} оказывается гораздо существеннее, чем от обычных модификаторов типа Na или Ca. Высокая поляризуемая способность и образование большого количества немостиковых атомов кислорода объясняет возможность достижения высокого показателя преломления в стеклах, содержащих большое количество оксида лантана.

Из приведенных выше примеров следует, что представления о ближнем порядке вокруг атомов лантана в различных типах стекол весьма противоречивы и вряд ли могут быть распространены на такие системы как $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием La_2O_3 . Необходимы дополнительные исследования, способствующие адекватному описанию структуры и свойств данных стекол.

1.4 Применение высокопреломляющих оптических стекол

В этой главе отдельно рассмотрены всевозможные аспекты применения высокопреломляющих оптических стекол, широко востребованных в оптическом приборостроении, волоконной оптике, фотолитографии и т.д.

Высокопреломляющие оптические стекла с пониженной плотностью играют важнейшую роль в развитии систем объективов малых космических аппаратов для дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ). Масса целевой аппаратуры в основном определяется массой оптико-электронных камер, которая состоит из объектива космического телескопа и системы приема и преобразования информации. Ориентировочно масса объектива и системы приема и преобразования информации составляют соответственно $2/3$ и $1/3$ от массы целевой аппаратуры. Характеристики космического телескопа во многом определяются оптической схемой и технологическими возможностями ее реализации, а значит, определяющую роль играют параметры оптических линз, из которых создаются системы объективов. Поэтому выбор оптимальной оптической схемы является важной и достаточно сложной задачей создания оптико-электронных камер.

Из общих принципов построения оптических систем объективов космических телескопов известно, что разрешающая способность и угол обзора во многом зависят от конструктивных особенностей объектива, а также от типа составляющих его компонентов. Линзы с высоким показателем преломления способствуют изменению геометрии и уменьшению габаритов оптических систем, а пониженная плотность стекла позволяет значительно снизить вес оптико-электронных камер [101].

На заре фотографической техники объективы строились в основном из комбинации двух линз, которые выполнены из стекла типа крон и флинт. Эти объективы имели малую светосилу, большую величину дисторсии и значительное недоисправление сферической аберрации. Хроматические аберрации таких объективов удавалось исправлять чисто эмпирическим путем, последовательно изменяя радиусы кривизны линз и подбирая показатели преломления стекол. Вследствие резкого повышения требований к качеству изображения, даваемого

фотообъективом, использование совокупности только двух линз оказалось недостаточным. Начали предприниматься попытки создания принципиально новых фотообъективов. Стали создаваться системы из трех и более линз. Эмпирический способ расчета оказался малоэффективным, и потребовалась разработка аналитического способа расчета фотообъективов.

Сегодня, расчет объективов выполняется исключительно аналитическим способом. Но многие задачи, касаемые современного развития фото- и кинообъективов, остаются нерешенными. В частности, это проблема хроматических aberrаций. Современные требования к стеклам для фото- и кинообъективов таковы, что их зачастую не удается удовлетворить существующими типами коммерческих стекол. Это относится в основном к показателю преломления и коэффициенту дисперсии. Достижение максимальных значений этих параметров для стекол позволило бы решить существующие проблемы и вывело бы фото- и кинообъективы на совершенно новый уровень. Однако этому препятствует целый ряд технологических проблем, которые рассматривались в предыдущих главах. Поэтому поиски и разработки таких материалов с уникальными свойствами продолжаются.

В специальных оптических системах (планарах, апохроматах, суперапохроматах) используемых, например, в оптической микроскопии, телескопах и т.д., для компенсации хроматических aberrаций должны использоваться стекла с дисперсионной кривой, отличной от дисперсии обычных типов стекла. Это отклонение характеризуется частной дисперсией, например, в сине-фиолетовой области $P_{g,F}$, с показателями преломления стекла на линии F (486,1 нм) и g-линии (435,8 нм). Как правило, для большего уменьшения хроматической aberrации необходимы стекла, которые отклоняются от нормальной линии частной дисперсии [1].

Еще одной областью применения высокопреломляющего оптического стекла является микролитография. Микролитография является основным инструментом для производства микрочипов и интегральных схем. Наиболее важными свойствами стекла для применения в микролитографии являются высокое

светопропускание на используемой длине волны, высокая однородность показателя преломления и минимальное двулучепреломление. Таким образом, особое внимание должно уделяться передовым производственным процессам для получения стекол высочайшего качества по сравнению со стандартными материалами.

Микролитография изменилась с использования g-line (436 нм) на i-line (365 нм). Прогресс в разрешении требовал не только более короткой длины волны, но и экстремального качества оптического стекла. Все свойства должны находиться в гораздо более узких пределах. Отклонения показателей преломления и дисперсии должны быть в два раза более низкими, чем обычные допуски для стекол. Светопередача на используемой длине волны должна быть как можно ближе к 100%, поскольку весь поглощенный свет приводит к неоднородности температуры линз и, следовательно, к оптической неоднородности. Стекла практически не должны содержать пузырей и других включений, а величина двулучепреломления должна поддерживаться на уровне 1 нм/см и ниже [102].

Стекла с высоким показателем преломления широко используются в волоконной оптике. Оптическое волокно относится к высокотехнологичным и перспективным материалам современности. Сегодня оптическое волокно используется в космической и лазерной технике, электронно-оптических преобразователях для приборов ночного видения современных систем наблюдения.

Оптическое стекловолокно представляет собой композицию, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. Оболочка выполняет несколько функций: защищает поверхность от загрязнений, обеспечивает оптическую изоляцию между соседними волокнами и служит для получения вакуум-плотных волоконных композиций. Основным параметром световода является его апертурное число (NA). Стекла для оптического стекловолокна должны быть совместимы по комплексу свойств: температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), температурному ходу кривой вязкости, показателю преломления, отсутствию признаков фазового

разделения.

Для производства светопроводящей жилы используют составы стекол из группы флинтов, а для оболочек – из группы кронов. Основными характеристиками оптических стекол являются показатель преломления n_D и средний коэффициент дисперсии ν_D . Недостатками большинства существующих коммерческих стекол для светопроводящей жилы являются склонность к кристаллизации и низкое значение температуры стеклования, которое усложняет процесс получения стекловолокна. Поэтому основной задачей для стекол световедущей жилы оптического волокна является снижение кристаллизационной способности оптического стекла в интервале температур формования при сохранении высокого уровня оптических и технологических характеристик (показатель преломления, коэффициент дисперсии, температура начала размягчения, температурный интервал формования) и разработка экологически безопасного состава, который не содержит особо опасных веществ [103].

Текущая тенденция в области оптической передачи и обработки данных находится в направлении уменьшения устройств и более высоких скоростей передачи данных. Кроме того, традиционные технологии «только для чтения» вытесняются технологией «чтения-записи». Из-за этих тенденций постоянно меняются требования к оптическим материалам и оптическим системам.

Технологии «только для чтения» могут работать в монохроматическом режиме в отдельных операциях (чтение или запись), строго отделенных друг от друга как во времени, так и в пространстве. Однако это невозможно в технологии «чтение-запись». В этой технологии длина волны записи данных должна быть примерно на 2–5 нм ниже, чем длина волны считывания. Однако минимальная разность длин волн, необходимая для полного разделения, зависит от дисперсии стеклянных компонентов оптической системы. Чем выше дисперсия, тем меньше число Аббе, тем больше пространственно разделены и не идеально-монохроматические пучки, что препятствует разделению. Это означает, что чем

меньше дисперсия стекла, тем меньше разность длин волн, которую можно допускать при сохранении полного разделения.

Помимо вышеупомянутых оптических свойств также важны дополнительные физико-химические свойства стекол. Такие свойства включают, например, уменьшенную плотность. Плотность оптических материалов этих систем имеет большое значение. Линзы, выступающие в качестве компонентов системы «чтения-записи», являются движущимися элементами головной системы. Она перемещается по носителю записи для отдельных операций передачи данных. Таким образом, время поиска и плотность треков зависят от быстрого и точного позиционирования головной системы. Чем больше плотность стекла, тем больше масса этого устройства. Таким образом, он имеет большую инерцию и более медленно вводится в положение для передачи данных [104]. Данный факт также подтверждает необходимость снижения плотности стекол, обладающих высокими оптическими характеристиками.

Кратко рассмотрев основные применения стекол с высоким показателем преломления можно уверенно говорить о том, что эти материалы на сегодняшний день являются наиболее востребованными среди остальных оптических стекол. Именно поэтому поиск новых систем для реализации оптических стекол и развитие новых методов производства имеет высокую степень заинтересованности современными исследователями и производителями оптических материалов.

1.5 Выводы по литературному обзору

1) В оптическом материаловедении на сегодняшний день обозначен ряд тенденций, предполагающих развитие современных оптических, информационных, оптико-электронных и фотонных систем. Оптическое стекло продолжает оставаться востребованным материалом большинства высокотехнологичных устройств, потому разработка новых типов материалов и технологий, отвечающих современному классу экологичности, является актуальной задачей оптического приборостроения.

2) Оптические стекла с высоким показателем преломления одни из наиболее востребованных материалов в современных оптических, информационных и фотонных системах. За последние годы было найдено большое количество стеклообразующих систем, в которых удастся достичь экстремально высоких значений показателя преломления в сочетании с другими физико-химическими свойствами, требуемыми для создания оптики нового поколения. Однако технологичность материалов, получаемых в рамках этих стеклообразующих систем, сильно ограничена. В следствие этого невозможно получения высокопреломляющих материалов в крупных промышленных масштабах. Поэтому развитие новых методов получения оптических стекол столь же необходимо.

3) Большое внимание уделено стеклам, содержащим оксид лантана, поскольку благодаря своей электронной структуре он способен придавать уникальные свойства стеклам, и открывает новые возможности их использования. Однако ограничение количественного содержания, связанное с повышенной кристаллизационной способностью стекол, весьма затрудняет технологический процесс и делает его более дорогостоящим. Для преодоления существующих трудностей требуется более детальное исследование структуры и областей стеклообразования различных систем с высоким содержанием оксида лантана и поиск наиболее подходящих составов для реализации их промышленного выпуска.

4) Перспективным направлением исследования для разработки высокопреломляющих стекол с комплексом различных свойств (коэффициент

дисперсии, низкая плотность, низкая температура стеклования, высокое светопропускание и т.д.) является использование смешанных стеклообразующих систем (боросиликатная, алюмосиликатная, алюмооборатная, алюмоборосиликатная) и их модифицирование максимально возможными концентрациями нестеклообразующих оксидов, таких как оксид ниобия, оксид титана, оксид галлия, оксид циркония и др. При этом важно сохранять приемлемые технологические параметры синтеза таких материалов.

5) Для разработки новых оптических стекол с высокими значениями показателя преломления наиболее целесообразно использовать малоизученные системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием оксида лантана и модифицировать их нестеклообразующими оксидами с целью достижения высоких значений показателя преломления с пониженной плотностью и получения крупногабаритных заготовок оптического качества.

6) Анализ данных о структуре стекол, содержащих большое количество нестеклообразующих компонентов, открывает возможности для более эффективного процесса разработки новых оптических стекол. Использование максимального количества структурных данных стекол, полученных различными методами исследования, позволяет моделировать и проектировать стекла с целым комплексом требуемых характеристик, и что немаловажно, с возможностью их получения в полупромышленных и промышленных условиях.

7) Необходимость комплексного исследовательского подхода к разработке новых типов оптического стекла очевидна, поскольку такой подход позволяет изучить предельные возможности стеклообразующих систем с различными модифицирующими компонентами, установить их влияние на структуру и основные физико-химические свойства, а также возможность перехода на промышленный уровень. Решение этих ключевых задач будет способствовать развитию целого комплекса оптической техники и оптического приборостроения, который в свою очередь направлен на решение проблем более глобального масштаба.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Технология получения образцов стекол

2.1.1 Подготовка шихты

Для изготовления стекол использовались следующие сырьевые материалы: аморфный кремнезем SiO_2 категории «осч», борная кислота H_3BO_3 категории «хч», гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ категории «чда», оксид лантана La_2O_3 марки «ЛаО-Д», оксид ниобия Nb_2O_5 категории «осч», барий углекислый BaCO_3 категории «хч», оксид галлия Ga_2O_3 категории «осч», оксид титана TiO_2 категории «осч», оксид тантала Ta_2O_5 категории «осч», оксид циркония ZrO_2 категории «осч», карбонат кальция CaCO_3 категории «осч» и оксид цинка ZnO категории «ч».

Расчет шихты производится согласно заданному химическому составу стекла. Взвешенное в соответствии с расчетами количество сырьевых материалов основы стекла засыпается в смесительную емкость, которая представляет собой пластиковый или стеклянный контейнер объемом 0,5–2 л. Взвешивание компонентов шихты производится на лабораторных весах ViBRA AJ-1200CE. Емкость с сырьевыми материалами помещается в установку для смешивания шихты (шаровая мельница) и перемешивается в течение 15 мин. По истечении указанного времени осуществляется дополнительное перемешивание в течение 15 мин, предварительно изменив направление вращения. После этого, подготовленная смесь сырьевых материалов выгружается в тигель.

2.1.2 Варка стекла

Процесс варки исследуемых стекол осуществлялся в лабораторной электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями, представленной на рисунках 14 и 15 (технические характеристики печи представлены в таблице 1). Конструкция печи обеспечивает варку стекол в различных тиглях объемом до 1 л.

Варка стекла осуществлялась в платиновых тиглях емкостью 50–300 мл. Перед включением печи стекловаренный тигель с шихтой устанавливается на подставку в электрической печи. Одновременно с включением установки включают вентиляцию для отвода газов, выделяющихся в процессе варки. Для

варки с перемешивание использовалась верхнеприводная мешалка ИКА Eurostar Power control-visc P7 (скорость вращения до 100 об/мин).

Режим варки для каждого типа состава был определен экспериментальным методом. Максимальная температура варки соответствует минимально возможной вязкости расплава, необходимой для осветления стекломассы. Длительность выдержки при максимальной температуре, соответствующей полной гомогенизации стекломассы, не превышала 2 ч.



Рисунок 14 – Лабораторная печь шахтного типа с SiC нагревателями для варки стекла

Таблица 1 – Технические характеристики печи для варки стекла

Внешние размеры, мм, Д-Ш-В	500-500-500
Внутренние размеры, мм, Д-Ш-В	180-180-200
Температура максимальная, °С	1600
Мощность, кВт	5,5

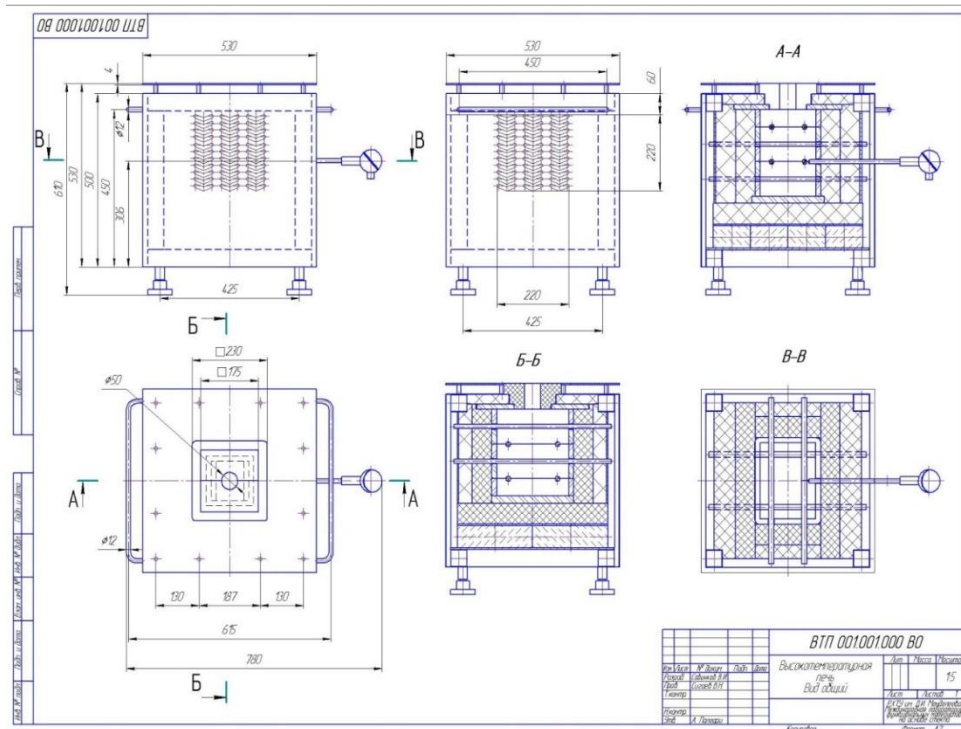


Рисунок 15 – Эскиз лабораторной печи для варки стекла

2.1.3 Выработка и отжиг стекла

По истечении времени полной гомогенизации стекломассы снимают верхние крышки печи и после этого тигель с расплавом стекла с помощью клещей вынимают из печи и отливают стекломассу в форму на холодную или на предварительно разогретую металлическую подложку.

Отливку помещают в муфельную печь отжига ПЛ (снол) 5 (технические характеристики представлены в таблице 2), разогретую до температуры отжига и выдерживают при этой температуре в течение не менее 4 ч, затем муфельную печь отключают и охлаждают отливку инерционно вместе с муфельной печью до температуры выгрузки ($\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таблица 2 – Технические характеристики печи отжига ПЛ (снол) 5

Внешние размеры, мм, Д-Ш-В	420-480-570
Внутренние размеры, мм, Д-Ш-В	170-170-170
Температура максимальная, $^{\circ}\text{C}$	1100/1250
Мощность, кВт	2
Вес, кг	20

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение плотности стекол

Плотность исследуемых стекол определялась по методике гидростатического взвешивания, которая предполагает взвешивание образцов сначала в воздушной среде, а затем в жидкости с известной плотностью (дистиллированная вода). Расчет искомого параметра плотности производится по формуле:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - 0,0012]}{0,99983 \cdot G} + 0,0012 \quad (5)$$

где $W(a)$ – масса тела на воздухе, $\rho(fl)$ – плотность жидкости, G – выталкивающая сила.

Взвешивание стекол осуществляется с помощью платформенных весов Sartorius GC803S-OCE с плотномером.

Для наиболее точного расчета плотности была разработана программа на платформе Java (рисунок 16). Расчет плотности в программе осуществляется при наличии пяти опытных данных $W(a)$ и G для одного образца. В окне программы появляются данные о плотности, рассчитанной для каждого из пяти опытов. Затем исключается минимальное и максимальное значение и рассчитывается среднее арифметическое по трем результатам, которое и используется как истинное значение плотности.

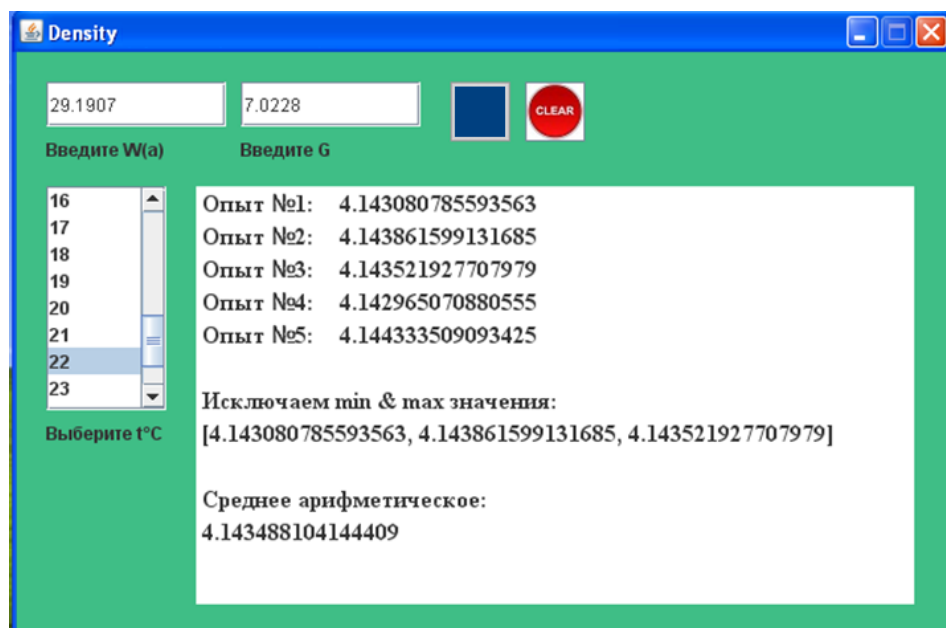


Рисунок 16 – Программа для расчета плотности

2.2.2 Определение оптических постоянных стекол

Определение показателя преломления и дисперсии показателей преломления исследуемых образцов проводились различными методами. Для образцов, показатель преломления которых не превышает значений 1,8, измерения выполнялись на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M4\1550 фирмы Atago с использованием контактной жидкости (раствор серы в йодиде метилена), которая обеспечивает хороший оптический контакт между гранью образца и призмой рефрактометра. Контактная жидкость удаляет воздух с границы раздела, а поскольку она имеет высокий показатель преломления ($n_D = 1,77-1,81$), то не препятствует определению показателя преломления исследуемого материала.

Исследуемые образцы должны иметь плоскую полированную грань и одну полированную грань с торца.

Диапазон измерения показателя преломления прибора составляет от 1,4700 до 1,8700 (при $\lambda = 589$ нм). Точность измерения показателя преломления составляет $\pm 0,0002$. В качестве источника света используется источник монохроматического излучения и набор интерференционных фильтров для каждой из длин волн.

Оптические постоянные образцов с высокими значениями показателей преломления ($n_D > 1,8$) измерялись методом Лодочникова с помощью микроскопа МИН-8. Пластина исследуемого образца с плоскопараллельными полированными поверхностями закреплялась на стекле с нанесенной горизонтальной риской, причем боковая грань исследуемого образца была перпендикулярна нанесенной риске. Стекло помещалось на столик Лодочникова (принципиальная схема представлена на рисунке 17) и, поворачивая столик вокруг горизонтальной оси, менялся угол падения лучей на пластинку, при этом наблюдались и измерялись смещение тени от риски. Практика показывает, что с наибольшей точностью удается осуществлять измерения в диапазоне углов $30-46^\circ$. Для определения дисперсии показателя преломления микроскоп МИН-8 снабжен тремя светофильтрами, позволяющими проводить измерения для красной, желтой и синей линий спектра.

Показатель преломления рассчитывали по формуле Лодочникова [105]:

$$n^2 = \left(\frac{d \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{d \cdot \sin \alpha - 1} \right)^2 + \sin^2 \alpha \quad (6)$$

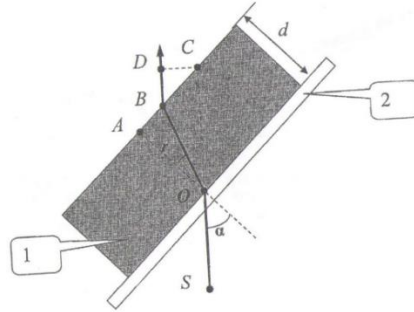


Рисунок 17 – Ход лучей через исследуемую пластинку толщиной d : 1 – пластинка, 2 – поверхность стекла, SO – падающий луч, OB – преломленный луч [105]

2.2.3 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Термический анализ позволяет изучить химические реакции и различные физические превращения, происходящие под влиянием тепла либо в химических соединениях, либо в многокомпонентных системах между отдельными их составляющими [106].

Целью проведения термического анализа в данной работе было определение основных характеристических температур, таких как температура стеклования (T_g), температура начала кристаллизации (T_x), максимальная температура кристаллизации (T_c) исследуемых стекол, а также исследование влияния изменения состава стекла на эти величины. T_g стекла является очень важным параметром, поскольку зная температуру стеклования можно ориентировочно определить температуру отжига исследуемых стекол.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) образцов стекол проводилась на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. В качестве образцов использовались стекла в виде тонких пластин диаметром 3–4 мм и массой 10–15 мг, которые помещались в тигель прибора и нагревались в инертной атмосфере до расплавленного состояния со скоростью 10 К/мин, а затем охлаждались. Интервал нагревания образцов: 20–1100 °С.

2.2.4 Рентгенофазовый анализ

В работе был проведен качественный РФА образцов стекла методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3М, в котором в качестве источника электронного пучка использовалась вольфрамовая нить (катод), нагреваемая до температуры 2100–2200 °С, а в качестве мишени – Мо (анод) (линия Мо K_{α}). Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им данных электронного каталога дифрактограмм JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.5 Дилатометрический метод исследования

Изучение особенностей теплового расширения стекол в различных температурных интервалах имеет большое значение, так как позволяет делать косвенные заключения о структурных превращениях стекла при его нагревании. Определяя коэффициент расширения стекла в области температур от комнатной до температуры начала его размягчения можно получить данные, позволяющие по кривой расширения стекла установить температурный интервал его отжига, а также температуру начала его размягчения [107].

В настоящей работе для получения данных ТКЛР используется электронный дилатометр Netzsch DIL 402 PC. Значения ТКЛР приводятся для диапазона температур 50–500 °С.

2.2.6 Политермический метод определения кристаллизационной способности

Стандартный политермический метод используется для определения кристаллизационной способности стекол [108]. Метод заключается в выдерживании образца стекла в печи с постоянным градиентом температур в течение заданного времени, последующей закалке образца и исследования его под микроскопом [109].

Исследования начинают с процесса градуировки печи – операции, с помощью которой можно определить распределение температур по длине рабочей камеры. Градуировка осуществляется с помощью термопары, которая регистрирует значения температуры при ее перемещении по каналу печи. Для достижения большей точности полученных значений распределения температур по длине опыт был произведен путем изменения положения термопары в печи как из области более низких температур в сторону области более высоких температур, так и наоборот. На основании полученных данных строится градуировочный график градиентной печи.

В качестве образцов использовались стекла в виде штапиков, полученных путем механической обработки, размером $70 \times 8 \times 6$ мм, имеющих полированные грани.

Загрузка образцов стекол, помещенных в корундовую лодочку, в градиентную печь осуществляется при достижении необходимой температуры. Длительность времени выдержки образцов определяется склонностью к кристаллизации и технологическим процессом его изготовления. По истечении времени термообработки образцы извлекают из печи и подвергают внешнему осмотру.

Исследования проводились в градиентной печи, соответствующей ОСТ 3-6403-88, чертеж которой изображен на рисунке 18.

В качестве нагревателя используется проволока, выполненная из жаропрочного сплава марки ХН70Ю, толщиной 1 мм. Постоянный перепад температуры в печи получают неравномерной намоткой нагревателя по длине жарового цилиндра, более частой в области высоких температур и более редкой в области низких температур.

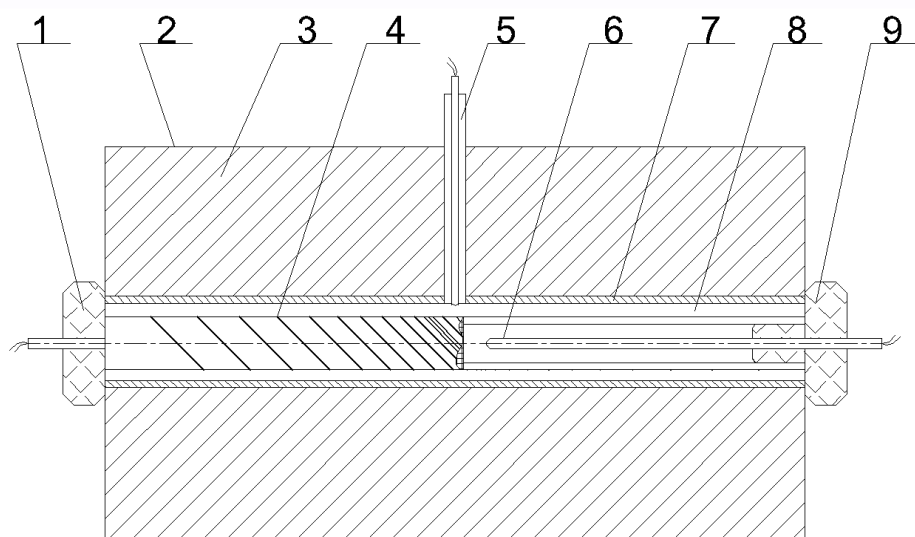


Рисунок 18 – Чертеж градиентной печи:

1,9 – пробка из алундовой массы; 2 – корпус из стали марки 20; 3 – легковесный огнеупор ШЛ-0,4; 4 – нагреватель; 5,6 – термоэлектрический преобразователь; 7 – защитный керамический цилиндр; 8 – труба из алундовой массы

2.2.7 Оптическая спектроскопия

Исследования стекол в интервале длин волн 300–1500 нм проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Отличительной чертой данного спектрофотометра является двухлучевая оптическая схема с двойным монохроматором, что позволяет повысить точность измерений.

Образцы для регистрации спектров представляли собой плоскопараллельные полированные пластины стекла, размерами от 10×10×0,5 мм до 40×25×5 мм.

2.2.8 ИК спектроскопия

Изучение структуры стекол проводили на ИК Фурье спектрометре Nicolet 380. Колебательные спектры молекул экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. Эти спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями, т.е. колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и

интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой и может использоваться для идентификации вещества. Длины волн, при которых наблюдается поглощение ИК-излучения, могут сигнализировать о наличии в стекле определенных молекул или групп [110].

Запись ИК спектров образцов стекол выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

2.2.9 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния получают при облучении образца светом определенной длины волны. При взаимодействии света с пробой начинается процесс неупругого рассеяния, именуемый эффектом Рамана, или комбинационным рассеянием. Возникающее при этом рассеянное излучение регистрируется в виде так называемого спектра комбинационного рассеяния или спектра Рамана. Наблюдаемые линии такого спектра могут быть однозначно отнесены к колебаниям молекул исследуемого материала и в зависимости от значения частоты, интенсивности и формы линий позволяют сделать вывод о структуре и идентичности материала [111].

Спектры комбинационного рассеяния исследуемых стекол регистрировали с помощью зондовой нанолаборатории «ИНТЕГРА Спектра» при длине волны возбуждения лазера 488 нм. Для этого образцы стекол размером $10 \times 10 \times 1$ мм наклеивали на металлическую подложку и фокусировали лазерный пучок сначала на поверхности образца, а затем немного вглубь.

Для максимального повышения выраженности полезного сигнала использовался режим накопления сигнала, при котором сигнал накапливается циклами (количество циклов – 10, время одного цикла 30 с) [111].

2.2.10 Спектроскопия рентгеновского поглощения

Измерения рентгеновских спектров XANES и EXAFS были проведены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения [112]. Для монохроматизации синхротронного

излучения при измерениях на краях L_3 -La использовали кремниевый монокристалл с ориентацией (111) в виде моноблока с вырезом («Бабочка»), установленный на гониометрической головке, обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-4}$. При измерениях K-Nb применялся кремниевый монохроматор «Бабочка» с ориентацией (220).

Для измерения интенсивности падающего и прошедшего излучения использовались ионизационные камеры, располагающиеся до и после образца. При измерениях L_3 -La использовалось заполнение камер воздухом. При измерениях K-Nb обе камеры были заполнены аргоном, обеспечивая поглощение 15%. Токовые сигналы с ионизационных камер измеряли цифровыми пикоамперметрами Keithley 6487. Для каждого образца для каждого края поглощения проводилось от двух до двенадцати независимых измерений спектра для повышения статистического соотношения сигнал/шум и отбраковки артефактов измерения. При обработке полученные спектры суммировались.

Экспериментальные спектры обрабатывали с применением стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения. Для обработки данных использовался программный пакет Athena [113]. Пороговую энергию ионизации E_0 выбирали по величине максимума первой производной края поглощения.

Расчеты XANES спектров были проведены методом конечных разностей с использованием программы FDMNES [114, 115].

2.2.11 Лазерное модифицирование стекла

Для локального модифицирования стекла в микро- и наномасштабе используется источник фемтосекундного лазерного излучения – Pharos SP, генерирующий на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования 200 кГц. Принципиальная схема лазерной установки приведены на рисунке 19.

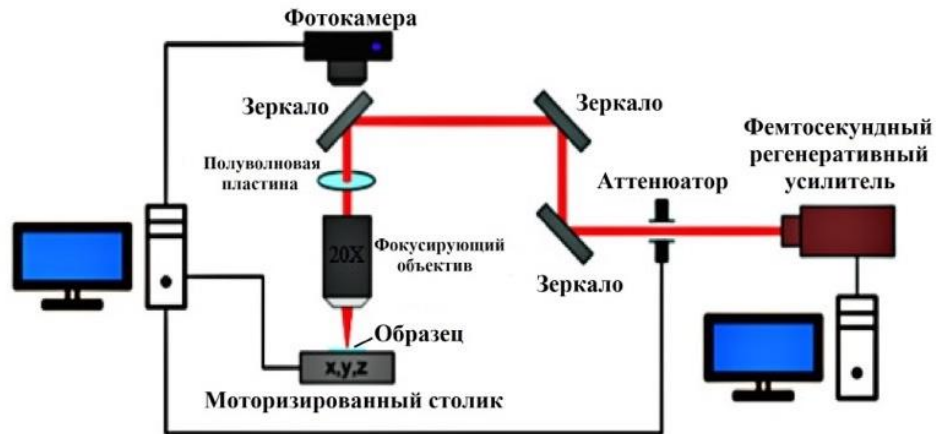


Рисунок 19 – Схема фемтосекундной лазерной установки Pharos SP

Лазерный пучок, диаметром около 4,5 мкм, фокусировали в объем образца стекла на глубину ~ 90 мкм с помощью объектива Olympus LCPLN IR 50X (числовая апертура 0,65). Прецизионное позиционирование и перемещение образца стекла относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизованного столика ABL1000-Aerotech, с трансляционными осями на воздушной подушке. Процесс облучения контролировался с помощью системы фото- и видео регистрации.

2.2.12 Количественная фазовая микроскопия

Применение количественной фазовой микроскопии (Quantitative phase microscopy, QPm) позволяет локально измерить разницу в показателе преломления областей выбранного участка.

Получение изображений записанных в стекле треков (то есть набора фотографий с шагом по глубине 1 мкм, полученных при различном положении трека относительно фокуса объектива) производилось на микроскопе Olympus VX-61, оснащенном моторизованным по координате Z столиком и монохромной 14-битной камерой Retiga 3000 (размер пикселя – 4,54 мкм) в режиме светлого поля на длине волны 650 нм. С помощью специализированного программного обеспечения QPm 2.02.01.1069 полученные изображения обрабатывались для восстановления пространственного профиля показателя преломления n , взятого по траектории L .

Принцип обработки изображений изложен в работе [116]. За изменение показателя преломления принималась разница в показателях преломления в центре модифицированной области и вдали от нее (на расстоянии около 3 мкм).

Глава 3. Результаты исследований и их анализ

3.1 Разработка стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

3.1.1 Определение области стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с 27 мол.% оксида лантана

Данные многих исследований [18, 19, 67, 75] свидетельствуют о том, что содержание оксида лантана в стеклах ограничено значениями 25-30% (здесь и далее содержание компонентов в мол.%). Максимально возможная концентрация оксида лантана в стеклах лимитируется их кристаллизационной способностью и зависит от выбора компонентов матрицы. Согласно многочисленным данным, стекла с высоким содержанием оксида лантана можно получать в силикатной, боратной, фосфатной и германатной системах, а также в ряде смешанных систем. Однако практически во всех работах, посвященных уточнению областей стеклообразования в лантан-содержащих системах, вырабатываемая стекломасса не превышает 10 г, и что-либо заключить о возможности получения в этих системах стекол оптического качества невозможно. В ряде работ сообщается о стеклах, содержащих более 30% Ln_2O_3 [38, 71, 72], однако все они характеризовались повышенной свильностью и наличием пузырей. При длительной термообработке стекол, содержащих 20-30% La_2O_3 , при температурах выше 600 °С часто наблюдается появление поверхностных и объемных дефектов, связанных с кристаллизацией.

Таким образом, данное исследование направлено на определение области стеклообразования в алюмоборосиликатной системе с постоянным содержанием оксида лантана 27%, изучение структурных особенностей полученных стекол и их влияния на физические и оптические свойства.

Для определения области устойчивого стеклообразования 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 высокой концентрацией La_2O_3 равной 27% была проведена серия лабораторных варок и синтезированы стекла, большинство из которых получились однородными, не имеющими признаков аморфного фазового разделения (ликвации) и кристаллизации. Составы исследуемых стекол приведены в таблице 3. Методика определения области стеклообразования основана на

последовательном замещении одного из оксидов матрицы стекла на другие оксиды матрицы при фиксированном содержании остальных компонентов [117], варке стекла в высокотемпературной печи с выработкой в форму на разогретую металлическую плиту, грубого отжига и проведения рентгенофазового анализа (РФА) порошковых проб стекол. Стекла, полученные в области стеклообразования, отличались низкой вязкостью расплава, отсутствием пузырей большого диаметра и видимых кристаллических включений, а также рентгеноаморфностью.

Таблица 3 – Составы и некоторые свойства стекол в системе LABS

№ п/п	Номер состава	Содержание компонентов в мол. %				Плотность ρ , г/см ³	Показатель преломления n_D	Характеристика материала
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃			
1	LABS 000	32,85	18,25	21,90	27,00	4,31	1,7595	Стекло
2	LABS 001	40,15	10,95	21,90	27,00	4,08	1,7210	Стекло
3	LABS 002	18,25	32,85	21,90	27,00	–	–	Объем. кристалл.
4	LABS 003	32,85	10,95	29,20	27,00	3,99	1,7206	Стекло
5	LABS 004	47,45	10,95	14,60	27,00	4,17	1,7304	Стекло
6	LABS 005	10,95	25,55	36,50	27,00	4,10	1,7355	Стекло
7	LABS 006	25,55	3,65	43,80	27,00	–	–	Объем. кристалл.
8	LABS 007	54,75	3,65	14,60	27,00	3,96	1,7089	Стекло
9	LABS 008	10,95	32,85	29,20	27,00	4,13	–	Пов. кристалл.
10	LABS 009	10,95	10,95	51,10	27,00	–	–	Объем. кристалл.
11	LABS 010	54,75	10,95	7,30	27,00	4,13	1,7281	Стекло
12	LABS 011	3,65	18,25	51,10	27,00	3,84	1,7150	Пов. кристалл.
13	LABS 012	21,90	10,95	40,15	27,00	4,14	1,7333	Стекло
14	LABS 013	21,90	14,60	36,50	27,00	4,13	1,7325	Стекло

Расчетная масса образцов, синтезируемых для определения области стеклообразования, составляла 30 г. Пример расчета шихты для одного из составов представлен в таблице 4. Варка всех стекол производилась по режиму, показанному на рисунке 20. Максимальная температура выдержки соответствовала процессам осветления и гомогенизации стекломассы, что было установлено путем отбора проб. Выработка стекла осуществлялась в форму на предварительно разогретую металлическую подложку.

После выработки стекло на металлической подложке помещается в предварительно разогретую до температуры отжига (650 °С) муфельную печь и выдерживается при этой температуре не менее 4-х часов, а затем инерционно остывает вместе с печью до комнатной температуры (≈ 30 °С).

Таблица 4 – Расчет шихты для состава LABS 013 на 30 г стекла

Сырьевые материалы	Оксиды (компоненты)	Состав		Содержание основного вещества, %	Шихтный множитель	Масса, г
		мол.%	масс.%			
SiO ₂	SiO ₂	21,90	9,30	99,9	1,0000	2,79
Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	14,60	10,53	98,2	1,5300	4,92
H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	36,50	17,97	99,9	1,7762	9,59
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	27	62,20	99,9	1,0000	18,68
		Σ=100	Σ=100			Σ=35,98

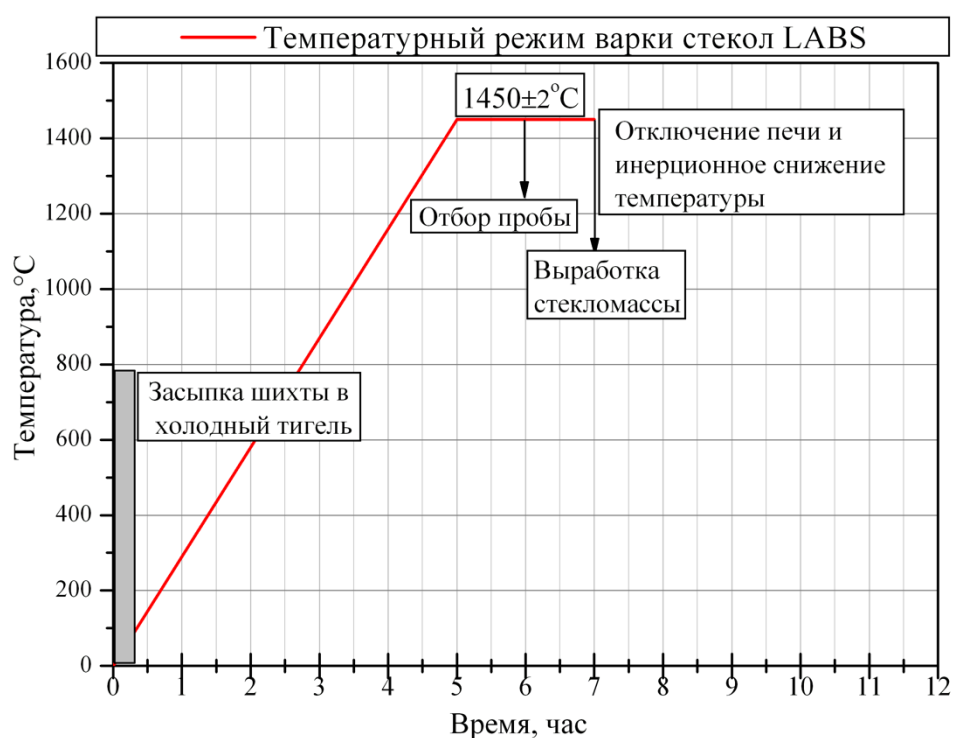


Рисунок 20 – Режим варки стекл системы LABS

Рентгенофазовый анализ закристаллизованных при выработке образцов показывает, что при высоком содержании оксида алюминия (более 30%) основной кристаллической фазой, присутствующей в образцах, является LaAl₉O₁₈ (рисунок 21), а при высоком содержании оксида бора (более 55%) – LaBO₃ (рисунок 22).

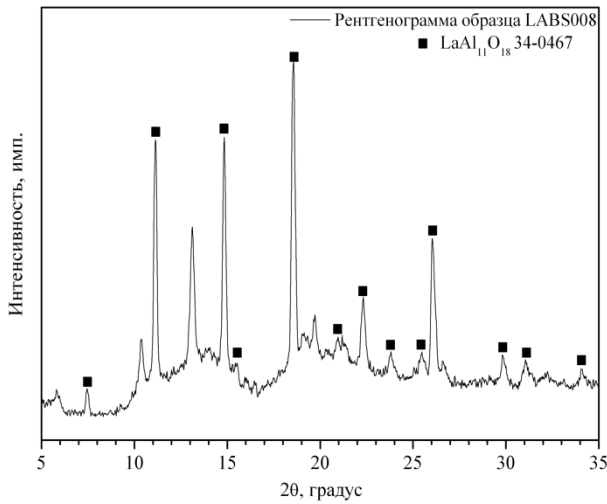


Рисунок 21 – Рентгенограмма образца LABS 008

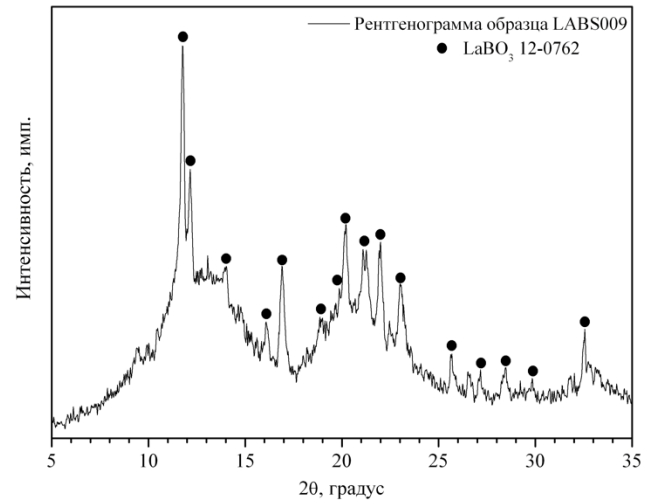


Рисунок 22 – Рентгенограмма образца LABS 009

Наличие аморфного гало на рентгенограммах остальных стекол в системе LABS свидетельствует об аморфной структуре этих материалов. Однако на некоторых образцах было обнаружено гало на углах рассеяния $2\theta = 8-10^\circ$, что предположительно связано с наличием в стекле метастабильной ликвации (рисунок 23). Было обнаружено, что в области концентраций оксида бора от ≈ 7 до $\approx 35\%$ наблюдается увеличение интенсивности этого гало. Однако в области концентраций оксида бора более 35% такого явления не наблюдается (рисунок 24).

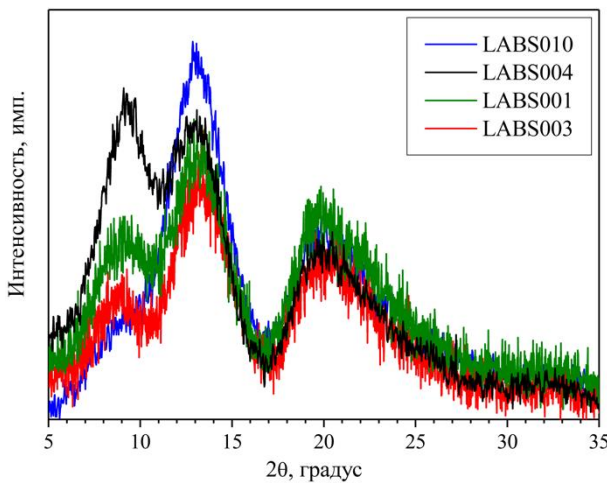


Рисунок 23 – Рентгенограммы исследуемых стекол системы LABS

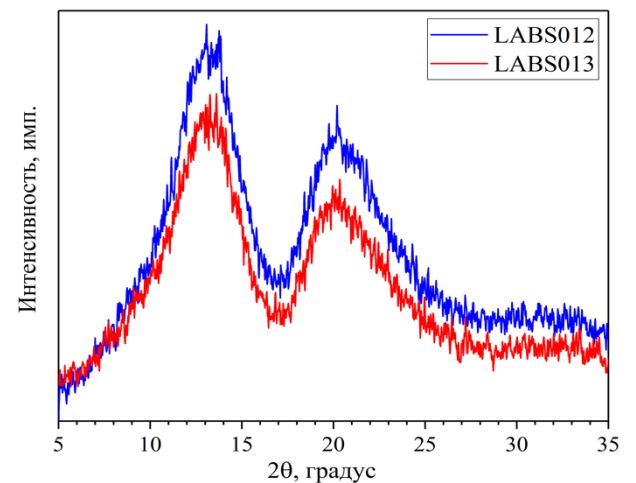


Рисунок 24 – Рентгенограммы стекол LABS 012 и LABS 013

Из кривых ДСК стекол (рисунок 25) следует, что составы, лежащие в области стеклообразования, обладают низкой кристаллизационной способностью вплоть до 900 °С, а разница между характеристическими температурами начала кристаллизации T_x и стеклования T_g и, составляющая величину ~ 200 °С, свидетельствует о низкой склонности стекол к кристаллизации. При эквимольном замещении оксида кремния на оксид бора интенсивность экзоэффекта, связанного с кристаллизацией стекла, заметно снижается.

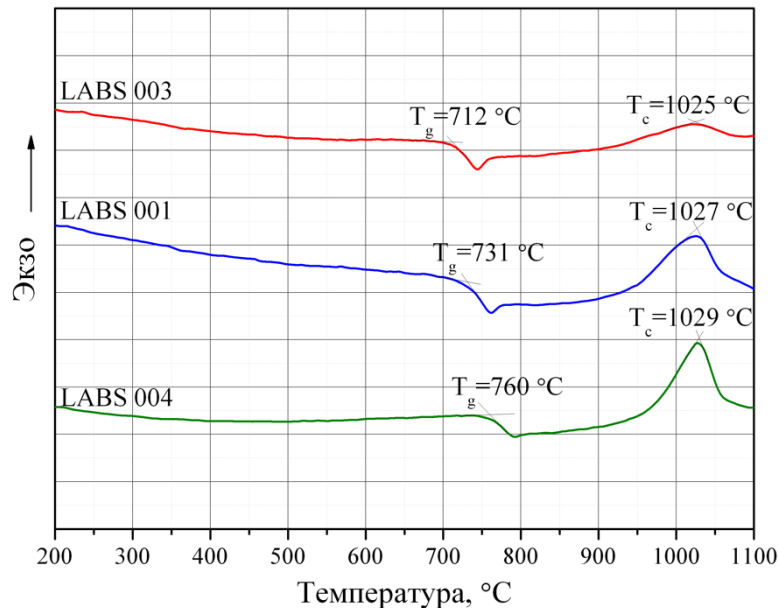


Рисунок 25 – Кривые ДСК стекол системы LABS с различным содержанием B_2O_3

После градиентной термообработки монолитных образцов тех же стекол политермическим методом при различной продолжительности выдержки они не обнаруживают признаков кристаллизации, что также указывает на низкую кристаллизационную способность стекол LABS.

На кривых зависимости свойств стекол (плотности, показателя преломления, ТКЛР) от молярного содержания компонентов матрицы (рисунок 26) наблюдаются максимумы при содержании оксида бора 14–16%, что связано, по всей вероятности, с переходом части атомов бора из треугольной в тетраэдрическую координацию (так называемая борная аномалия).

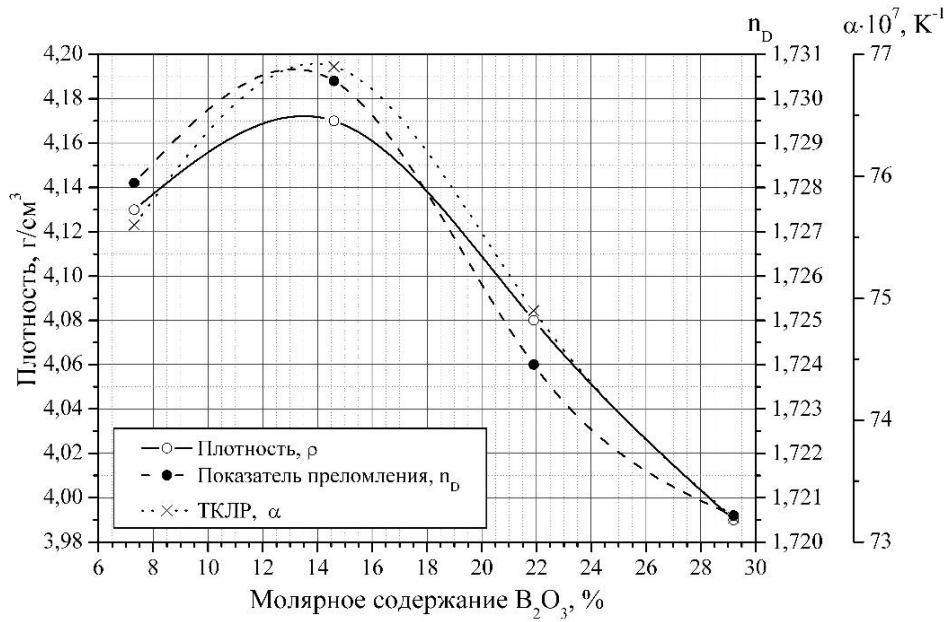


Рисунок 26 – Плотность, показатель преломления и ТКЛР стекол системы LABS в зависимости от молярного содержания B_2O_3

Рентгенограммы изучаемых стекол позволяют предположить, что при содержании оксида бора до 30% имеет место метастабильная ликвация, что следует как из наличия дополнительного диффузного гало с максимумом на углах рассеяния $2\theta = 8-10^\circ$ (рисунок 23), так и из-за немонотонного изменения интенсивности этого гало. При этом его максимальная интенсивность приходится на область молярного содержания B_2O_3 14–16%. Постепенное увеличение трех- и четырехкоординированного бора наблюдается с ростом содержания B_2O_3 и на спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 27).

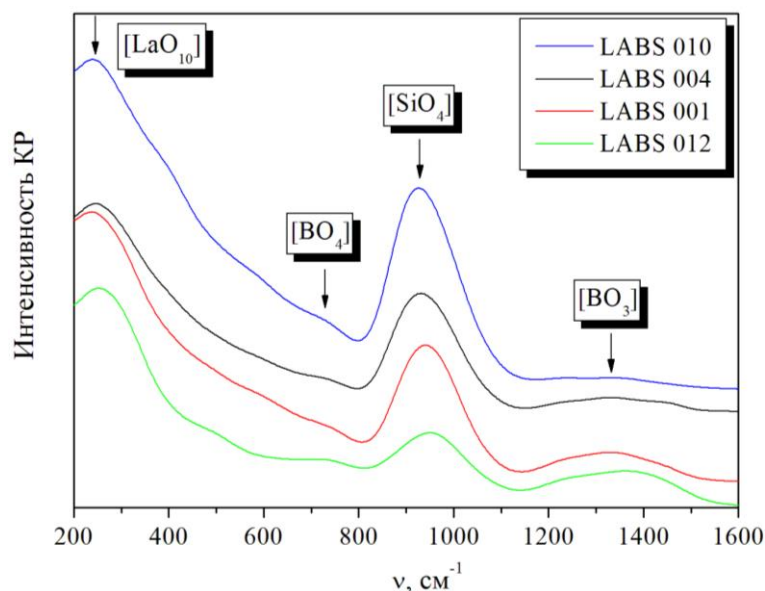


Рисунок 27 – Спектры КР исследуемых стекол в системе LABS

Анализируя полученные структурные данные, можно сделать вывод, что для получения однофазного и однородного стекла в системе LABS содержание оксида бора должно быть не менее 30%.

Значения показателя преломления n_D исследованных стекол изменяются в пределах от 1,709 до 1,759, а значения плотности лежат в диапазоне от 3,85 до 4,31 г/см³. При соотношении $B_2O_3/Al_2O_3 = 1,5-2,5$ и при содержании B_2O_3 более 35% достигается наилучшее сочетание свойств ($n_D > 1,73$ при $\rho \leq 4,15$ г/см³). Поскольку для этих составов содержание оксида алюминия высоко и составляет 12–20%, их склонность к кристаллизации при выработке и при нагреве до температур порядка 900 °С существенно снижена. Значения коэффициентов дисперсии исследуемых стекол 46,2 и 56,5 свидетельствуют о том, что они лежат в области оптических стекол типа СТК (находятся в левом верхнем углу диаграммы Аббе).

Значения ТКЛР всех полученных стекол ограничены значениями $(68-83) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и закономерно повторяют тенденцию изменения плотности и показателя преломления в зависимости от состава стекла. Температура T_g для стекол в области наиболее устойчивого стеклообразования (>35% B_2O_3) мало зависит от состава стекла и лежит в пределах 685–698 °С.

На кривых ДСК всех исследуемых стекол наблюдается экзотермический эффект в области высоких температур, который обусловлен выделением

кристаллической фазы, в основном LaVO_3 , и интенсивность которого сильно зависит от состава. При этом важную роль в подавлении кристаллизационных процессов играет оксид алюминия, с увеличением содержания которого существенно снижается интенсивность экзотермического эффекта. На кривых ДСК заметно, что с возрастанием содержания B_2O_3 экзоэффект существенно уширяется, а его интенсивность снижается, что, возможно, связано с частичным замещением тетраэдрических единиц VO_4 на AlO_4 в структуре стеклообразующей сетки [41]. Поэтому при определенном соотношении оксидов $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюмоборосиликатной системе появляется возможность минимизировать кристаллизационную способность стекол с высоким (27%) содержанием La_2O_3 .

Полученные данные свидетельствуют о том, что система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ характеризуется широкой областью стеклообразования, однако значительная часть этой области перекрывается областью ликвирующих стекол. При содержании La_2O_3 27% стабильное стеклообразование ограничено следующим молярным содержанием компонентов матрицы: 7–30% SiO_2 , 8–25% Al_2O_3 , 32–50% B_2O_3 (рисунок 28). Стекла составов, лежащих в этой области, обладают показателем преломления от 1,724 до 1,749; коэффициентом дисперсии 54–57 и плотностью не более $4,15 \text{ г/см}^3$.

Использование лантан-алюмоборосиликатной системы в качестве основы для получения высококачественных оптических стекол дает возможность расширить номенклатуру стекол с высокими значениями показателя преломления и коэффициента дисперсии, а путем модифицирования исходной лантан-алюмоборосиликатной матрицы можно рассчитывать на получение стекол с различными сочетаниями оптических постоянных. На рисунке 28 указана область, которая представляется наиболее перспективной для модифицирования стекол такими компонентами, как Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 , TiO_2 и др. Отмеченный красным цветом состав выбран для дальнейшей модификации, поскольку он обладает оптимальным сочетанием кристаллизационной устойчивости и оптических свойств.

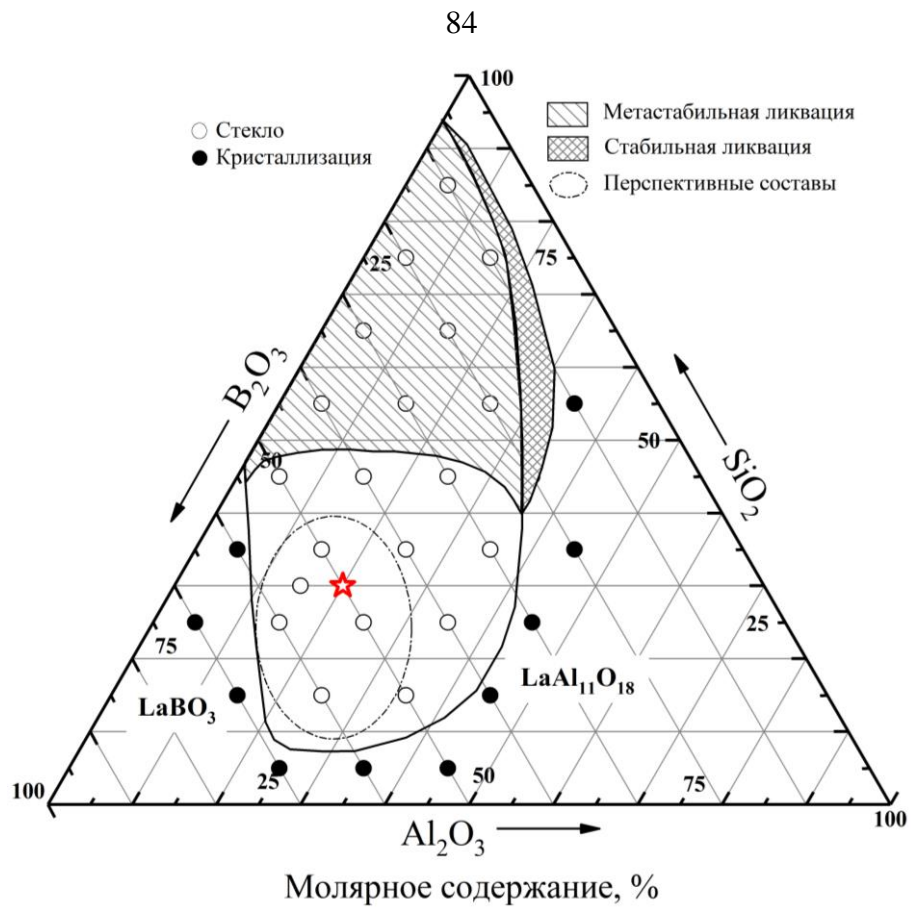


Рисунок 28 – Область стеклообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с 27 мол.% La_2O_3

3.1.2 Модифицирование стекол системы LABS

Следующим этапом исследования стала разработка стекол системы LABS, модифицированных такими компонентами как Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 , TiO_2 с целью улучшения физико-химических и технологических характеристик стекла. В качестве исходного стекла для модифицирования был выбран состав LABS-0 (таблица 5), который обладает показателем преломления $n_D = 1,7325$, коэффициентом дисперсии $\nu_D = 56,7$ и плотностью $\rho = 4,13 \text{ г/см}^3$.

Таблица 5 – Составы стекол серии LABS, модифицированных Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 , TiO_2

Серия	Шифр состава стекла	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	La_2O_3	Nb_2O_5	BaO	Ga_2O_3	TiO_2	Характеристика отливки
LABS	LABS-0	21,9	36,5	14,6	27,0	–	–	–	–	Стекло
LABS-Nb	LABS-3Nb	21,9	36,5	14,6	24,0	3,0	–	–	–	Стекло
	LABS-6Nb	21,9	36,5	14,6	21,0	6,0	–	–	–	Ликвирующее стекло
	LABS-9Nb	21,9	36,5	14,6	18,0	9,0	–	–	–	Стекло
LABS-Ba	LABS-9-Nb-1Ba	21,9	35,5	14,6	18,0	9,0	1,0	–	–	Стекло
	LABS-9Nb-2Ba	21,9	34,5	14,6	18,0	9,0	2,0	–	–	Поверхностная кристаллизация
	LABS-9Nb-4Ba	21,9	32,5	14,6	18,0	9,0	4,0	–	–	Поверхностная кристаллизация
LABS-Ga	LABS-9-Nb-1Ba-1Ga	21,9	35,5	13,6	18,0	9,0	1,0	1,0	–	Стекло
	LABS-9-Nb-1Ba-3Ga	21,9	35,5	11,6	18,0	9,0	1,0	3,0	–	Стекло
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga	21,9	35,5	9,6	18,0	9,0	1,0	5,0	–	Стекло
LABS-Ti	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-1Ti	20,9	35,5	9,6	18,0	9,0	1,0	5,0	1,0	Стекло
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-2Ti	19,9	35,5	9,6	18,0	9,0	1,0	5,0	2,0	Стекло
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-3Ti	18,9	35,5	9,6	18,0	9,0	1,0	5,0	3,0	Стекло

На начальной стадии модифицирования проводилось последовательное замещение La_2O_3 на Nb_2O_5 при фиксированном содержании остальных оксидов (серия LABS-Nb). Полученные стекла характеризовались низкой кристаллизационной способностью, а в отливках отсутствовали признаки поверхностной и объемной кристаллизации. Рентгенограммы полученных образцов показали, что стекла аморфны, однако стекло LABS-6Nb, содержащее 6% Nb_2O_5 проявляет признаки метастабильной ликвации, о чем свидетельствует

наличие дополнительного гало на углах рассеяния $2\theta = 8-10^\circ$ (рисунок 29). Подобное явление метастабильной ликвации известно для многих стеклообразующих систем [118], в частности для систем с содержанием La_2O_3 [96].

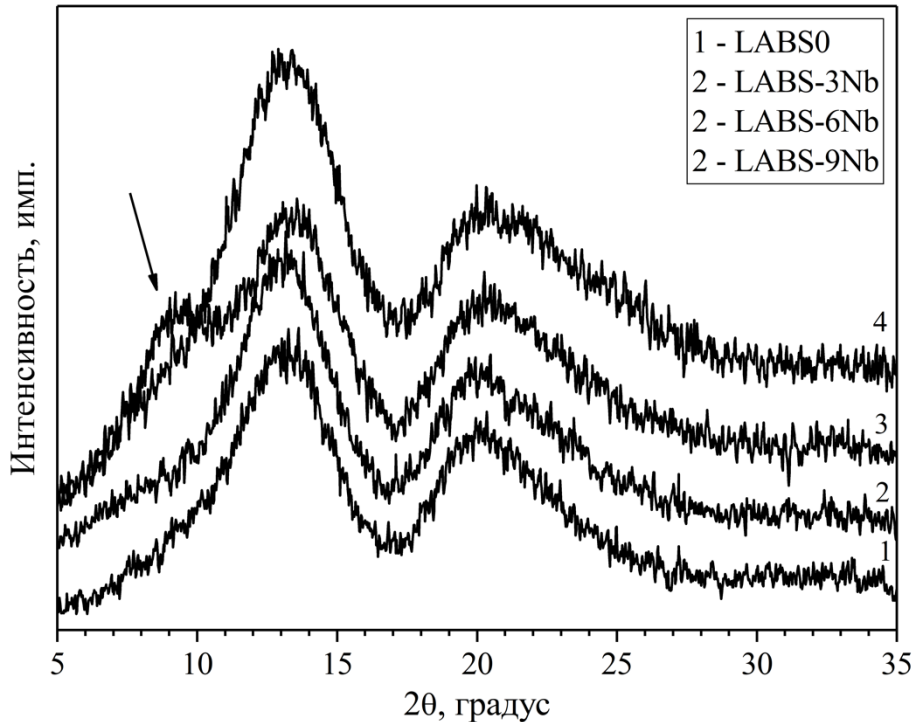


Рисунок 29 – Рентгенограммы стекол системы LABS модифицированных Nb_2O_5

При замещении La_2O_3 на Nb_2O_5 значение показателя преломления увеличивается при снижении плотности, которое наиболее сильно выражено для стекла, содержащего 9% Nb_2O_5 . Результаты измерений плотности, показателя преломления, коэффициента дисперсии (таблица 6) демонстрируют наличие максимума на зависимостях этих свойств от содержания Nb_2O_5 . Наблюдаемый максимум попадает в область, для которой характерно наличие метастабильной ликвации. Коэффициенты теплового расширения этих стекол имеют значения порядка $(71-83) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и также имеют максимум в области концентрации 3–6% Nb_2O_5 . Немонотонный характер изменения свойств стекла от содержания Nb_2O_5 , по-видимому, связан как с явлением метастабильной ликвации, так и с многообразием координационных состояний катионов Nb в структуре стекол [119].

На втором этапе модифицирования был проведен синтез ряда стекол с 9% Nb_2O_5 (LABS-9Nb), с замещением B_2O_3 на BaO при фиксированном содержании остальных оксидов (серия LABS-Ba). Составы стекол с содержанием оксида бария более 1% характеризовались наличием поверхностной кристаллизации, которая усиливалась с повышением содержания BaO. В результате были получены стекла, среди которых только состав LABS-9Nb-1Ba не имел признаков фазового разделения. Аналогичная ситуация была описана в работе [75] при введении оксида бария. РФА полученных образцов стекол LABS-9Nb-2Ba и LABS-9Nb-4Ba (с 2 и 4% BaO, соответственно) подтвердил наличие поверхностной кристаллизации (рисунок 30). Кристаллической фазой, выделяющейся на поверхности стекла, является модификация кристалла BaO.

Таблица 6 – Свойства стекол серии LABS, модифицированных Nb_2O_5 , BaO, Ga_2O_3 , TiO_2

Серия	Шифр состава стекла	n_D	ν_D	ρ , г/см ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	T_g , °C	T_d , °C	T_x , °C	T_c , °C	ΔT , °C
LABS	LABS-0	1,733	56,7	4,13	82	689	726	860	928	171
LABS-Nb	LABS-3Nb	1,759	42,0	4,19	83	685	727	871	941	186
	LABS-6Nb	1,764	46,4	4,08	75	687	724	878	988	191
	LABS-9Nb	1,756	41,1	3,92	71	679	719	864	969	185
LABS-Ba	LABS-9Nb-1Ba	1,761	40,3	3,93	74	680	714	874	939	194
	LABS-9Nb-2Ba	1,763	40,8	3,97	77	680	717	–	–	–
	LABS-9Nb-4Ba	1,763	41,9	4,06	77	681	717	–	–	–
LABS-Ga	LABS-9-Nb-1Ba-1Ga	1,767	39,7	3,98	74	683	722	–	–	–
	LABS-9-Nb-1Ba-3Ga	1,773	39,8	4,01	76	681	722	–	–	–
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga	1,782	40,0	4,05	75	675	713	899	953	224
LABS-Ti	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-1Ti	1,790	42,9	4,14	77	673	709	–	–	–
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-2Ti	1,797	41,1	4,16	75	674	711	–	–	–
	LABS-9-Nb-1Ba-5Ga-3Ti	1,805	39,4	4,17	75	672	711	890	960	218

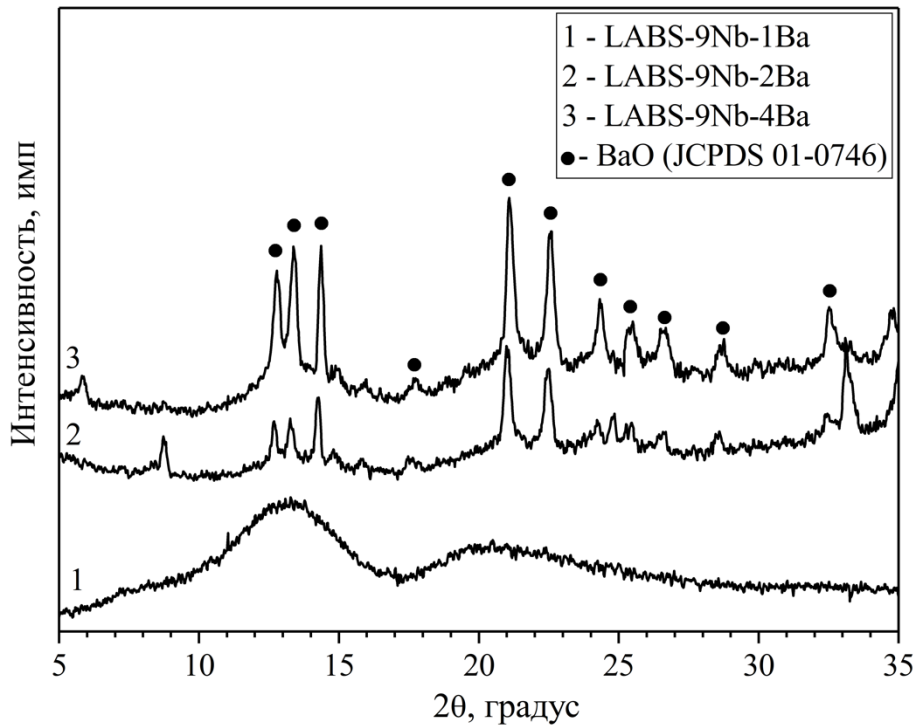


Рисунок 30 – Рентгенограммы стекол серии LABS-Ba

Дальнейшее модифицирование состава LABS-9Nb-1Ba введением 1–5% Ga_2O_3 (при эквимолярном замещении Al_2O_3) и 1–3% TiO_2 (при эквимолярном замещении SiO_2) (серии LABS-Ga и LABS-Ti соответственно) способствует повышению однородности стекла при одновременном уменьшении склонности к кристаллизации. Плотность и показатель преломления линейно увеличиваются с повышением концентрации модифицирующих оксидов (BaO , Ga_2O_3 , TiO_2) (таблица 6). Увеличение концентрации BaO и Ga_2O_3 приводит к повышению коэффициента дисперсии при одновременном повышении показателя преломления, что нехарактерно для стекол.

Результаты ДСК исследуемых стекол демонстрируют повышение кристаллизационной устойчивости при введении модифицирующих оксидов. На рисунке 31 зафиксировано увеличение разницы между соответствующей температурой начала кристаллизации T_x и температурой стеклования T_g до величины порядка ~ 250 °C и снижение интенсивности экзотермических эффектов, что указывает на изменение характера кристаллизации с объемной на поверхностную.

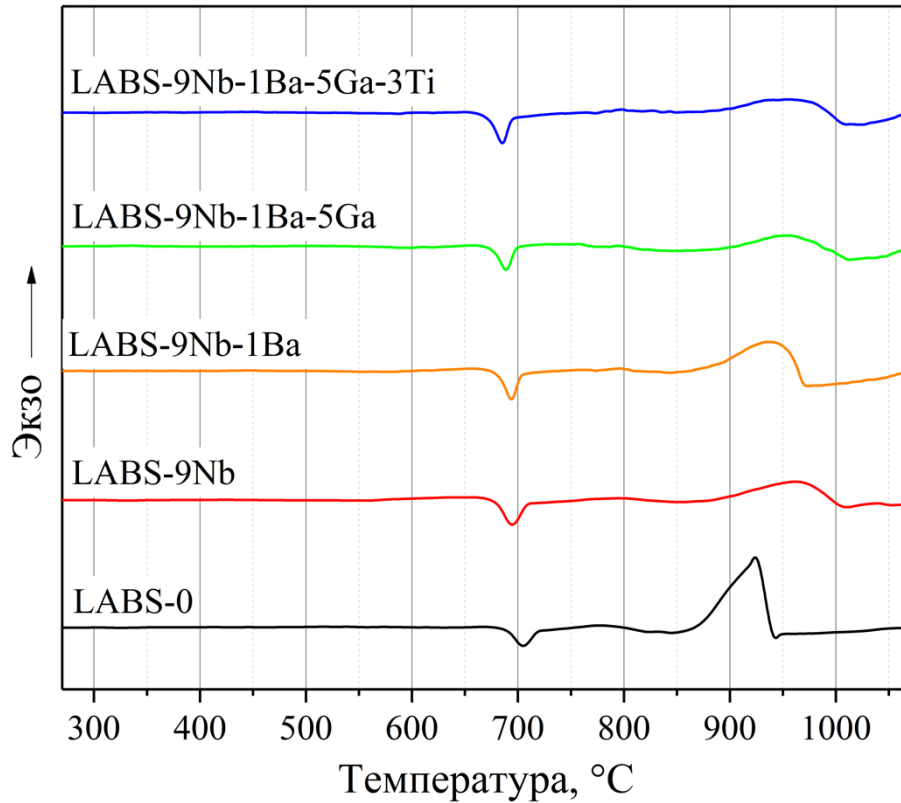


Рисунок 31 – Кривые ДСК модифицированных стекол серии LABS

Для каждой серии исследуемых стекол были получены результаты ИК и КР спектроскопии в интервале волновых чисел $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (рисунок 32 и 33). Базовые структурные единицы характерные для каждого стекла представлены тригональными единиц типа VO_3 и тетраэдрическими единицами типа VO_4 , SiO_4 , AlO_4 . На ИК спектрах (рисунок 32) наиболее интенсивная и широкая полоса наблюдается в районе $1170\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, которая соответствует колебаниям В–О в тригональных VO_3 единицах [120]. Второй по интенсивности является полоса в районе $800\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, приписываемая колебаниям связей тетраэдров VO_4 и SiO_4 [121, 122]. Третья полоса в районе $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ приписывается колебаниям мостиков В–О–В и колебаниям Al–O в тетраэдрах AlO_4 [70, 120, 123]. Последняя слабая полоса в районе $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствует немостиковым связям характерным для катионов модификаторов (La–O) [124]. Данные КР спектроскопии совпадают с данными ИК спектроскопии, однако из-за высокой интенсивности полосы в области $700\text{--}950\text{ см}^{-1}$ остальные полосы получают

сильно сглаженными (рисунок 33). Тем не менее, можно выделить полосы, характерные для всех стекол. Первая полоса соответствует колебаниям связей тригональных единиц VO_3 и находится в области $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ [67, 121]. Полоса в районе $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ соответствует тетраэдрическим единицам SiO_4 и полоса в районе $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$ соответствует единицам VO_4 [125].

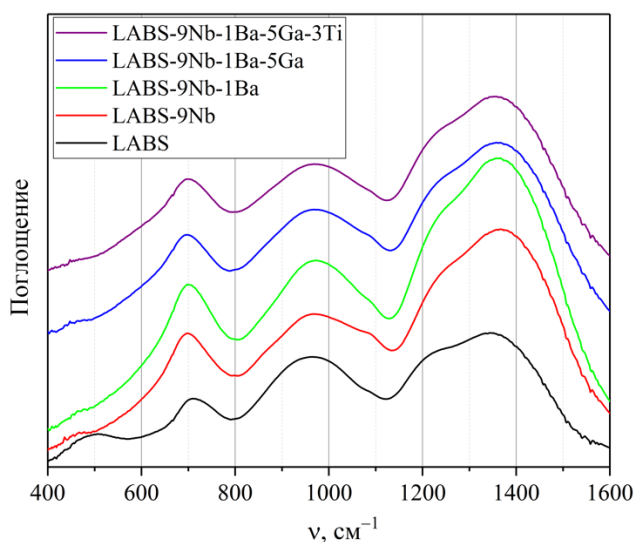


Рисунок 32 – ИК спектры
модифицированных стекол LABS

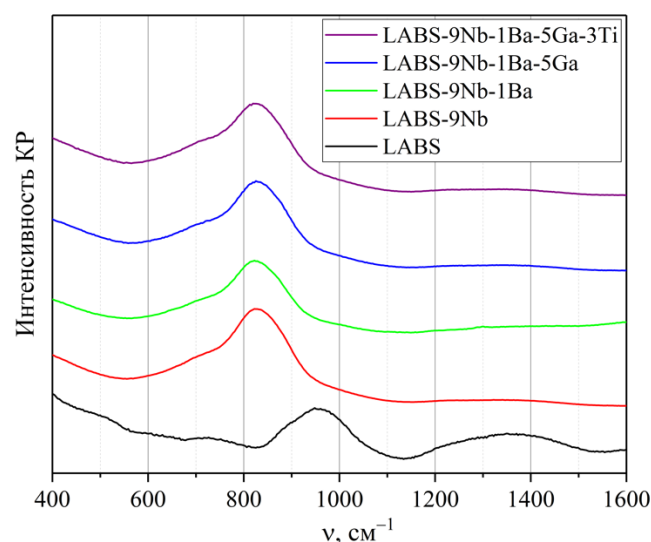


Рисунок 33 – спектры КР
модифицированных стекол LABS

Введение в матрицу LABS оксида ниобия характеризуется появлением интенсивной полосы в области $\sim 825\text{ см}^{-1}$ на спектрах КР. Эта полоса соответствует симметричным колебаниям связей $\text{Nb}\text{--}\text{O}$ в октаэдрических единицах NbO_6 [26, 126, 127]. Менее выражена полоса NbO_6 на ИК спектрах, которая находится в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ [27, 119, 128]. Хотя очевидно, что при добавлении в систему 9% Nb_2O_5 интенсивность полосы $\sim 700\text{ см}^{-1}$ на ИК спектрах увеличивается, идентифицировать ее однозначно не получается, поскольку на эту область также приходятся колебания связей $\text{V}\text{--}\text{O}\text{--}\text{V}$ и $\text{Al}\text{--}\text{O}$ в тетраэдрических единицах AlO_4 . Предполагается, что октаэдрические группы NbO_6 замещают тетраэдрические группы VO_4 , SiO_4 или AlO_4 , что приводит к возникновению немостиковых ионов кислорода и цепей искаженных октаэдров NbO_6 . Однако связность этих цепей может изменяться в зависимости от концентрации La_2O_3 [81].

Введение небольшого количества (1%) BaO не приводит к заметным изменениям в форме ИК и КР спектров, что свидетельствует об отсутствии структурных изменений. При дальнейшем увеличении содержания оксида бария ионы бария разрушают сеть связанных структурных полиэдров, образуя при этом немостиковые кислородные связи [129]. Это также подтверждается тем, что при увеличении концентрации BaO наблюдается поверхностная кристаллизация на этапе выработки стекла.

Добавление Ga_2O_3 и TiO_2 также не изменяет формы спектров. Схожесть структурных единиц AlO_4 и GaO_4 , а также SiO_4 и TiO_4 может приводить к их взаимному замещению и таким образом, эти структурные единицы могут участвовать в формировании сетки стекла [41, 129, 130], повышая тем самым кристаллизационную устойчивость.

В результате проведенных исследований были разработаны и исследованы составы стекол четырехкомпонентной лантан-алюмоборосиликатной системы LABS, изучены возможности ее модифицирования и показано, что разработанные составы стекол относятся к перспективным материалам, необходимым для существующего на сегодняшний день уровня оптического приборостроения. На рисунке 34 показаны диаграммы всех разработанных составов стекол системы LABS в координатах n_D – ρ и n_D – ν_D .

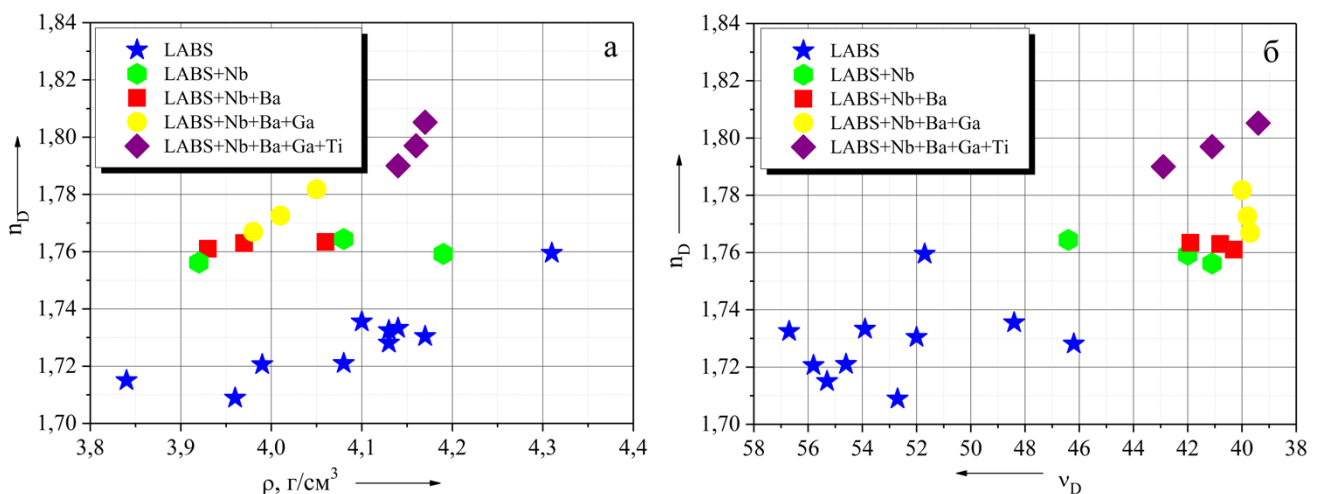


Рисунок 34 – Диаграммы разработанных составов стекол системы LABS в координатах n_D – ρ (а) и n_D – ν_D (б)

Таким образом, изучено влияние природы и количества модифицирующих оксидов Nb_2O_5 , BaO , Ga_2O_3 , TiO_2 при их совместном введении на стеклообразующую способность, термические, физические и оптические свойства стекол четырехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Добавление модифицирующих оксидов (суммарно до 18%) привело к увеличению показателя преломления от $n_D = 1,733$ до $n_D = 1,807$ и уменьшению коэффициента дисперсии с $\nu_D = 56,7$ до $\nu_D = 39,4$, при этом значение плотности удалось сохранить на уровне $\rho = 4,13\text{--}4,17$ г/см³. Склонность к кристаллизации 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.

По совокупности оптических и физических характеристик разработанный состав высокопреломляющего стекла может использоваться взамен существующих марок оптического стекла, таких как свинец-содержащий ТФ-10 и ТБФ-10 (АО «ЛЗОС»), а также бессвинцовых марок N-LASF44 (SCHOTT) и S-LAN65V (OHARA).

3.1.3 Разработка лабораторной технологии синтеза многокомпонентного высокопреломляющего стекла на основе системы LABS

Для разработки многокомпонентного высокопреломляющего оптического стекла с оптимальными физико-химическими и технологическими параметрами был осуществлен синтез состава многокомпонентного стекла, выбранного по результатам модифицирования матрицы, в платиновом стекловаренном сосуде объемом 300 мл и применением методов оптического стекловарения.

Получение высокооднородного оптического стекла предполагает двухстадийный процесс, первой стадией которого является варка фритты в платиновом тигле.

С учетом проведенных исследований по модифицированию стекол системы LABS был выполнен синтез многокомпонентного стекла LABS-MK1 состава (мол.%): 18,0 La_2O_3 , 9,6 Al_2O_3 , 35,5 B_2O_3 , 18,9 SiO_2 , 9,0 Nb_2O_5 , 1 BaO , 5 Ga_2O_3 , 3

TiO₂. Для интенсификации процесса осветления стекломассы в состав дополнительно было введено 0,5% As₂O₃ сверх 100%. Расчет шихты производился на 400 г стекла (таблица 7). Режим варки фритты отличался наличием изотермической выдержки при температуре 1150 °С и осуществлением сыпок шихты в тигель с расплавом стекла при этой температуре (рисунок 35).

Таблица 7 – Расчет шихты для состава LABS-МК1 на 400 г стекла

Сырьевые материалы	Оксиды (компоненты)	Состав		Содержание основного вещества, %	Шихтный множитель	Масса, г
		мол. %	масс. %			
SiO ₂	SiO ₂	18,9	8,01	99,99	1,0000	32,04
Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	9,6	6,91	97,0	1,5300	43,60
H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	35,5	17,44	99,8	1,7762	124,16
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	18,0	41,38	99,99	1,0000	165,54
Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	9,0	16,88	99,99	1,0000	67,53
BaCO ₃	BaO	1,0	1,08	99,5	1,2870	5,59
Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	5,0	6,61	99,99	1,0000	26,44
TiO ₂	TiO ₂	3,0	1,69	99,99	1,0000	6,76
		Σ=100	Σ=100			Σ=471,66
As ₂ O ₃	As ₂ O ₃	0,5 сверх 100%	0,70 сверх 100%	99,9	1,0000	3,30
		Σ=100,5	Σ=100,69			Σ=474,96

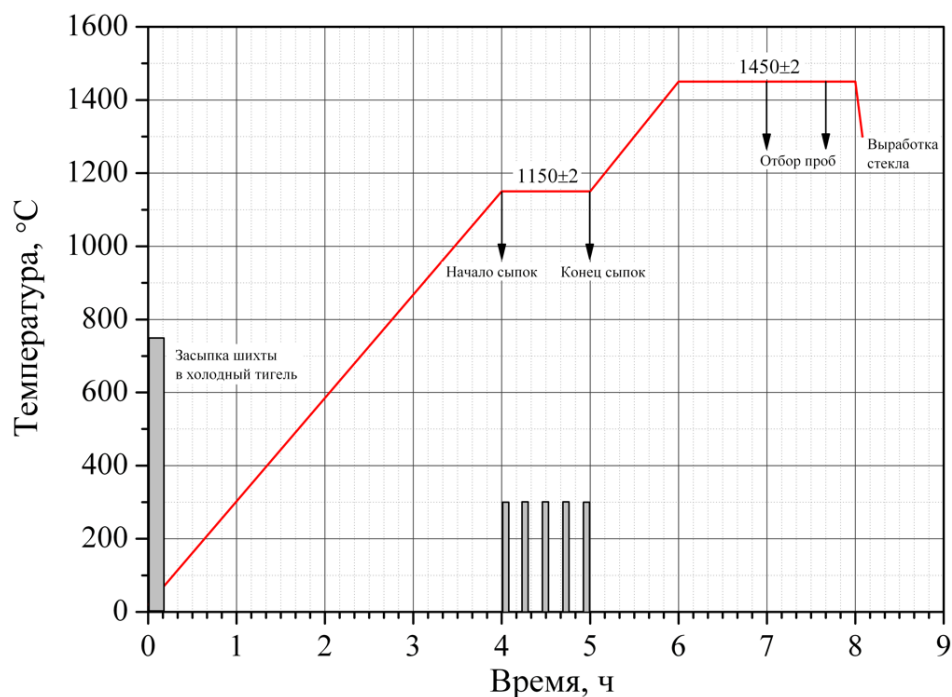


Рисунок 35 – Режим варки фритты LABS-МК1

После выработки и отжига фритты из нее отбирается часть для определения оптических, физических и термических характеристик. Оставшуюся часть стекла ($m \sim 330$ г) измельчали на фрагменты размером 3–5 мм и использовали в качестве боя для последующей варки стекла.

Вторым этапом двухстадийного процесса является соответственно варка стекла в платиновом тигле с использованием шихты и боя, перемешивание 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. Режим варки стекла показан на рисунке 36.

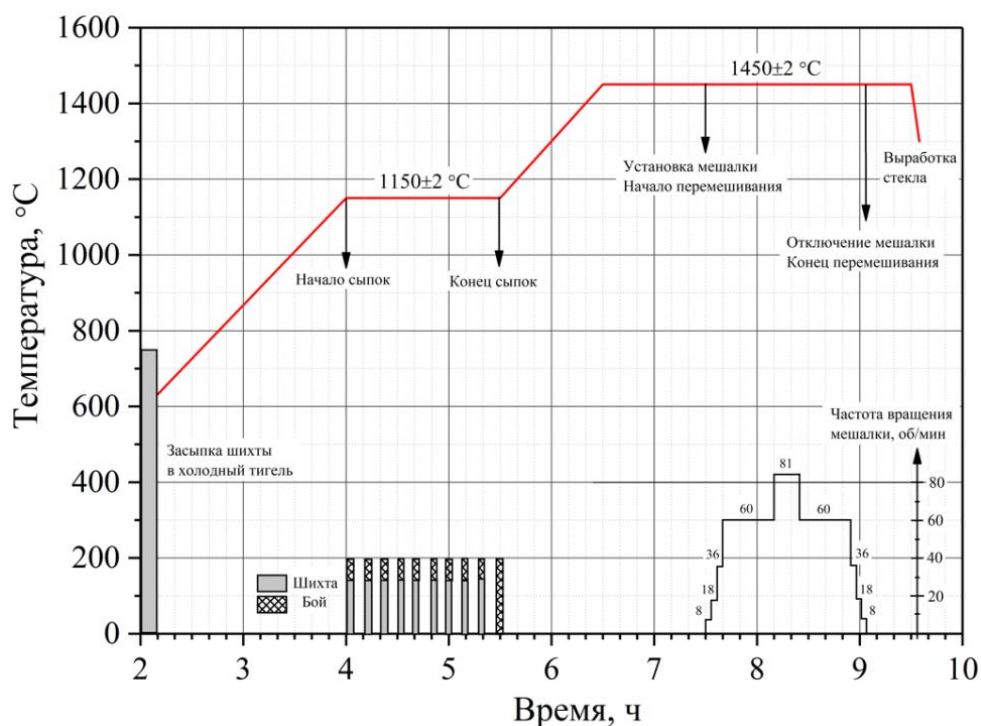


Рисунок 36 – Режим варки стекла LABS-MK1

Получена однородная в массе отливка стекла размером 100×98×20 мм и массой около 800 г без признаков фазового разделения (рисунок 37). Методом политермического анализа обнаружено, что стекло имеет склонность к поверхностной кристаллизации только в области температур выше 850 °C (рисунок 38). Отсутствие признаков объемной кристаллизации в области высоких

температур свидетельствует о том, что стекло имеет достаточную кристаллизационную устойчивость, позволяющую получать стекло по традиционной технологии оптического стекловарения (засыпка смеси шихты и боя при температуре 1150 °С, осветление и гомогенизация стекломассы при температуре 1450 °С, выработка стекломассы в разогретую до 600 °С металлическую форму и последующий отжиг в муфельной печи при этой температуре).

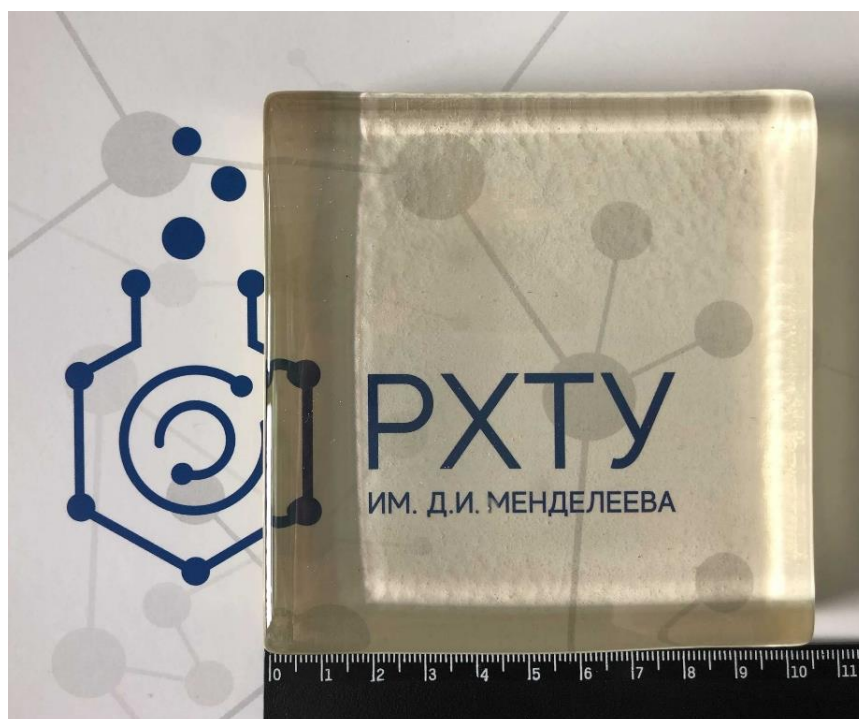


Рисунок 37 – Фотография отливки стекла LABS-MK1

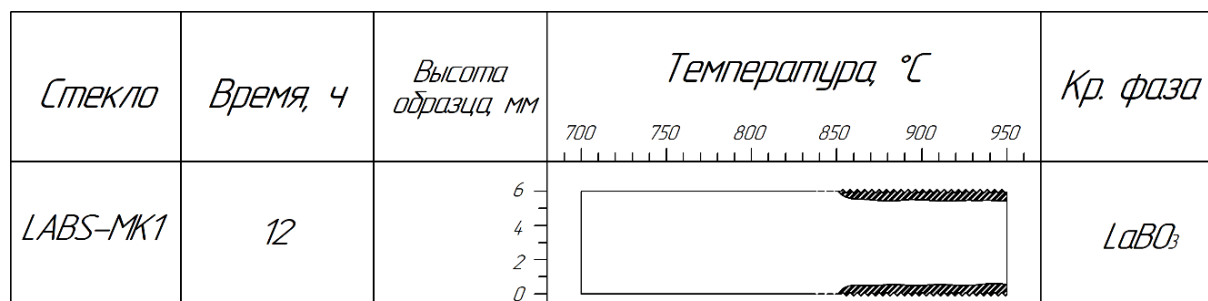


Рисунок 38 – Диаграмма кристаллизации стекла LABS-MK1 по данным политермического анализа

Показатель преломления полученного многокомпонентного стекла составил $n_D = 1,807$, коэффициент дисперсии $\nu_D = 39,4$ и плотность $\rho = 4,15 \text{ г/см}^3$. С помощью дилатометрических исследований установлено, что $T_g = 675 \text{ }^\circ\text{C}$, а ТКЛР – $75 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. В области видимого и ближнего ИК диапазона светопропускание составляет не менее 80% при толщине $l = 1 \text{ мм}$ (рисунок 39).

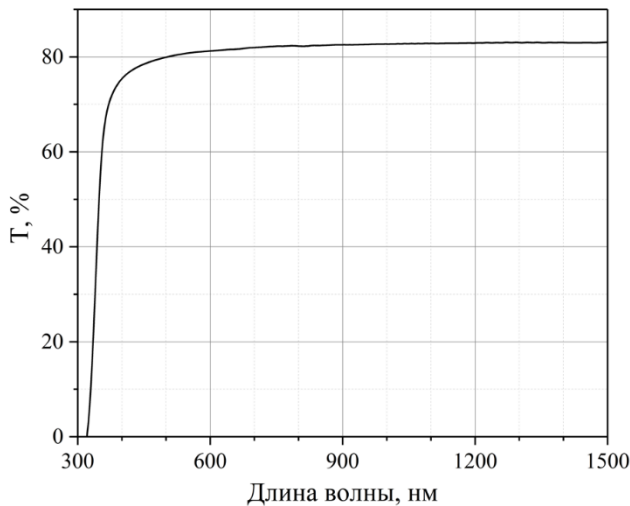


Рисунок 39 – Спектр светопропускания стекла LABS-МК1 (толщина $l = 1 \text{ мм}$)

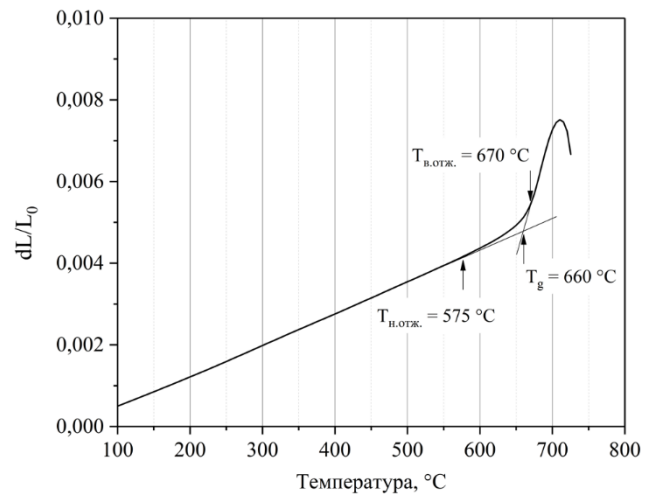


Рисунок 40 – Дилатометрическая кривая стекла LABS-МК1

Поскольку отжиг оптического стекла играет важную роль в технологии его производства, то очевидно, что каждой марке стекла должен соответствовать оптимальный температурный интервал отжига. Для определения температурного интервала отжига стекла LABS-МК1 было выполнено дилатометрическое измерение (рисунок 40). Учитывая, что основным характеристическим температурам T_g , $T_{в.отж.}$, $T_{н.отж.}$, T_d соответствует вполне определенные значения вязкости, по данным дилатометрической кривой (кривой термического расширения) можно ориентировочно охарактеризовать температурную зависимость вязкости стекломассы вблизи интервала стеклования. Верхняя температура отжига ($T_{в.отж.}$) принимается равной значению температуры в точке касания криволинейного участка с проведенной прямой вправо от температуры стеклования (T_g). Точка касания прямой с криволинейным участком влево от T_g соответствует нижней температуре отжига ($T_{н.отж.}$) [131]. Для разработанного

многокомпонентного стекла LABS-МК1 определен температурный интервал отжига, который ограничивается $T_{н.отж.} = 575$ °С и $T_{в.отж.} = 670$ °С. Отсюда эмпирическим методом можно определить оптимальную температуру грубого и тонкого отжига стекла.

Более того, для стекла, полученного по разработанной экспериментальной технологии, проведена оценка бессвильности и пузырности. Для оценки оптических параметров полученного стекла (бессвильности и пузырности) в соответствии с ГОСТ 23136-93 «Материалы оптические. Параметры» в лабораторию Лыткаринского завода оптического стекла были переданы образцы размерами порядка 50×50×20 мм. Установлено, что стекло характеризуется 2-й категорией бессвильности и 2-й категорией пузырности, класс Г. Таким образом, по разработанной технологии можно получать стекло данного состава довольно высокого качества даже в лабораторных условиях.

Синтез однородного многокомпонентного стекла в тигле объемом 300 мл подтверждает перспективность данного состава для его реализации в промышленных масштабах. Результаты исследования могут быть использованы для разработки оптических материалов специального назначения при эквимолярном замещении всего оксида лантана или его части на другие оксиды редкоземельных элементов и получения люминесцирующих лазерных стекол, магнитооптических стекол, материалов волоконной оптики, оптоэлектроники и фотоники. Кроме того, оптически однородные образцы подобных многокомпонентных стекол, содержащие ионы тяжелых элементов – лантана, ниобия и бария – могут быть использованы как объекты исследования для локальной лазерной обработки фемтосекундным излучением с целью получения волноводных структур в объеме высокопреломляющей матрицы.

3.1.4 Лазерное модифицирование многокомпонентного высокопреломляющего стекла

Использование высокопреломляющих стекол в качестве оптических элементов в некоторых устройствах оптики и фотоники возможно благодаря

формированию волноводных структур на их поверхности или в объеме [132]. Для формирования волноводных структур стекло должно удовлетворять целому ряду требований. Во-первых, стекло должно обладать высокой степенью однородности. Во-вторых, поверхность заготовок должна быть превосходного качества, причем отклонение от общей толщины должно быть минимальным. Соответственно, размер заготовок тоже определяет эффективность использования стекла в устройствах оптики и фотоники.

С целью подготовки стекол к формированию волноводных структур были получены 6 экспериментальных образцов из синтезированного стекла в виде плоскопараллельных полированных пластин с габаритными размерами 70×40×1 мм, которые могут быть использованы в качестве оптических элементов (рисунок 41).



Рисунок 41 – Фотография экспериментальных образцов, изготовленных из стекла LABS-MK1

Эксперименты по лазерному модифицированию высокопреломляющих стекол проводились при помощи фемтосекундной лазерной установки Pharos SP, генерирующей импульсное излучение длительностью 180 фс на длине волны 1030

нм, энергией до 5 мкДж и частотой следования 200 кГц. При облучении стекла варьировались энергия, поляризация лазерных импульсов и скорость сканирования лазерным пучком. Для изучения сформированных модифицированных структур применялся поляризационный оптический микроскоп Olympus BX61 с приставкой микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence.

Треки записывались в объеме стекла на глубине 50 мкм (реальная глубина $50 \times n \approx 90$ мкм). Для надежного формирования сплошных треков было установлено пороговое значение энергии импульсов, которое составило $E = 1,8\%$ (~41 нДж). Запись треков осуществлялась в диапазоне энергий $E = 2-30\%$ (~56–517 нДж) с шагом в 7% при 5-ти различных скоростях $v = 0,1-1,6$ мкм/с. Сканирование лазерным пучком выполнялось с перпендикулярной и параллельной поляризацией. Общий вид записанных в объеме стекла треков показан на рисунке 42.

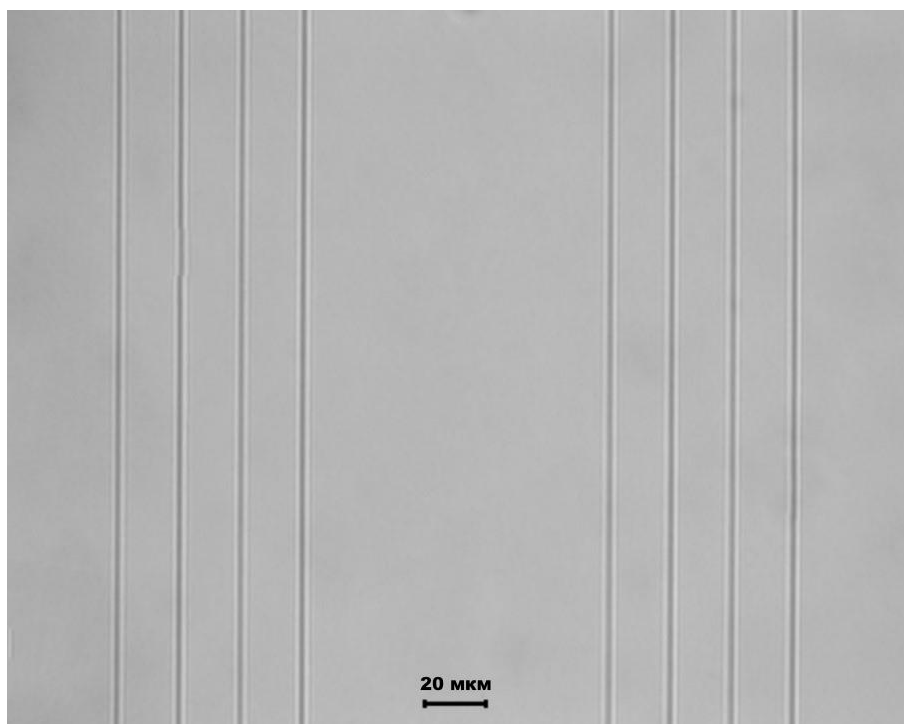


Рисунок 42 – Общий вид треков, записанных в объеме стекла LABS-MK1

С помощью метода количественной фазовой микроскопии (QPM) было определено локальное изменение в показателе преломления между модифицированной областью (треком) и немодифицированной областью

(стеклом). Максимальное отклонение в показателе преломления наблюдалось для треков, записанных с максимальной энергией импульсов, а скорость записи и поляризация практически не влияли на это изменение. Расчет показал, что максимальное отклонение составило $\Delta n = -5 \times 10^{-3}$ (рисунок 43).

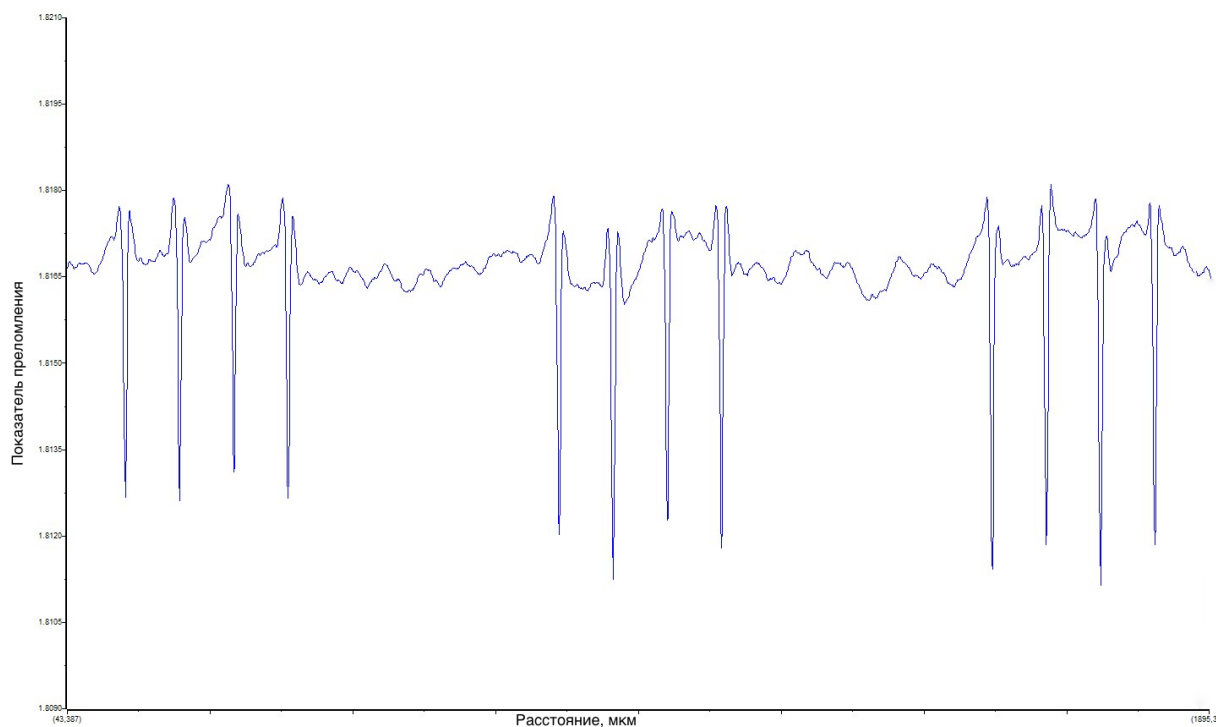


Рисунок 43 – Профиль изменения показателя преломления для модифицированной области стекла LABS-MK1

Полученная разница в показателе преломления подтверждает, что разработанное стекло может быть потенциально применимо для формирования оптических волноводов с минимальными потерями для применения в устройствах оптики и фотоники.

3.2 Разработка стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

3.2.1 Определение области стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

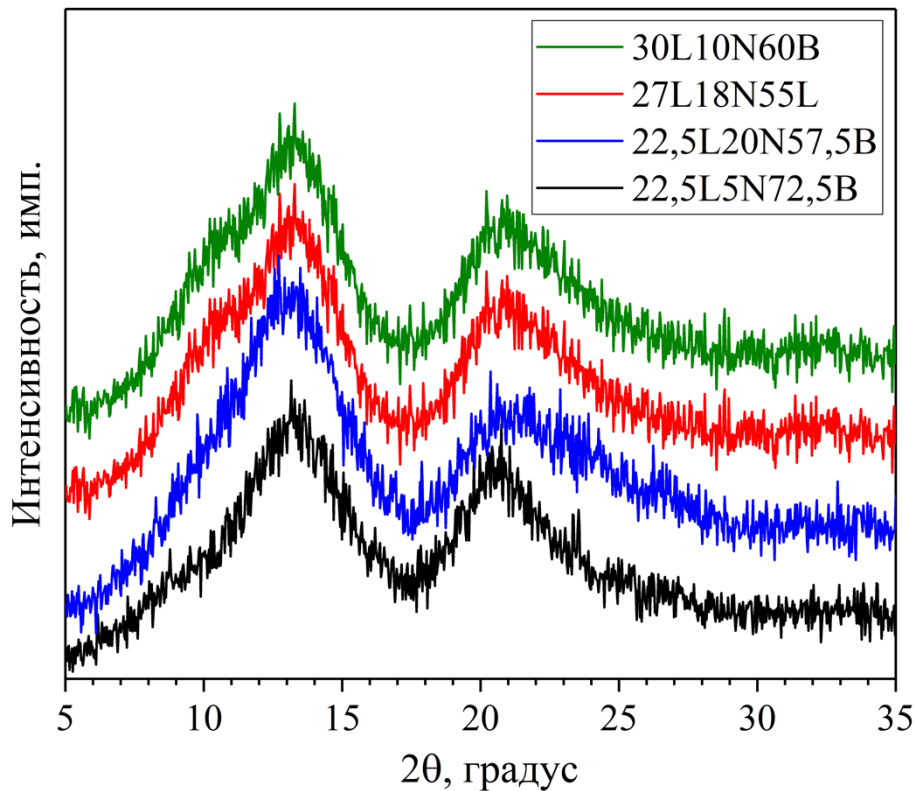
Более ранние исследования системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ подтверждают [133, 134], что введение оксида ниобия до 20% в бинарную лантан-боратную систему позволяет существенно расширить область стеклообразования. Однако сведения о границах стеклообразования в этой системе не коррелируют в исследованиях разных авторов. Чаще всего максимальное количество введенного Nb_2O_5 не превышает 25%. Тем не менее, даже грубые оценки позволяют предположить, что в этой системе можно достигнуть более высоких значений показателя преломления ($n_d > 1,9$) за счет увеличения концентрационного предела Nb_2O_5 (>25%) и что существуют широкие возможности для модифицирования состава этих стекол тяжелыми и высокополяризуемыми катионами.

Для определения области устойчивого стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (LNB) была проведена серия лабораторных варок и синтезированы составы стекол, которые характеризовались ликвацией, поверхностной и объемной кристаллизацией, либо получились однородными, не имеющими признаков фазового разделения. Для оптимизации количества варок был использован метод симплекс-решетчатого планирования Шеффе [135].

Синтез стекла осуществлялся по температурному режиму, представленному на рисунке 44. Максимальная температура синтеза составляла 1400 °С, длительность изотермической выдержки – 1 час. Выработка стекла производилась в форму на холодную металлическую плиту при температуре 1240 °С. Отжиг осуществлялся при температуре 600 °С в течение 4 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для подтверждения наличия или отсутствия фазовых разделений синтезированные стекла исследовались с помощью РФА. На рисунке 45 представлены рентгенограммы однородных стекол из области стеклообразования. Отсутствие кристаллических пиков свидетельствует об аморфности исследуемых образцов.



Рисунок 44 – Режим варки стекол системы LNB

Рисунок 45 – Рентгенограммы однородных стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

Область стеклообразования бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ располагается в пределах 22–28% оксида лантана. При содержании оксида лантана 0,1–22% проявляется стабильная ликвация расплава, а при содержании оксида лантана

больше 28% составы кристаллизуются, что было доказано авторами работы [67]. 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. Исследованная область стеклообразования в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_3$ имеет вид, представленный на рисунке 46. На рисунке также представлены области стеклообразования, определенные ранее другими исследователями. Следует отметить, что в настоящем исследовании область стеклообразования имеет более широкие границы, а значит позволяет разрабатывать новые составы стекол с отличными от предыдущих значениями оптических характеристик.

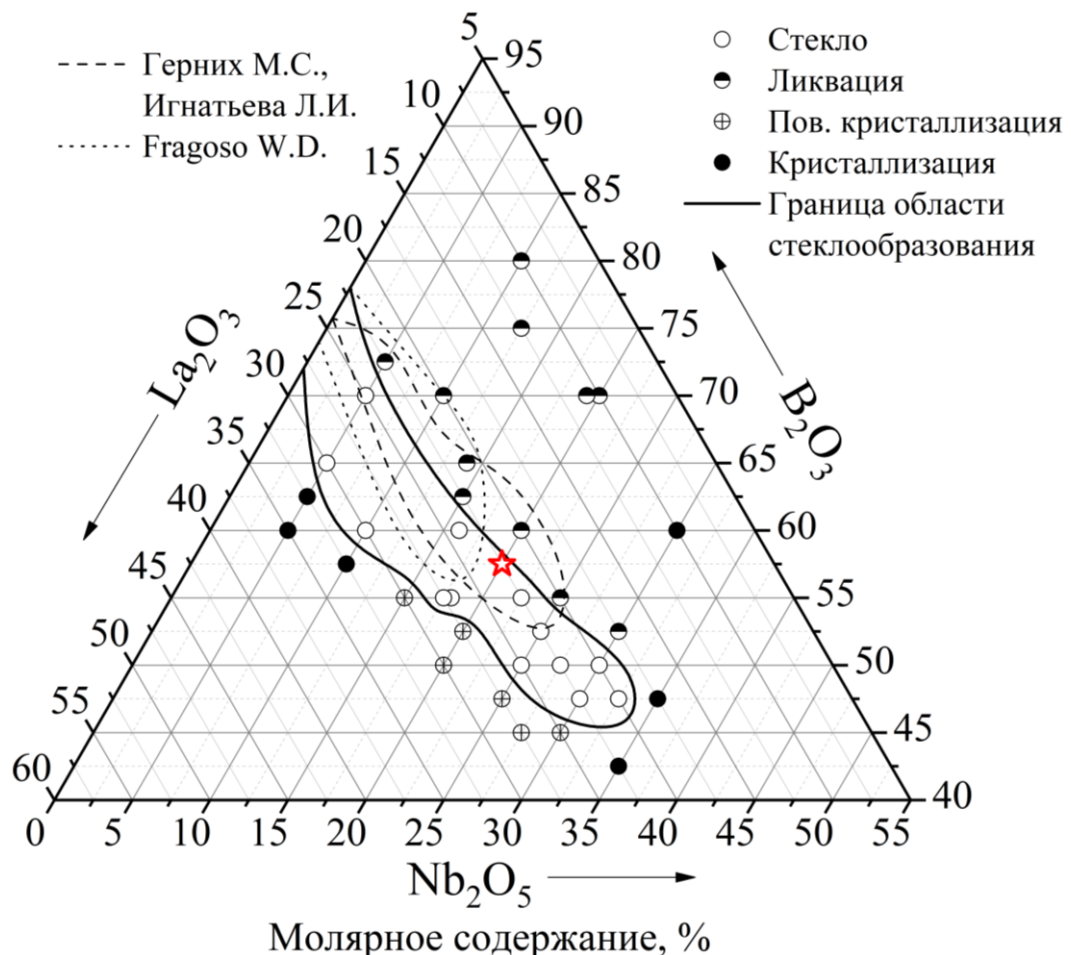


Рисунок 46 – Область стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_3$

Поверхности отклика многокомпонентных систем имеют, как правило, сложный характер. Для описания таких поверхностей рекомендуется при расчетах

использовать полиномы наивысших степеней. В работе были получены изолинии экспериментальных значений свойств стекол с помощью определения коэффициентов уравнения регрессии третьего порядка для трехкомпонентной системы по 10 экспериментальным значениям составов. Общий вид уравнения регрессии третьего порядка [135]:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \gamma_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (7)$$

Для определения коэффициентов уравнения регрессии для каждого параметра методом Гаусса была решена система из 10 уравнений. Система уравнений имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = \beta_1 5 + \beta_2 70 + \beta_3 25 + \beta_{12} 350 + \beta_{13} 125 + \beta_{23} 1750 - \gamma_{12} 22750 - \gamma_{13} 2500 + \gamma_{23} 78750 + \gamma_{123} 8750 \\ y_2 = \beta_1 30 + \beta_2 47,5 + \beta_3 22,5 + \beta_{12} 1425 + \beta_{13} 675 + \beta_{23} 1068,75 - \gamma_{12} 24937,5 + \gamma_{13} 5062,5 + \gamma_{23} 26718,75 + \gamma_{123} 30062,5 \\ y_3 = \beta_1 10 + \beta_2 60 + \beta_3 30 + \beta_{12} 600 + \beta_{13} 300 + \beta_{23} 1800 - \gamma_{12} 30000 - \gamma_{13} 6000 + \gamma_{23} 54000 + \gamma_{123} 18000 \\ y_4 = \beta_1 22,5 + \beta_2 55 + \beta_3 22,5 + \beta_{12} 1237,5 + \beta_{13} 506,25 + \beta_{23} 1237,5 - \gamma_{12} 40218,75 + \gamma_{13} 0 + \gamma_{23} 40218,75 + \gamma_{123} 27843,75 \\ y_5 = \beta_1 17,5 + \beta_2 55 + \beta_3 27,5 + \beta_{12} 962,5 + \beta_{13} 481,25 + \beta_{23} 1512,5 - \gamma_{12} 18046,875 - \gamma_{13} 4812,5 + \gamma_{23} 41593,75 + \gamma_{123} 26468,75 \\ y_6 = \beta_1 30 + \beta_2 50 + \beta_3 20 + \beta_{12} 1500 + \beta_{13} 600 + \beta_{23} 1000 - \gamma_{12} 30000 + \gamma_{13} 6000 + \gamma_{23} 30000 + \gamma_{123} 30000 \\ y_7 = \beta_1 25 + \beta_2 50 + \beta_3 25 + \beta_{12} 1250 + \beta_{13} 625 + \beta_{23} 1250 - \gamma_{12} 31250 + \gamma_{13} 0 + \gamma_{23} 31250 + \gamma_{123} 31250 \\ y_8 = \beta_1 32,5 + \beta_2 47,5 + \beta_3 20 + \beta_{12} 1543,75 + \beta_{13} 650 + \beta_{23} 950 - \gamma_{12} 23156,25 + \gamma_{13} 8125 + \gamma_{23} 26125 + \gamma_{123} 30875 \\ y_9 = \beta_1 20 + \beta_2 57,5 + \beta_3 22,5 + \beta_{12} 1150 + \beta_{13} 450 + \beta_{23} 1293,5 - \gamma_{12} 43125 - \gamma_{13} 1125 + \gamma_{23} 45281,25 + \gamma_{123} 25875 \\ y_{10} = \beta_1 27,5 + \beta_2 50 + \beta_3 22,5 + \beta_{12} 1375 + \beta_{13} 618,75 + \beta_{23} 1125 - \gamma_{12} 30937,5 + \gamma_{13} 3093,75 + \gamma_{23} 3093,75 + \gamma_{123} 30937,5 \end{array} \right.$$

Таким образом, для каждого исследуемого свойства решается система из 10 уравнений. По полученным коэффициентам производится вычисление расчетных параметров для сопоставления их с экспериментальными значениями и оценки статистических погрешностей. В случае если рассчитанные параметры согласуются с экспериментальными, осуществляется построение изолиний по рассчитанным точкам.

Плотность стекол закономерно увеличивается с увеличением содержания тяжелых компонентов. Максимальное значение плотности, наблюдаемое в системе, составляет 4,61 г/см³. Распределение плотности в области стеклообразования системы LNB изображено на рисунке 47.

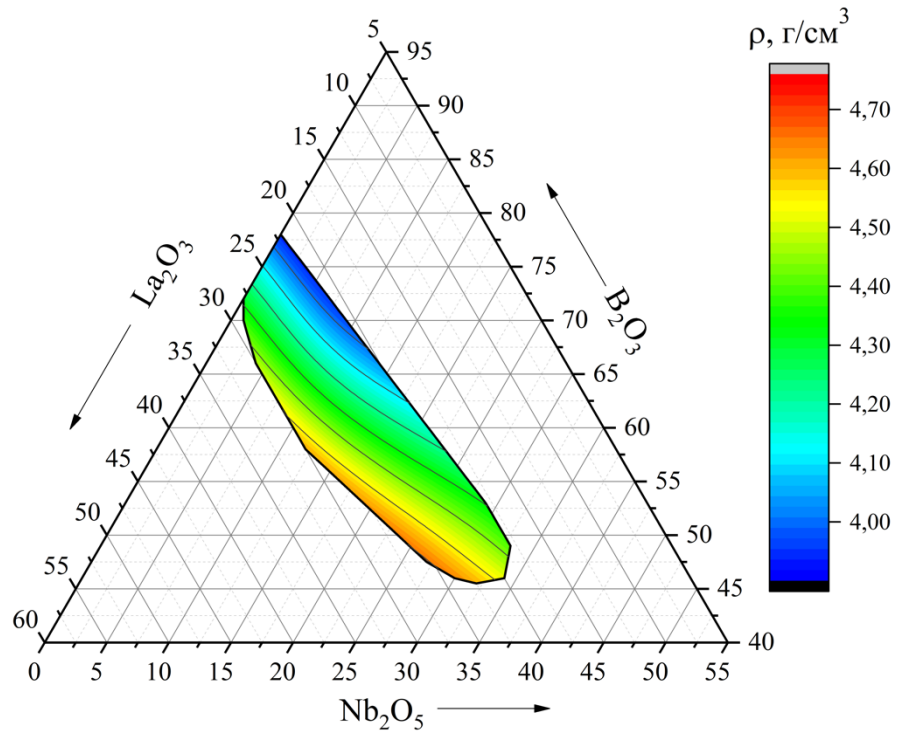


Рисунок 47 – Распределение ρ в области стеклообразования системы LNB

Распределение по показателю преломления и коэффициенту дисперсии стекол системы LNB представлены на рисунках 48 и 49 соответственно.

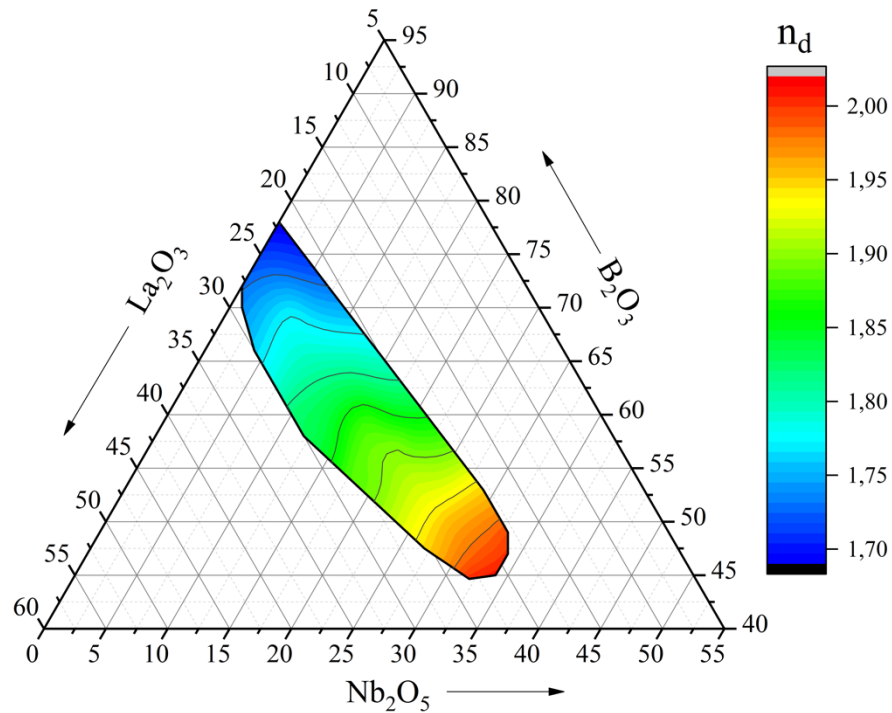


Рисунок 48 – Распределение n_d в области стеклообразования системы LNB

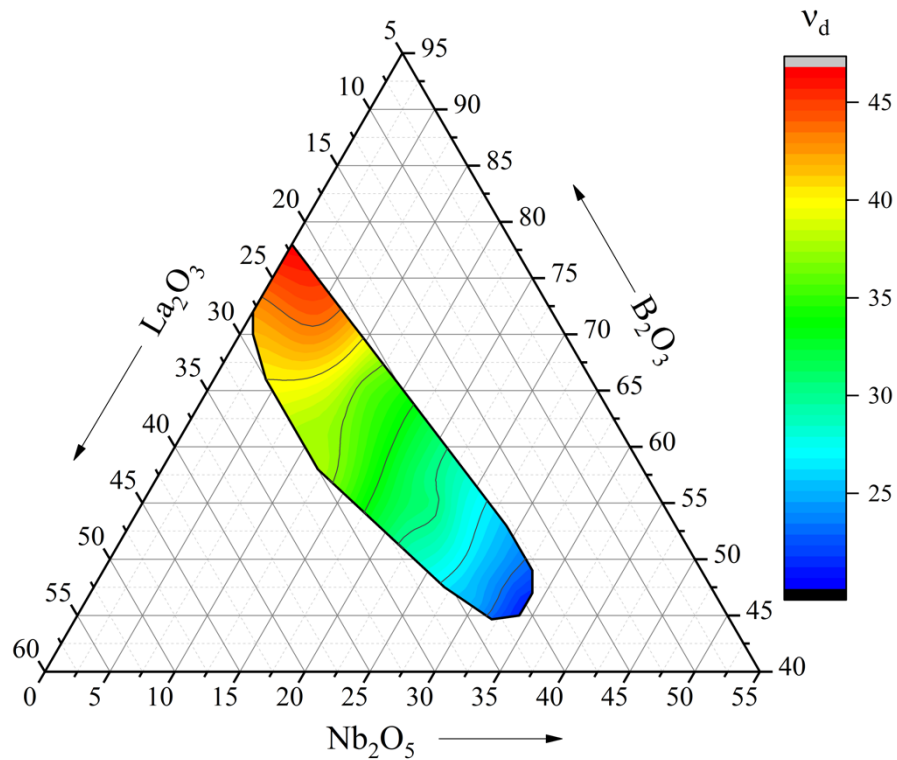


Рисунок 49 – Распределение v_d в области стеклообразования системы LNB

В области стеклообразования показатель преломления увеличивается с повышением содержания оксида лантана и ниобия от минимальных 1,69 ($22\text{La}_2\text{O}_3-78\text{B}_2\text{O}_3$) и 1,73 ($28\text{La}_2\text{O}_3-72\text{B}_2\text{O}_3$), сообщаемых для двухкомпонентной системы авторами работы [67], до максимального показателя преломления 1,99 для стекла состава $22,5\text{La}_2\text{O}_3-32,5\text{Nb}_2\text{O}_5-47,5\text{B}_2\text{O}_3$. Коэффициент дисперсии с увеличением содержания оксида лантана и ниобия уменьшается.

Построены диаграммы состав–свойство относительно температуры стеклования и температурного интервала ΔT (рисунок 50 и 51, соответственно), который часто используется в качестве оценочного параметра, характеризующего склонность расплава к стеклообразованию. Чем больше значения температурного интервала ΔT , тем больше стеклообразующая способность расплава.

Значение температуры стеклования нелинейно уменьшается с увеличением содержания оксида ниобия. В области стеклообразования минимальные значения T_g наблюдаются в области, где содержание Nb_2O_5 максимально (30,0–32,5%).

Стоит обратить внимание на то, что на диаграммах наблюдается нелинейное распределение свойства в зависимости от состава в интервале содержаний 10–25%

Nb_2O_5 , что может быть связано со структурными замещениями единиц VO_4 на октаэдрические единицы NbO_6 , при этом количество VO_4 становится не существенным [81].

В области содержаний компонентов (мол.%): 20–25 La_2O_3 , 15–25 Nb_2O_5 , 57,5–67, V_2O_5 наблюдается максимум распределения ΔT , где его значения достигают до 159 °С, что свидетельствует о наличии области составов с наименьшей склонностью к кристаллизации. На рисунке 46 красным цветом отмечен состав стекла, выбранный для дальнейшей модификации, поскольку он обладает оптимальным сочетанием кристаллизационной устойчивости и оптических свойств.

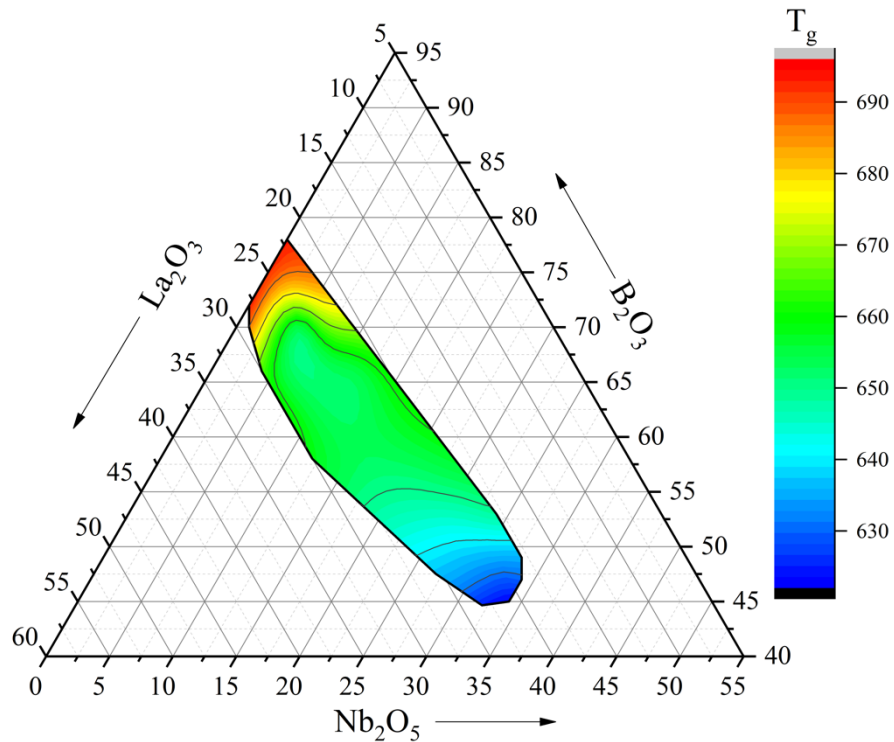


Рисунок 50 – Распределение T_g в области стеклообразования системы LNB

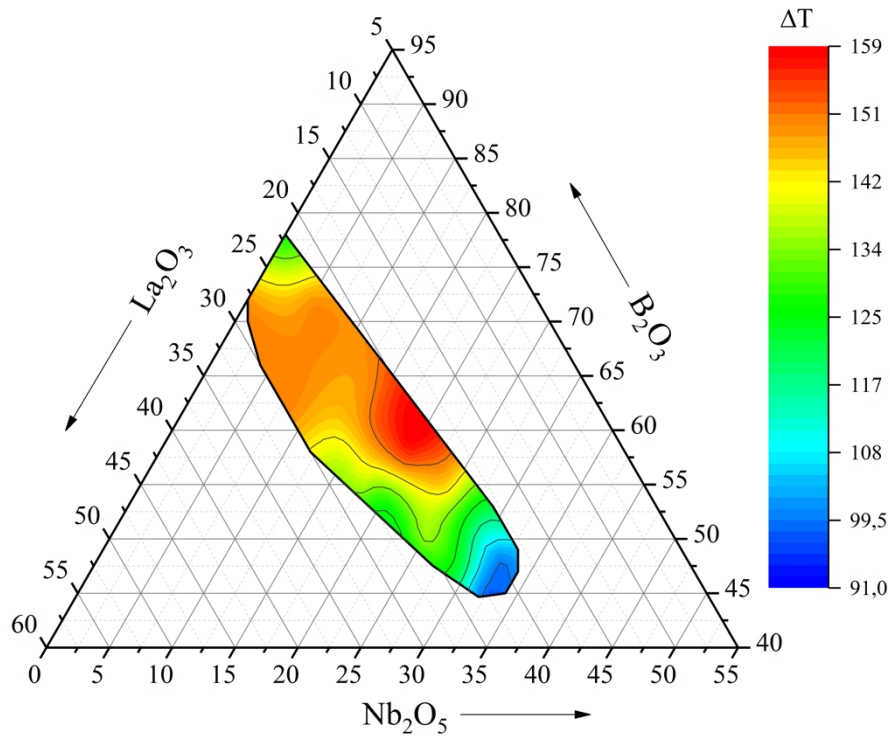


Рисунок 51 – Распределение ΔT в области стеклообразования системы LNB

Спектры светопропускания образцов стекол при постоянном содержании оксида лантана представлены на рисунке 52. Стекла обладают хорошим светопропусканием (75–80%) в видимой и ближней ИК области до 1500 нм. Край фундаментального поглощения с увеличением содержания оксида ниобия смещается в сторону больших длин волн (рисунок 53), что обуславливает характерное окрашивание для стекол, содержащих свыше 20% оксида ниобия.

Исследование трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 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 кристаллизационной устойчивостью ($\Delta T > 150^\circ\text{C}$), 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 , 17,5–22,5% Nb_2O_5 , 55–60% B_2O_3 характеризуется показателем преломления (n_d) равным 1,88–

1,94, коэффициентом дисперсии (v_d) равным 28,4–32,8, значение плотности (ρ) равным 4,30–4,45 и значением температурного интервала $\Delta T = 153–159$ °С.

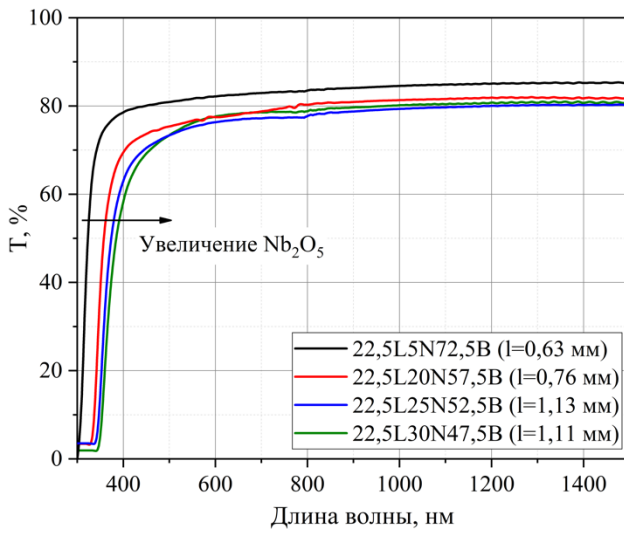


Рисунок 52 – Спектры пропускания стекол с постоянным содержанием La_2O_3

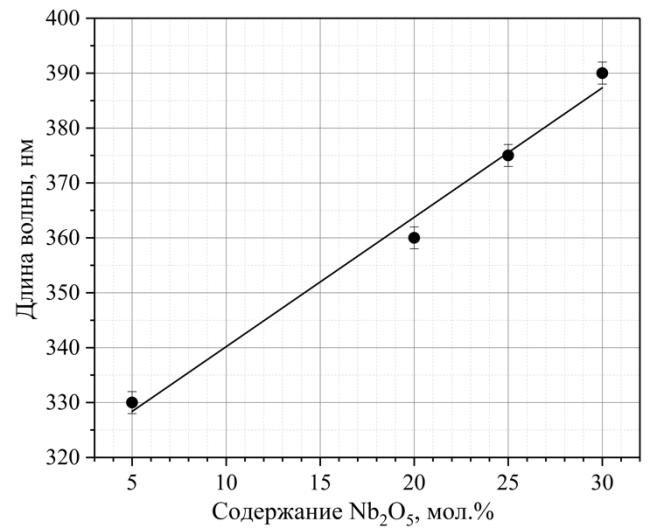


Рисунок 53 – График смещения края фундаментального поглощения

3.2.2 Модифицирование стекол системы LNB

В качестве исходного для модифицирования был выбран состав $22,5\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-57,5\text{B}_2\text{O}_3$. На первоначальном этапе модифицирование состава выполнялось путем эквимольного замещения оксида бора на оксид титана (до 20%). Содержание La_2O_3 и Nb_2O_5 было постоянным. Фотографии некоторых синтезированных образцов изображены на рисунке 54.



Рисунок 54 – Фотографии стекол системы LNB, модифицированных TiO_2

На рисунке 55 представлены рентгенограммы стекол, содержащих 10 и 20% оксида титана. На рентгенограммах видно наличие характерного аморфного гало, что указывает на отсутствие признаков фазового разделения.

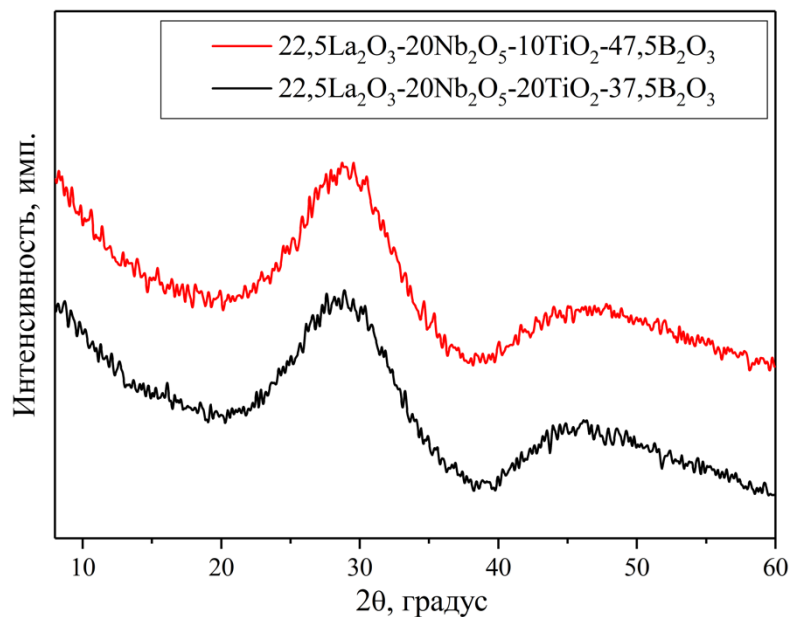


Рисунок 55 – Рентгенограммы стекол системы LNB, модифицированных TiO_2

Образцы характеризуются интенсивным желтым окрашиванием, что связано с недостаточными окислительными условиями при синтезе стекла и, следовательно, с наличием в стекле небольшого количества катионов Ti^{3+} , способствующих интенсивному окрашиванию.

Плотность синтезированных стекол (рисунок 56) 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%.

Температура стеклования также увеличивается по мере повышения содержания TiO_2 . Зависимость значений температуры стеклования в зависимости от содержания оксида титана представлена на рисунке 57.

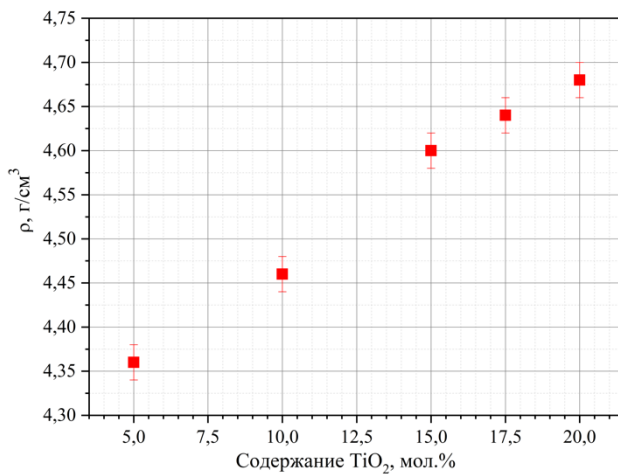


Рисунок 56 – Зависимость плотности стекол LNB- TiO_2 от содержания TiO_2

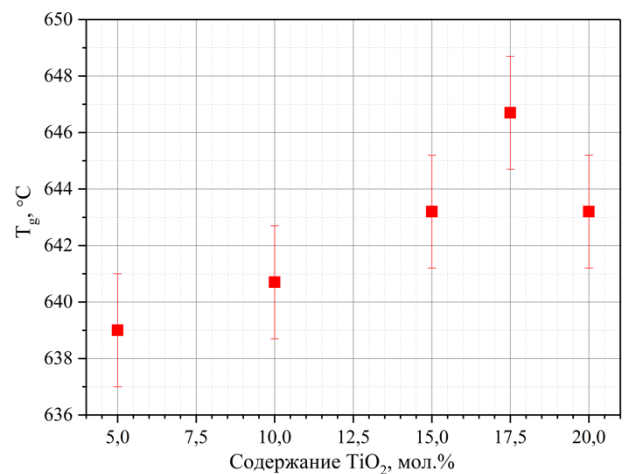


Рисунок 57 – Зависимость T_g стекол LNB- TiO_2 от содержания TiO_2

Анализ структуры Ti -содержащих стекол был проведен с помощью ИК спектроскопии. Характеристические ИК спектры (рисунок 58) представлены следующими полосами поглощения: (1330–1371 cm^{-1}) относится к BO_3 в мета-, орто-, пироборатных группах, наблюдаются характерные колебания связи B–O звеньев BO_4 борксольных колец (1217–1250 cm^{-1}) и колебания связи B–O звеньев BO_4 в три-, пента-, тетраборатных группах (1017–1048 cm^{-1}) [136].

При разложении ИК спектров можно различить полосу поглощения характерную для связи Nb=O пар октаэдров NbO_6 , соединяемых между собой ребрами через кислороды ($827\text{--}862\text{ см}^{-1}$). Также наблюдаются характерные валентные колебания NbO_6 , соединяемые с 4 группами BO_3 ($658\text{--}689\text{ см}^{-1}$). Структурный вид группировок представлен на рисунке 59, модель V и III соответственно [81].

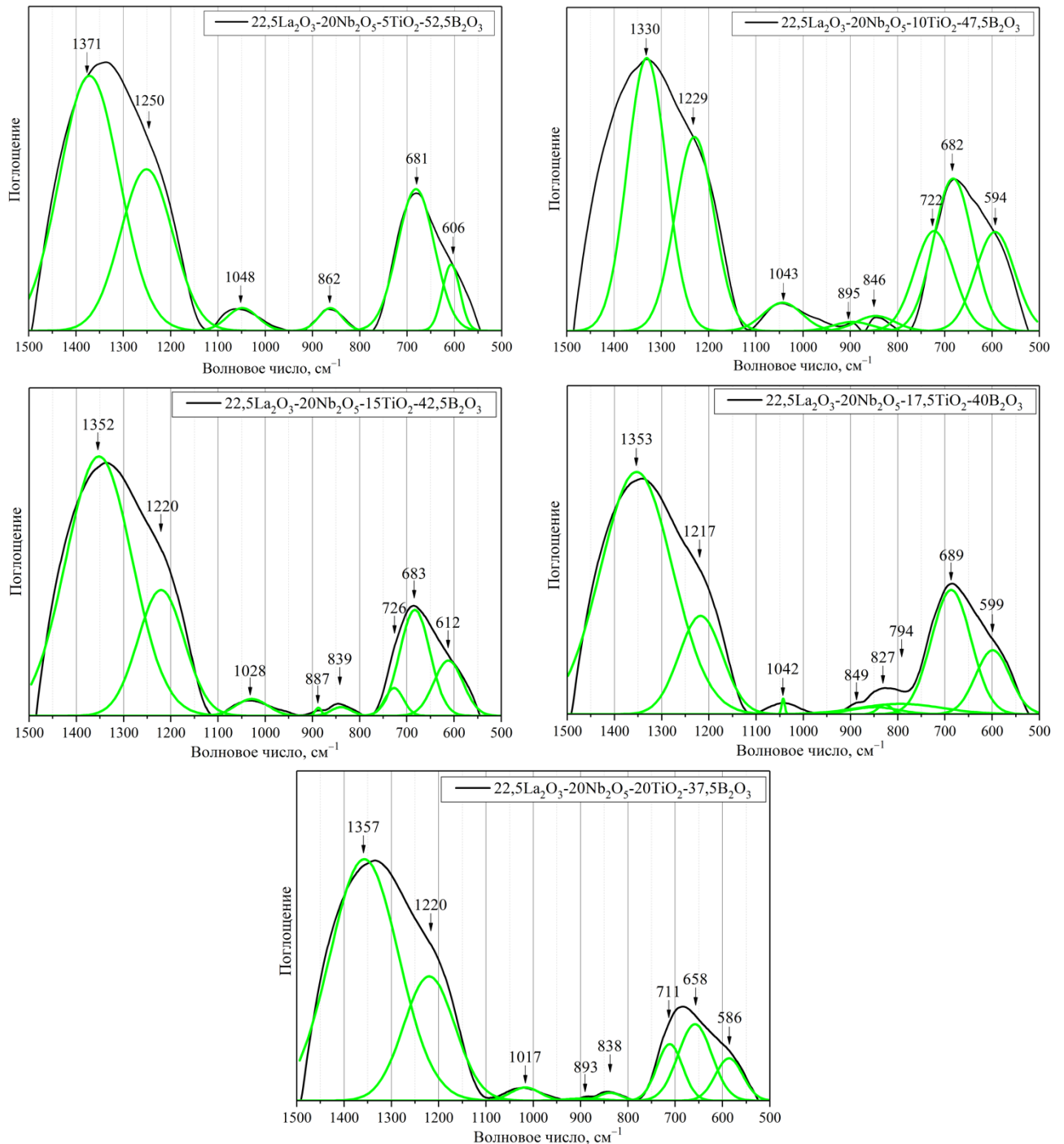


Рисунок 58 – ИК спектры стекол LNB с различным содержанием TiO_2

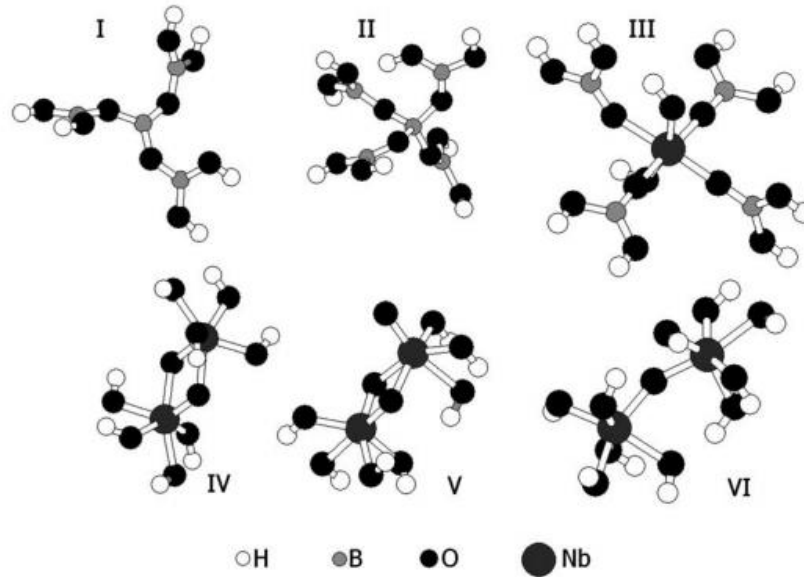


Рисунок 59 – Структурные модели связей, формирующихся в стеклах системы LNB: I – BO_3 , II – BO_4 , III – NbO_6 , IV – $\text{NbO}_6=\text{NbO}_6$ соединенные ребрами, V $\text{NbO}_6=\text{NbO}_6$ соединенные ребрами, VI – $\text{NbO}_6-\text{NbO}_6$ соединенных вершинами [81]

Отчетливо различимы полосы поглощения характерные группировкам TiO_4 и TiO_6 , $711-794 \text{ см}^{-1}$ и $586-612 \text{ см}^{-1}$ соответственно [137–141].

Стоит отметить, что на спектрах стекла, содержащего 5% TiO_2 не наблюдается полос поглощения характерных для TiO_4 . Упомянутые группировки появляются на спектрах состава, содержащего 10% TiO_2 и более.

Показатель преломления титансодержащих стекол увеличивается с 1,93 до 2,02 (рисунок 60). График зависимости показателя преломления от содержания TiO_2 имеет два прямолинейных участка в области 0–10% и 15–20% оксида титана. На графике видно, что функция имеет нелинейный характер. В области повышенного содержания TiO_2 (15–20%) значения показателя преломления начинают возрастать более интенсивно, что дополнительно подтверждает структурные перегруппировки титан-кислородных полиэдров.

Температурный интервал ΔT уменьшается со 156 до 141 °C по мере увеличения содержания оксида титана (рисунок 61). Значения ΔT титансодержащих стекол больше, чем у стекол трехкомпонентной системы LNB на 20–40 °C.

Для дальнейшей модификации был выбран состав с содержанием TiO_2 15%, так как дальнейшее увеличение оксида титана в составе стекла приводит к более интенсивному снижению температурного интервала.

Последующая модификация состава осуществлялась путем эквимольного замещения оксида бора на оксид циркония (2,5 и 5%). Полученные образцы характеризуются наличием поверхностной кристаллизации, а состав, содержащий 5% ZrO_2 характеризуется наличием непровара.

Плотность Zr-содержащих стекол находится в пределах 4,75–4,91 г/см³. Показатели преломления возросли до 2,04–2,06. Значение температурного интервала стекла с 2,5% оксида циркония возросло на несколько градусов по сравнению со стеклом с 17,5% оксида титана.

На рисунках 60 и 61 представлены зависимости показателя преломления и температурного интервала титан- и цирконий-содержащих стекол в зависимости от количества, присутствующего в составе V_2O_3 .

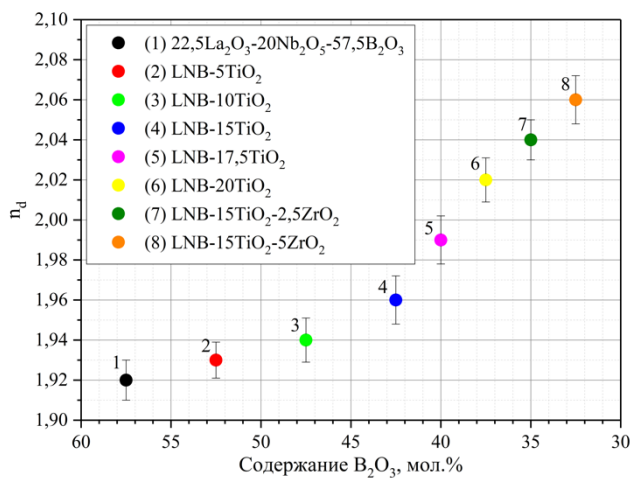


Рисунок 60 – Зависимость показателя преломления титан- и цирконий-содержащих стекол LNB от содержания V_2O_3

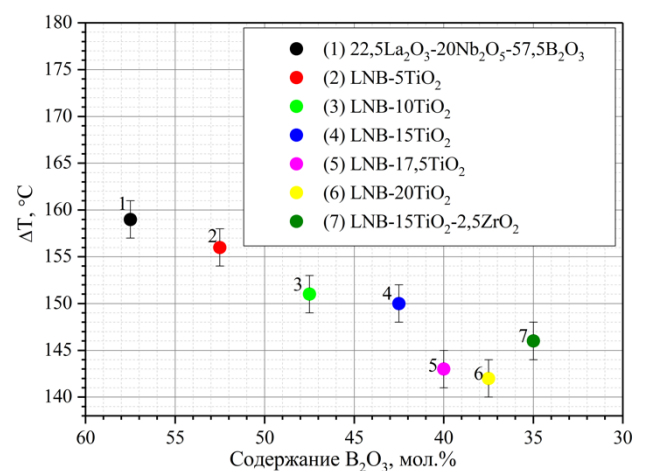


Рисунок 61 – Зависимость температурного интервала титан- и цирконий-содержащих стекол LNB от содержания V_2O_3

С целью улучшения технологических свойств разрабатываемых стекол в состав $22,5\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-35\text{B}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2-2,5\text{ZrO}_2$ были введены оксиды

металлов CaO и ZnO (суммарно 5%) с разным соотношением CaO:ZnO. В патентном документе [142] отмечается, что соотношение CaO:ZnO равное 1:3–1:7 является оптимальным и позволяет добиться лучших технологических свойств стекол. В результате синтеза получены образцы стекла с минимальной поверхностной кристаллизацией и характеризующиеся отсутствием непровара. Наблюдается снижение температуры плавления шихты на 150–170 °С.

На рентгенограмме (рисунок 62) присутствуют характерные аморфные гало. Признаков метастабильной ликвации не наблюдается.

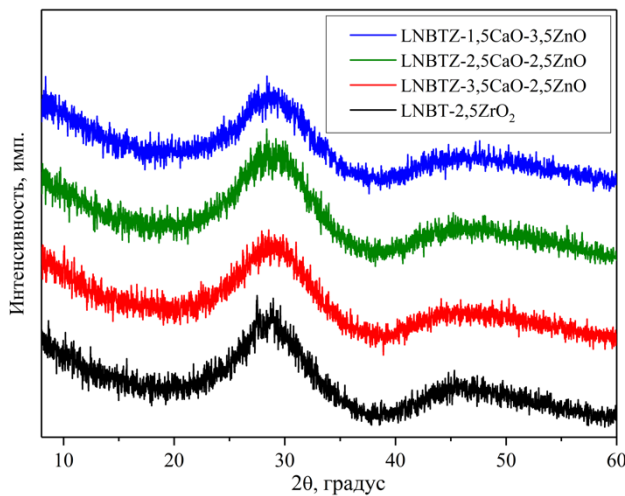


Рисунок 62 – Рентгенограммы стекол LNB-TiO₂-ZrO₂, модифицированных CaO и ZnO

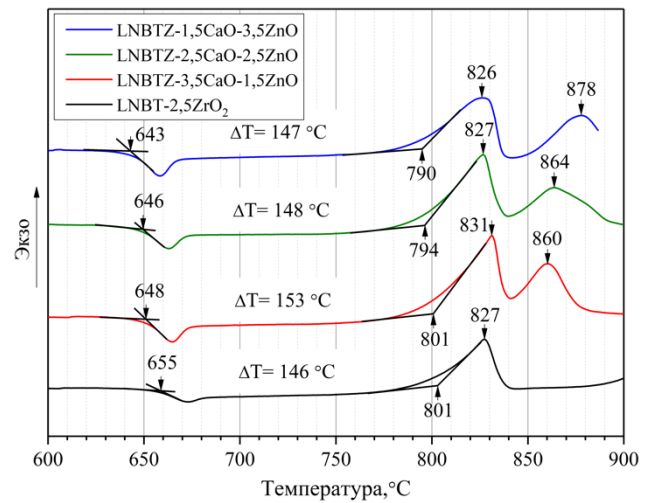


Рисунок 63 – Термограммы стекол LNB-TiO₂-ZrO₂, модифицированных CaO и ZnO

На рисунке 63 представлены термограммы синтезированных стекол. Добавление в состав оксидов кальция и цинка, в общем случае, улучшает технологичность составов, снижается температура варки, температура стеклования и увеличиваются значения температурного интервала ΔT .

Наблюдаемые в стеклах значения температурного интервала, выше более чем на 40 °С в сравнении с составами трехкомпонентной системы LNB. Такое значение ΔT делает возможным получение данных составов стекол в объеме тигля до 100 мл и более.

Также наблюдается снижение значений температуры стеклования T_g по мере увеличения содержания ZnO в составе стекла. Установлено, что соотношение CaO:ZnO равное 3,5:1,5 является оптимальным, т.к. при таком соотношении обнаруживается более существенное увеличение температурного интервала ($T_g = 648$ °C и $\Delta T = 153$ °C). 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 $n_d = 2,02$ – $2,04$ и $\rho = 4,69$ – $4,73$ г/см³.

В таблице 8 представлены составы и некоторые свойства синтезированных многокомпонентных стекол в системе La_2O_3 – Nb_2O_5 – B_2O_3 .

Таблица 8 – Составы и свойства синтезированных многокомпонентных стекол системы LNB

	La_2O_3	Nb_2O_5	B_2O_3	TiO_2	ZrO_2	CaO	ZnO	n_d	ρ , г/см ³
LNBTZ-3,5CaO-1,5ZnO	21,38	19	38	14,25	2,37	3,5	1,5	2,02	4,69
LNBTZ-2,5CaO-2,5ZnO	21,38	19	38	14,25	2,37	2,5	2,5	2,03	4,70
LNBTZ-1,5CaO-3,5ZnO	21,38	19	38	14,25	2,37	1,5	3,5	2,04	4,73

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

3.2.3 Исследование локальной атомной структуры стекол системы

$\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

Локальная атомная структура стекол трех составов трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ (таблица 9) изучалась методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS).

Таблица 9 – Свойства стекол, исследованных методами XAS

Составы стекол	Обозначение	T_g , °C	T_x , °C	ΔT , °C	n_d	ρ , г/см ³
22,5 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}72,5\text{B}_2\text{O}_3$	LNB5	665	835	170	1,71	4,10
22,5 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}57,5\text{B}_2\text{O}_3$	LNB20	644	831	187	1,92	4,34
22,5 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}30\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}47,5\text{B}_2\text{O}_3$	LNB30	634	784	150	1,98	4,52

Спектры поглощения вблизи К-края ниобия (Nb К-XANES) исследуемых стекол (рисунок 64), весьма незначительно изменяются, несмотря на широкую вариацию их состава (от 5 до 30% Nb_2O_5). Это указывает на сходство локальной атомной структуры вокруг атомов ниобия во всех сопоставляемых образцах. В то же время наблюдаемые малые изменения (вставка на рисунке 64б) носят монотонный характер, что указывает на наличие некоторых структурных изменений. Однако модули Фурье-образов EXAFS областей экспериментальных спектров изучаемых образцов (рисунок 64б) не демонстрируют такого же однозначного монотонного изменения. Для их структурной интерпретации было выполнено моделирование Nb К-XANES спектров и Фурье-анализ Nb К-EXAFS спектров для образцов LNB5–30.

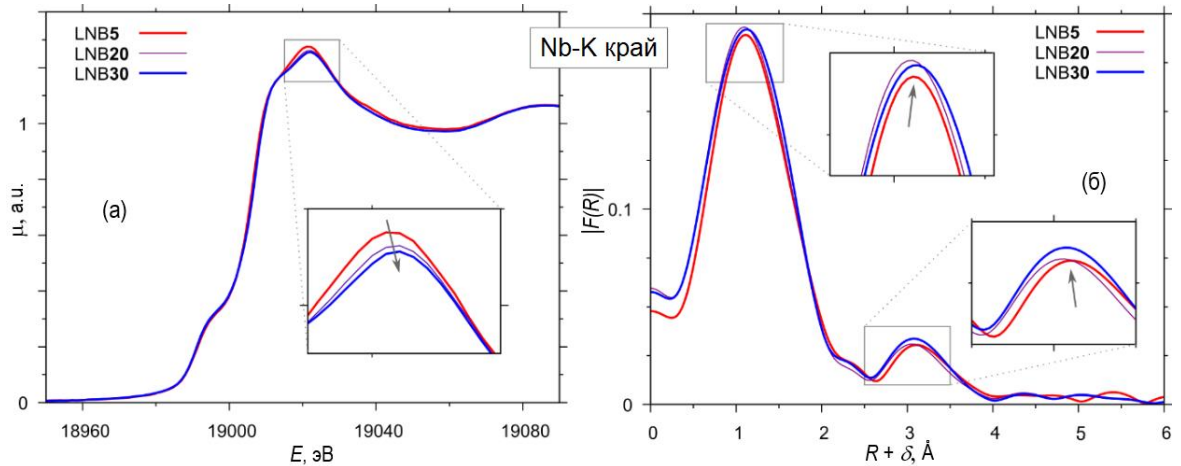


Рисунок 64 – Экспериментальные Nb K-XANES (а) и модуль Фурье-преобразованных осцилляций в экспериментальных Nb K-EXAFS (б) для образцов LNB5–30

В качестве исходного приближения для изучения локальной атомной структуры вблизи Nb в стеклах использовалась структура кристаллических оксидов в соответствии с так называемым принципом кристаллохимического подобия. В большинстве кристаллических соединений атомы ниобия преимущественно координированы шестью атомами кислорода, хотя и встречаются 4-х координированные атомы. Существует ряд кристаллических модификаций оксида ниобия Nb_2O_5 (Н-, Т-, В-, М- и др. [143]), которые отличаются укладкой октаэдров NbO_6 , связанных по вершинам или по ребрам. Для анализа структуры ближнего порядка вокруг атомов ниобия в экспериментальных стеклах в качестве начального приближения была выбрана тетрагональная модификация оксида ниобия $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ (группа симметрии $I4/mmm$), в которой имеется достаточное разнообразие деформированных октаэдров, сочетающееся со сравнительно небольшим размером периодической ячейки. Рисунок 65 демонстрирует локальную атомную структуру фрагмента кристалла и укладку октаэдров NbO_6 в $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$. Октаэдры могут быть весьма сильно искажены, что проявляется в вариации расстояний Nb–O от $\sim 1,65$ до $\sim 2,45$ Å. Для октаэдров, соединенных по вершинам, характерное расстояние Nb–Nb составляет $\sim 3,7$ Å, а для соединенных по ребрам оно значительно меньше и оказывается $\sim 3,3$ Å. При

исследовании ниобийсиликатных стекол [144] методом EXAFS спектроскопии сообщалось о расстояниях Nb–Nb порядка 3,1 Å, однако, возможно, что вклад в спектр EXAFS, связанный с такими расстояниями, может быть обусловлен вкладами процессов многократных рассеяний фотоэлектрона по атомам кислорода ближайшей координационной сферы.

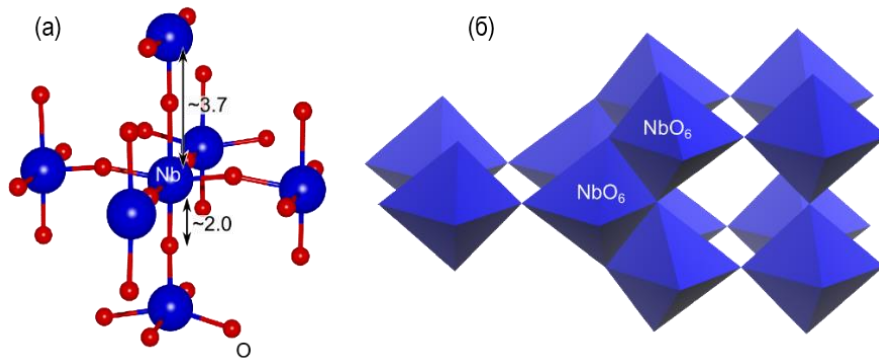


Рисунок 65 – Фрагмент атомной структуры кристаллического оксида $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$: (а) локальная атомная структура в области 5 Å вокруг одного из атомов ниобия и (б) фрагмент кристалла, демонстрирующий связность октаэдров NbO_6

Наиболее правдоподобные модели локальной атомной структуры вокруг поглощающего атома могут быть определены по форме спектров XANES. Из-за аморфной природы стекол ожидается четкое определение только ближайшей координационной оболочки атома, а последующие координационные оболочки оказываются «размазаны». Это может привести к неоднозначности выбора подходящих начальных приближений для атомного окружения атома за его первой оболочкой. Сначала были рассчитаны спектры Nb K-XANES для одного из октаэдров NbO_6 , полученного из структуры $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Расстояния Nb–O в этом октаэдре варьировались от 1,90 до 2,15 Å. Полученный спектр хорошо согласуется с экспериментальными спектрами Nb K-XANES для образцов стекол: воспроизводятся форма и энергетическое положение основных особенностей (рисунок 6б).

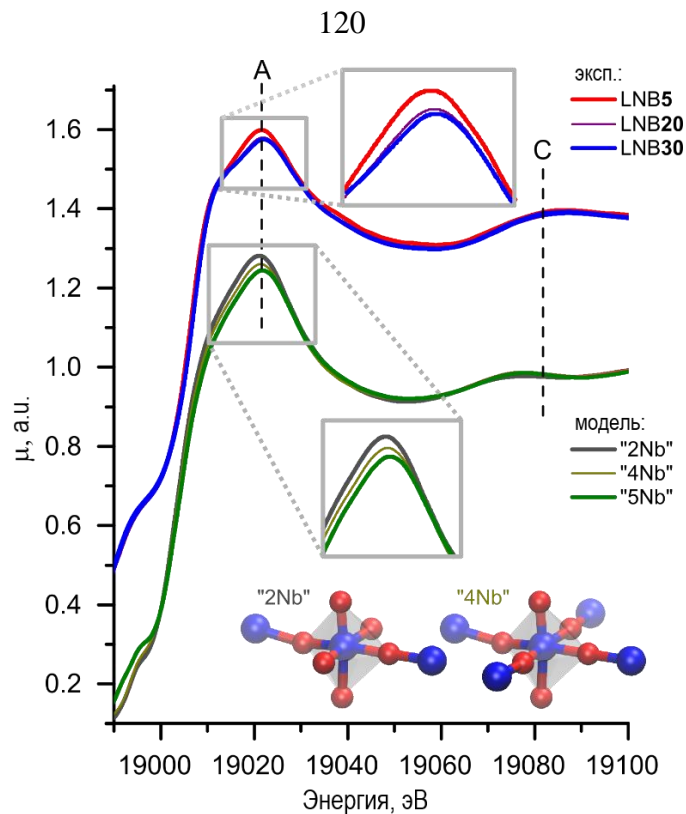


Рисунок 66 – Сравнение изменений экспериментальных спектров Nb K-XANES стекол LNB при увеличении доли Nb_2O_5 с изменениями теоретических спектров, рассчитанных для моделей локальной структуры поглощающего атома ниобия, окруженного шестью ближайшими атомами кислорода с разным количеством вторых соседних атомов: 2 атома Nb – модель «2Nb», 4 атома Nb – модель «4Nb», 5 атомов Nb – модель «5Nb»

Это подтверждает наличие характерной кислородной оболочки Nb во всех образцах стекол LNB. Однако описание слабого монотонного уменьшения интенсивности основного пика A в экспериментальных спектрах Nb K-XANES с увеличением содержания ниобия в образцах (рисунок 66) потребовало более сложной модели, в частности, учета второй координационной сферы вокруг атомов Nb. Рассмотрены структурные модели шести ближайших атомов кислорода и двух атомов Nb в качестве вторых соседей, обозначенных на рисунке 66 как «2Nb», тех же первых соседей кислорода, но с 4 и 5 атомами ниобия в качестве вторых соседей, обозначенных как модели «4Nb» и «5Nb» соответственно. На рисунке 66 видно, что рассчитанная интенсивность основного пика A в Nb K-XANES уменьшается с увеличением числа атомов Nb – вторых соседей поглощающего атома Nb, в то

время как в остальных областях спектров изменений нет. Полученное сходство изменений, наблюдаемых в экспериментальном и теоретическом спектрах Nb K-XANES, свидетельствует о том, что с увеличением содержания Nb₂O₅ в образцах увеличивается число атомов Nb во второй координационной сфере Nb.

Для получения более детальной и количественной информации о локальной структуре вблизи Nb в исследуемых LNB-стеклах была проведена обработка экспериментальных спектров Nb K-EXAFS. Обработка экспериментальных спектров Nb K-EXAFS в LNB-стеклах показала, что наилучшее описание фазово-нескорректированного Фурье-преобразования $F(R)$ достигается при учете процессов однократного рассеяния фотоэлектронов на атомах кислорода – первых соседях и атомах ниобия – вторых соседях поглощающих Nb, в том числе процессы многократного рассеяния на примерно линейных атомных связях O_(1-я оболочка)–Nb_(поглотитель)–O_(1-я оболочка), в которых происходит так называемый процесс фокусировки поглощающим атомом Nb (рисунок 67).

Такой процесс особенно значим, если атомы кислорода первой координационной оболочки поглощающих атомов ниобия расположены точно симметрично, на одинаковых расстояниях и с валентным углом O–Nb–O, близким к 180°. Для учета вклада многократного рассеяния был использован один дополнительный переменный параметр x_{MS} , определяющий долю симметрично расположенных ближайших атомов кислорода. Остальные параметры многократного рассеяния были привязаны к значениям структурных параметров первой координационной кислородной оболочки (радиус R_{Nb-O} оболочки и параметр Дебая-Валлера σ^2_{Nb-O}). Вклады других процессов многократного рассеяния были в 4–10 раз слабее рассматриваемого процесса фокусировки. Для вторых Nb-соседей поглощающего ниобия (вторая оболочка, используемая в подгонке) параметры Дебая-Валлера (ДВ) σ^2_{Nb-Nb} для этой ниобиевой оболочки варьировались общепринято для всех образцов, чтобы уменьшить число варьируемых параметров и уменьшить влияние корреляций между ними на результаты подгонки.

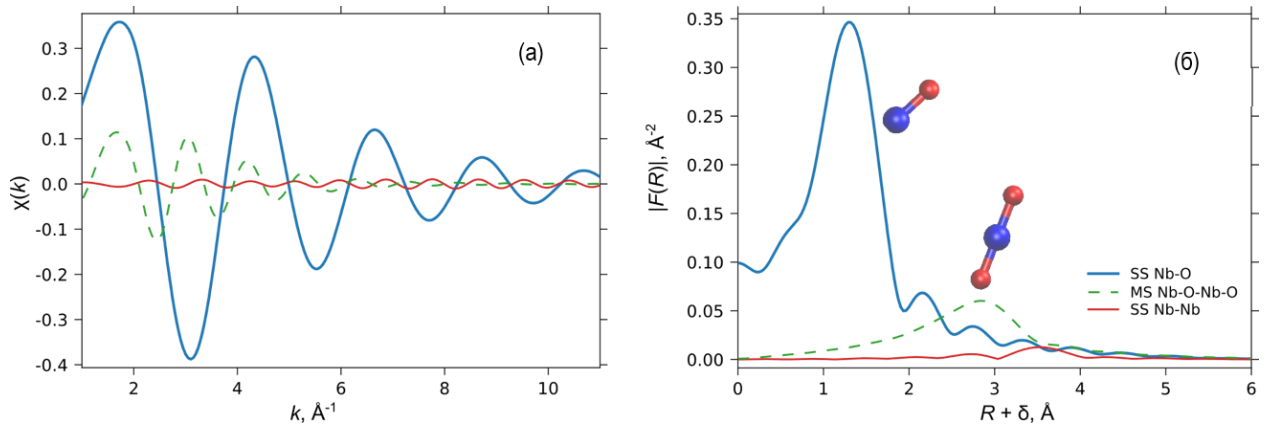


Рисунок 67 – Рассчитанные вклады рассеяния фотоэлектронов в $\chi(k)$ (а) и в величины нескорректированного по фазе преобразования Фурье $|F(R)|$ (б) Nb K-EXAFS: от процессов однократного рассеяния на цепочках атомов Nb–O и Nb–Nb (сплошные синие и красные линии соответственно) и наиболее значимого процесса многократного рассеяния на цепочке атомов $O_{(1\text{-я оболочка})}\text{--Nb}_{(\text{погл. атом})}\text{--O}_{(1\text{-я оболочка})}$ (штриховые зеленые линии)

Разница в значениях одних и тех же структурных параметров, полученных с помощью использованной процедуры подгонки $F(R)$ Nb K-EXAFS в каждом из трех образцов стекол LNB оказалась в пределах погрешности их определения. Поэтому в таблице 10 представлены значения структурных параметров ближайшего окружения Nb, усредненные по трем образцам стекол LNB. Рисунок 68а иллюстрирует хорошее качество теоретического описания экспериментальных функций $|F(R)|$ и $\chi(k)$ для образца LNB20 – соответствующими теоретическими функциями, рассчитанными с использованием полученных значений структурных параметров. Для двух других образцов стекла LNB было получено такое же качество теоретического описания экспериментальных функций, что и ожидалось из-за сходства экспериментальных $F(R)$ (рисунок 64б).

Таблица 10 – Усредненные результаты подгонки Nb K-XAFS для стекол LNB5-30

$N_{\text{Nb-O}}$	$R_{\text{Nb-O}}, \text{Å}$	$\sigma_{\text{Nb-O}}, \text{Å}^2$	$x_{\text{MS}}, \%$	$N_{\text{Nb-Nb}}$	$R_{\text{Nb-Nb}}, \text{Å}$	$\sigma_{\text{Nb-Nb}}, \text{Å}^2$
6	$1,87 \pm 0,01$	$0,011 \pm 0,001$	64 ± 5	$1,2 \pm 0,4$	$3,73 \pm 0,03$	$0,020 \pm 0,010$

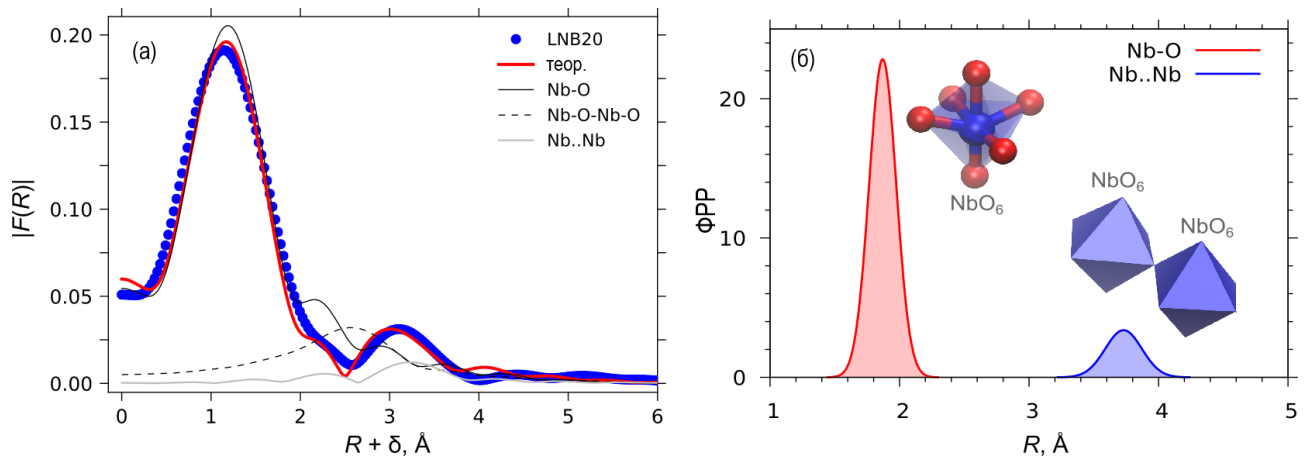


Рисунок 68 – Сравнение экспериментальных (синие точки) и теоретических (сплошная красная линия) $|F(R)|$ функции для Nb K-EXAFS образца LNB20 (а); функция радиального распределения (ФРР), полученная из Nb K-EXAFS, усредненная по всем образцам (б)

Согласно результатам анализа Nb K-EXAFS, атомы ниобия в образцах стекол LNB располагаются в центре кислородных октаэдров, так что около 60% атомов кислорода располагаются на линии с углом O–Nb–O 180° . Среднее расстояние Nb–O оценивается как $1,87 \text{ \AA}$, что согласуется с таковым в кристаллическом оксиде Nb_2O_5 , где расстояния Nb–O имеют широкое распределение от $1,65$ до $2,40 \text{ \AA}$. Значение параметра ДВ для первой кислородной оболочки $0,012 \text{ \AA}^2$ достаточно велико для комнатной температуры и свидетельствует о сильном беспорядке в кислородной координационной сфере поглощающих атомов Nb, что обосновывает сильное распределение расстояний Nb–O в октаэдрах NbO_6 . Такое распределение расстояний Nb–O также может быть источником наблюдаемых небольших расхождений в однооболочечном теоретическом описании первого главного пика $|F(R)|$ (рисунок 67б). Значение параметра ДВ для координационной оболочки ниобия составляет $\sigma^2_{\text{Nb-Nb}} = 0,020 \text{ \AA}^2$, что, как и ожидалось, в $\sim 1,5\text{--}2$ раза больше параметра ДВ для первой координационной сферы [145]. Расчетное среднее расстояние между поглощающим атомом Nb и ближайшими атомами Nb составляет $R_{\text{Nb-Nb}} = 3,73 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с расстоянием $3,7 \text{ \AA}$ между атомами ниобия при соединении октаэдров углами в кристаллическом оксиде ниобия.

Положения атомов бора в локальном окружении атомов Nb не определялись, поскольку вклады рассеяния фотоэлектронов на атомах бора пренебрежимо малы по сравнению с вкладами атомов ниобия второй координационной сферы. Также не были выявлены четырехкоординированные ниобиевые центры.

Отмечается, что достоверное определение наличия более коротких расстояний Nb–Nb $\sim 3,3$ Å, которые могли бы соответствовать октаэдрам Nb, соединенных ребрами, по имеющимся данным EXAFS достаточно затруднительно. Одна из причин заключается в том, что фаза этого члена (или полной длины пробега фотоэлектрона) оказалась близкой фазе рассмотренного выше процесса фокусировки на примерно линейных цепочках атомов $O_{(1\text{-я оболочка})}\text{--Nb}_{(\text{погл. атом})}\text{--}O_{(1\text{-я оболочка})}$. Кроме того, включение такого члена в модель локальной структуры Nb привело к подозрительно короткому расстоянию Nb–Nb $R_{\text{Nb--Nb}} \sim 3,1$ Å. Более того, полученная тенденция изменения числа атомов Nb на таком расстоянии находится в противоречии с изменением доли оксида ниобия в LNB-стеклах.

Сравнение экспериментальных спектров поглощения вблизи L_3 -края лантана, приведенное на рисунке 69, показывает систематические изменения как в околороговой структуре (XANES), так и в модуле Фурье-образа $|F(R)|$ осцилляций EXAFS. Наблюдается рост интенсивности края поглощения (особенность A) и рост интенсивности главного максимума модуля $|F(R)|$ по мере увеличения доли Nb₂O₅ и уменьшения доли В₂O₃. Такие изменения обычно [98] указывают на увеличение степени окисления атомов лантана и увеличение числа ближайших атомов кислорода, соответственно.

Действительно, в отличие от ниобия, для лантана возможна вариация координационного числа в кристаллических модификациях от 6 в С-La₂O₃ (группа симметрии *Ia-3*) до 9 в La(OH)₃ (группа симметрии *P6₃/m*). В боросиликатах и борогерманатах лантана стеклообразующих составов (состава стилвеллитоподобных LaBSiO₅ и LaBGeO₅) атомы лантана имеют более высокие КЧ = 9–11 [146]. В неупорядоченных соединениях и, например, в растворах [147], число атомов кислорода в ближайшем окружении лантана более 9–10. В стеклах это число, как правило, оценивается около 8 или более [95, 148, 149].

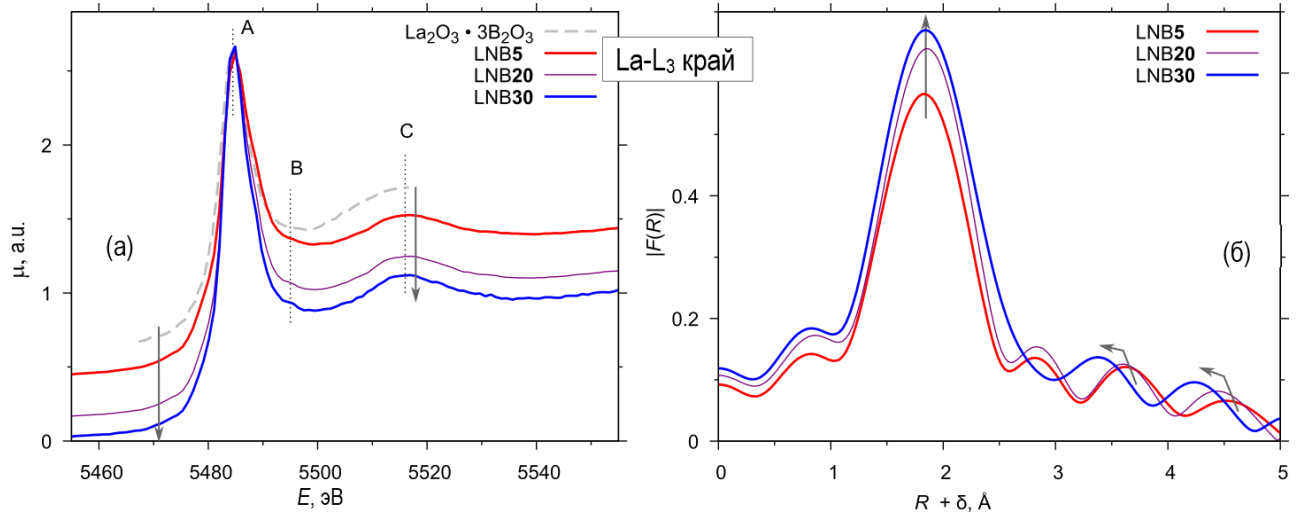


Рисунок 69 – Экспериментальные La L_3 -XANES спектры образцов LNB5-30 и спектр для $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [98] (штриховая линия) (а); Экспериментальные $|F(R)|$ La L_3 -EXAFS для образцов LNB5-30 (б)

Сходство La L_3 -XANES спектров исследуемых образцов и бората лантана [98] (рисунок 69а) указывает на близость локальной атомной структуры лантана в этих соединениях. Поэтому в качестве начального приближения для моделирования La L_3 -XANES спектров использовался фрагмент структуры $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (рисунок 70), который легко кристаллизуется из лантанборатного стекла. Расчеты показали, что для описания основных особенностей спектра (особенностей А и С), достаточно учесть лишь ближайшее окружение атома лантана, содержащее 10 атомов кислорода (модель LaO_{10}).

Основные экспериментальные особенности также воспроизводятся и теоретическими спектрами, полученными для моделей LaO_9 и LaO_8 , которые отличаются от модели LaO_{10} удалением наиболее далеких от лантана атомов кислорода (рисунок 71). Более того, изменение интенсивности главного максимума экспериментальных спектров при увеличении доли Nb_2O_5 с 5 до 30% приводит к такому же изменению интенсивности главного максимума, как и в случае увеличения числа атомов кислорода в окружении лантана в моделях с 8 до 10.

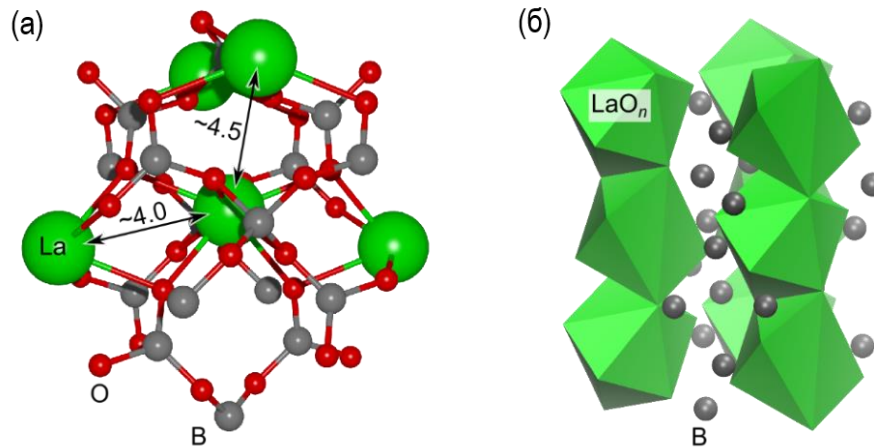


Рисунок 70 – Фрагмент атомной структуры кристаллического оксида $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: (а) локальная атомная структура в окрестности 5 Å вокруг атома лантана и (б) фрагмент кристалла, демонстрирующий связность полиэдров LaO_{10}

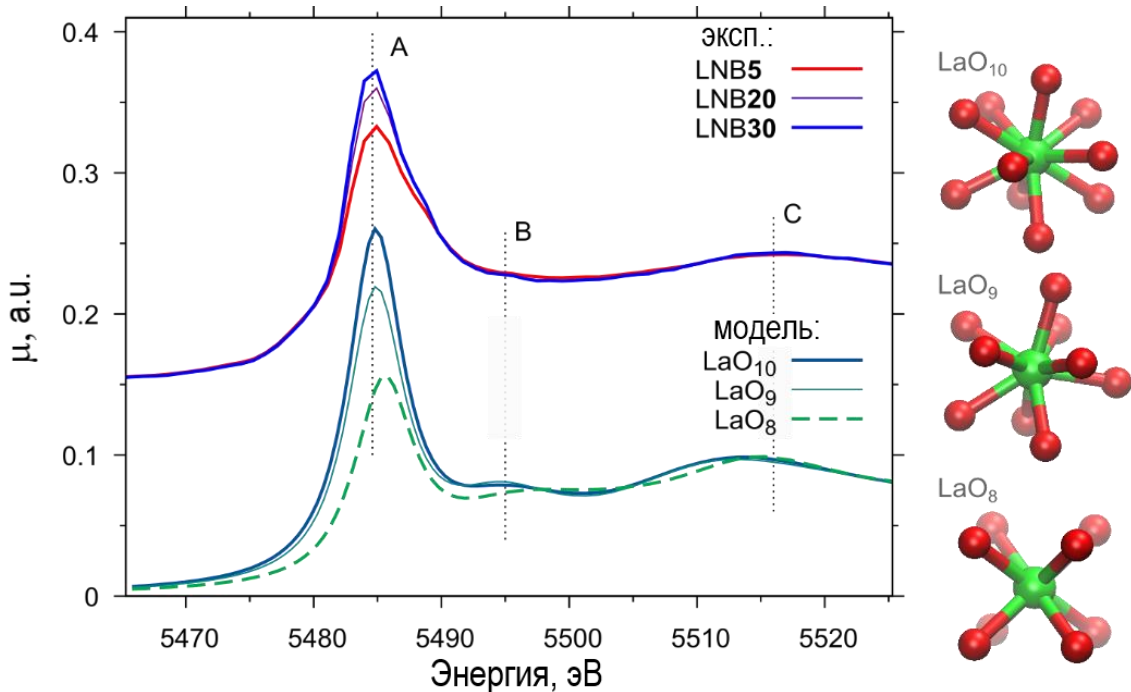


Рисунок 71 – Сравнение экспериментальных La L_3 -XANES спектров для образцов LNB5-30 с рассчитанными спектрами для моделей, построенных на основе локального окружения лантана в структуре $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

Результаты анализа La L_3 -XANES носят во многом качественный характер, поскольку не учтены иные варианты расположения атомов кислорода. Преимуществом La L_3 -EXAFS спектров является возможность получения детальной количественной информации о ближайшем окружении лантана. Но при

анализе La L₃-EXAFS имеется трудность, связанная с наличием в протяженной области спектра вклада от многоэлектронного рассеяния (2p, 4d → 5d, 5d), хорошо известного для f-элементов [147]. Этот вклад не описывается одноэлектронной теорией рассеяния EXAFS, так, что его следует удалить из спектра перед проведением Фурье-анализа. Для этой цели многоэлектронный вклад аппроксимировался лоренцианом шириной 8 эВ, расположенный на энергии 123 эВ за краем поглощения (волновое число фотоэлектрона ~5,7 Å⁻¹) и вычитался из нормализованного спектра каждого образца. Однако, неопределенность в выборе параметров вычитаемого вклада приводит к некоторой нестабильности значений получаемых структурных параметров. По полученным оценкам, на 2–4% понижается точность определения расстояния до ближайших соседей, а точность определения количества ближайших атомов понижается на ~20%. Гораздо более сильное влияние способ вычета многоэлектронного вклада оказывает на параметры более далеких сфер, вклад которых в $F(R)$ является заметным в области $R \sim 3\text{--}4 \text{ \AA}$, несмотря на аморфную структуру стекла. Поэтому ограничивались лишь оценкой типа атомов наиболее значимых координационных сфер, следующих за ближайшим кислородным окружением лантана.

Рисунок 72 демонстрирует качество подгонки экспериментальных $F(R)$ La L₃-EXAFS спектров образцов с использованием модели локального окружения вблизи атомов лантана, содержащих одну координационную сферу атомов кислорода, выбранной в соответствии с результатами анализа околопороговой области спектра. В таблице 11 приведены определенные в результате такой подгонки структурные параметры кислородной координационной сферы. Полученное расстояние между атомами La и O слабо, но систематически увеличивается с увеличением доли оксида ниобия в образцах. Среднее значение является характерным для оксида C-La₂O₃ ($R_{\text{La-O}} \sim 2,44 \text{ \AA}$), но меньшим по сравнению с расстояниями $R_{\text{La-O}} \sim 2,6 \text{ \AA}$ в La₂O₃·3V₂O₃ и LaNb₃O₉. С другой стороны, полученное большое число ближайших соседей $N_{\text{La-O}} \sim 8$ не характерно для оксида C-La₂O₃, в котором $N_{\text{La-O}} = 6$, что указывает на близость структуры к другим модификациям (в LaV₃O₆ $N_{\text{La-O}} = 8$, в LaNb₃O₉ $N_{\text{La-O}} = 9$). Полученное в

результате Фурье-анализа большое значение параметра Дебая-Валлера при комнатной температуре ($\sim 0,02 \text{ \AA}^2$), указывает на сильное разупорядочение полиэдров этих атомов [145], что является вполне оправданным в случае стекла. Для кристаллических веществ значение параметра Дебая-Валлера при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ обычно не превышает $0,01 \text{ \AA}^2$.

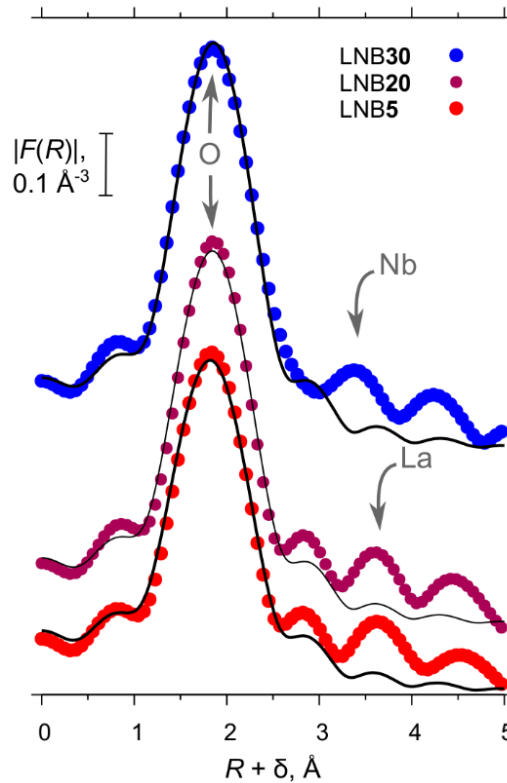


Рисунок 72 – Сравнение экспериментальных (пунктирные кривые) и теоретических (сплошная линия) фазово-нескорректированных $|F(R)|$ функций для La L_3 -EXAFS стекол LNB5-30

Таблица 11 – Результаты подгонки La L_3 -XAFS для стекол LNB

Образец	$N_{\text{La-O}}$	$R_{\text{La-O}}, \text{ \AA}$	$\sigma_{\text{La-O}}^2, \text{ \AA}^2$	Тип атома 2-й коорд. сферы
LNB5	$6,8 \pm 0,7$	$2,43 \pm 0,01$	$0,018 \pm 0,003$	La
LNB20	$7,9 \pm 0,8$	$2,45 \pm 0,01$	$0,019 \pm 0,003$	La
LNB30	10 ± 1	$2,46 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,005$	Nb

Анализ спектров XANES и EXAFS К-края Nb показал поразительную стабильность локальной атомной структуры вблизи атомов Nb: октаэдрическая

координация кислорода сохраняется при сохранении среднего расстояния Nb–O 1,87 Å. В области второй координационной сферы остальные 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. Короткое расстояние Nb–Nb около 3,1 Å, полученное с помощью EXAFS-анализа, которое можно было бы ошибочно рассматривать как показатель связи ребрами, объясняется процессами многократного рассеяния на примерно линейных цепочках атомов $O_{(1\text{-й оболочка})}\text{--Nb}_{(\text{погл. атом})}\text{--}O_{(1\text{-я оболочка})}$.

Локальная атомная структура вблизи атомов La в исследованных LNB-стеклах более чувствительна к доле 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 координационного числа атомов лантана указывает на сходство его локальной структуры по шкале ближнего порядка с локальной структурой кристаллов LaV₃O₆ и LaNb₃O₉, но с более высокой степенью беспорядка, присущей стеклообразному состоянию.

Полученные результаты по локальной атомной структуре стекол LNB откроют путь для более точной разработки новых стекол с высоким показателем преломления, в частности, для разработки современных устройств оптики и фотоники.

3.3 Разработка структурной модели лантаноборатных стекол, модифицированных высокополяризуемыми катионами

Построение структурных моделей стекол, содержащих большое количество нестеклообразующих оксидов, должно опираться на достаточно большое количество экспериментальных данных, полученных различными методами исследования. Сопоставление максимального количества структурной информации с данными о стеклообразующей способности, а также с основными физико-химическими свойствами стекол позволит получить базовые структурные модели. Основываясь на получаемых структурных моделях, станет возможным разработка новых типов стекол, в том числе с высоким показателем преломления, в промышленных масштабах.

3.3.1 Исследование структуры и свойств модельных стекол $\text{La}_2\text{O}_3\text{--M}_n\text{O}_m\text{--B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Nb, Ta, Ti, Zr}$)

В данной работе описаны результаты синтеза и свойства лантаноборатных стекол, модифицированных оксидами металлов (Nb, Ti, Zr, Ta), которые сопоставлены со структурными данными ИК спектроскопии. Эти стекла рассматриваются в качестве перспективной основы для разработки высокопреломляющих стекол с повышенной стеклообразующей способностью.

Варка стекол проводилась в печи с SiC-нагревателями в атмосфере воздуха в платиновых тиглях объемом 50 мл с расчетной массой стекла 50 г. В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты использовали коммерческие реактивы La_2O_3 , H_3BO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 . Максимальная температура варки составляла 1400 °С с досыпками шихты при 1100 °С для стекол с добавками Nb_2O_5 и TiO_2 , и 1520 °С в случае стекол с высоким содержанием ZrO_2 и Ta_2O_5 с досыпками шихты при 1250 °С. Расплав стекла вырабатывался в металлическую форму, а отжиг стекол проводился в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 ч.

В качестве базового выбрано стекло состава 25% La_2O_3 и 75% B_2O_3 (25L75B). Кривая ДСК этого стекла (рисунок 73) и данные РФА свидетельствуют о наличии интенсивного экзопика, связанного с кристаллизацией фазы LaV_3O_6 . Аналогичные

результаты были получены в работах [67, 150], причем в работе [150] сообщается об отсутствии зависимости значений температуры стеклования T_g от состава (для составов $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, где $n = 2, 3, 4$, T_g сохраняла одно и то же значение вблизи 672°C). Обращает на себя внимание, что максимум экзопика на рисунке 73 приходится на 806°C , тогда как в работе [150] он смещался до 938°C . Эта разница объясняется тем, что авторы [150] синтезировали стекла в корундовом тигле, тогда как в настоящем исследовании использовался платиновый сосуд. Растворение алюминия в расплаве стекла может приводить к заметному снижению кристаллизационной способности стекол, что неоднократно отмечалось в литературе и доказано прямым экспериментом для лантаноборогерманатных стекол [151]. Несмотря на снижение параметра ΔT примерно на 100°C (до 109°C) для стекла 25L75В, сваренного в платинном сосуде, отливка массой порядка 50 г по данным РФА сохраняла полностью аморфное состояние. Более того, сопоставление кривой ДСК на рисунке 73 с данными работ [150, 151] позволяет рассчитывать на минимизацию кристаллизационной способности стекол на основе лантаноборатной системы с помощью добавок оксида алюминия, в том числе, и при их допировании высокополяризуемыми катионами.

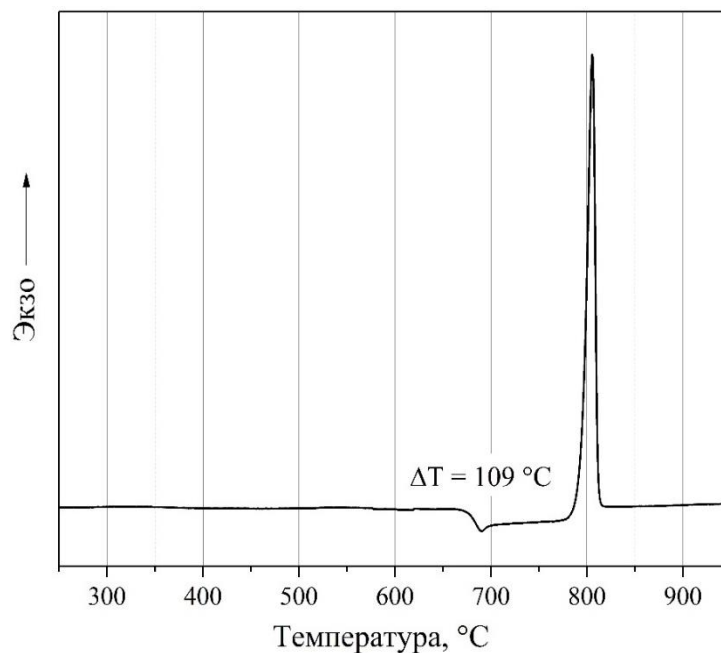


Рисунок 73 – Кривая ДСК стекла состава 25L75В

Влияние природы и количества модифицирующих компонентов на стеклообразующую способность и основные характеристики стекла изучены в четырех системах: $25\text{La}_2\text{O}_3-x\text{M}_n\text{O}_m-(75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$), где $x = 0-25\%$ 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. На рисунке 74 приведены рентгенограммы образцов каждой серии с минимальным и максимальным содержанием оксида модификатора, из которых следует, что в исходных 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 с другими оксидами, рентгеноаморфность стекла удается сохранить при содержании Nb_2O_5 не более 20%, Ta_2O_5 не более 15%, а для ZrO_2 не более 12,5%.

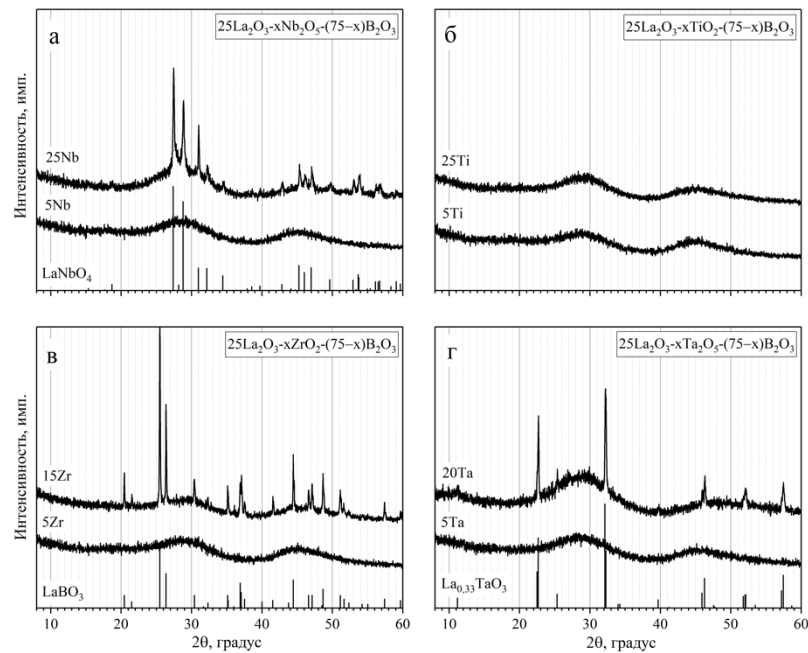


Рисунок 74 – Рентгенограммы лантаноборатных стекол с минимальным и максимальным содержанием оксидов модификаторов

Кривые ДСК стекол, приведенные на рисунке 75, позволяют заключить, 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 и Zr она пренебрежимо мала, при введении Ta₂O₅ до 20% она уменьшается всего на 16 °С, а в случае стекол, содержащих TiO₂, наблюдается рост ΔT на 23 °С, что хорошо согласуется с отсутствием брэгговских отражений на рисунке 74б. Значения $\Delta T \sim 150$ °С для стекол, содержащих «тяжелые» катионы, особенно в случае титана, указывают на возможность синтеза высокопреломляющих стекол в виде отливок, не содержащих следов кристаллизации.

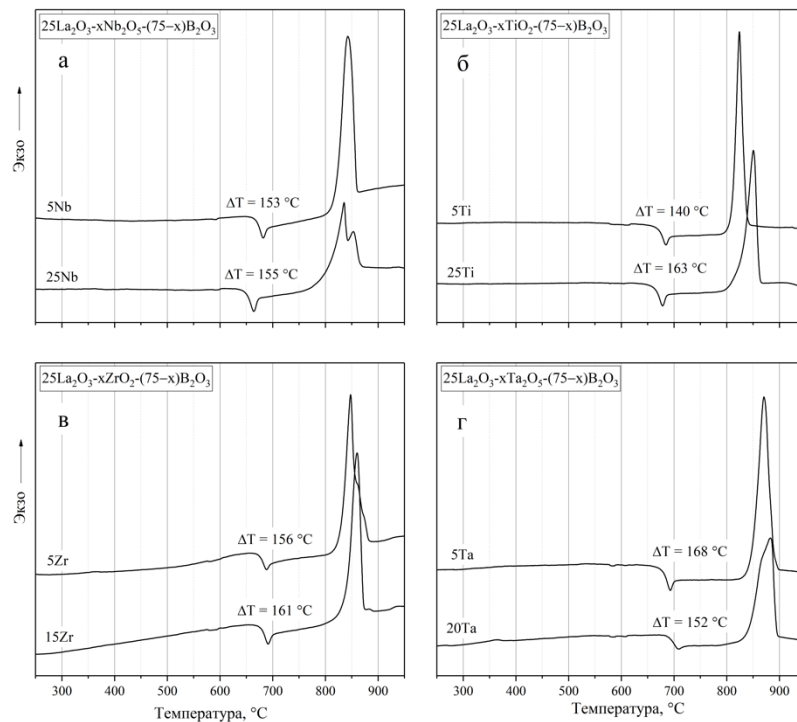


Рисунок 75 – Кривые ДСК лантаноборатных стекол с минимальным и максимальным содержанием оксидов модификаторов

Плотность полученных образцов, как правило, не превышает значения 5 г/см³, что относит данные стекла к категории «легких» стекол. Она возрастает по мере увеличения молярного содержания оксидов модификаторов для стекол с

Nb_2O_5 – от 4,20 до 4,65 г/см³, для стекол с TiO_2 – от 4,13 до 4,42 г/см³, для стекол с ZrO_2 – от 4,18 до 4,39 г/см³ и от 4,45 до 5,48 г/см³ для стекол с Ta_2O_5 . 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 $\nu_d = 25\text{--}53$.

ИК спектры, полученные для стекол каждой серии, демонстрируют три основных полосы (рисунок 76). Первая полоса в области 1400–1350 см⁻¹ относится к ассиметричным валентным колебаниям связей В–О в треугольниках BO_3 , полоса при 1150–780 см⁻¹ характеризует ассиметричные валентные колебания связей В–О в тетраэдрах BO_4 , а третья полоса при 600–760 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями мостиковых связей В–О–В в боратной сетке [151].

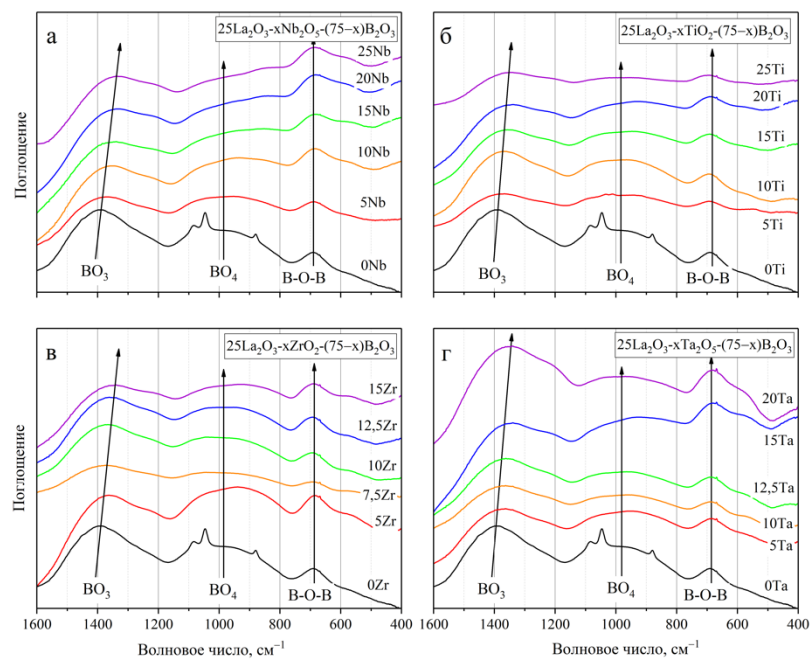


Рисунок 76 – ИК спектры стекол составов $25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_n\text{O}_m\text{--}(75-x)\text{B}_2\text{O}_3$
($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$)

Исходя из динамики изменения полос в ИК спектрах на рисунке 76 можно предположить, что постепенное увеличение содержания «тяжелых» оксидов приводит к перераспределению базовых боратных структурных единиц, а именно к увеличению соотношения $\text{BO}_3\text{:BO}_4$. Подобное перераспределение часто

встречается в боратных стеклах при замещении компонентов, например, в работе [123]. Заметное смещение полосы $1400\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ в область более низких частот для каждой серии стекол говорит об уменьшении степени связности боратной сетки, что происходит вследствие замещения тетраэдрических единиц BO_4 на кислородные полиэдры атомов Nb, Ti, Zr, Ta с образованием немостиковых атомов кислорода [81]. В случае ниобия и титана этими полиэдрами преимущественно являются (основываясь на данных кристаллохимии) октаэдры, тригональные бипирамиды и тетрагональные пирамиды; а в случае циркония и тантала можно ожидать и более высоких значений их координационных чисел по кислороду.

Как обсуждалось ранее, катионы лантана в оксидных кристаллах и стеклах могут иметь координационное число по кислороду от 6 до более 10, причем при введении в стекло дополнительных компонентов или при увеличении содержания La_2O_3 координационное число лантана повышается [70, 98]. Последнее, вероятно, связано с увеличением доли немостиковых атомов кислорода, образующихся в результате разрыва части боратной сетки и образования более плотной сетки из крупных полиэдров металлов. Поэтому можно предположить, что при определенных соотношениях $\text{M}_n\text{O}_m\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}$) в стекле в дополнение к боратной сетке происходит формирование сетки связанных по вершинам полиэдров MO_z (z преимущественно равно 6 или 5) с высокой долей немостиковых атомов кислорода, которые преимущественно аккумулируются вблизи атомов лантана, обеспечивая сохранение способности расплава к стеклообразованию. Таким образом, ионы лантана выступают в качестве компенсаторов избыточного заряда благодаря увеличению собственного координационного числа.

Изложенные данные позволяют заключить, что стекла составов $25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_n\text{O}_m\text{--}(75 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$) являются перспективной основой для разработки оптических стекол с высокими значениями показателя преломления ($n_d > 1,8$). Последующее усложнение их состава в сочетании с уточнением данных как о строении в масштабе ближнего порядка, так и о технологических особенностях их получения позволят расширить номенклатуру существующих высокопреломляющих стекол.

3.3.2 Исследование локальной атомной структуры стекол $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_m\text{-B}_2\text{O}_3$ (M = Nb, Ta, Ti, Zr)

Определение локальной структуры вблизи атомов La выполнялось методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). Преобразование Фурье и подгонка EXAFS-осцилляций выполнялись с использованием программы X-ray Larch. Фурье преобразование выполнялось в интервале k от 3,1 до 6,1 \AA^{-1} . Модель локальной атомной структуры вблизи La состояла из единой координационной оболочки ближайших атомов кислорода. Варьировались следующие структурные параметры: радиус координационной сферы (длина связи La–O), параметр Дебая-Валлера $\sigma^2_{\text{La-O}}$ и координационное число $N_{\text{La-O}}$ атомов кислорода (таблица 12). Последняя величина определяется с точностью до множителя $S_0^2 \sim 0.8$, общего для всех атомов лантана во всех образцах. Наличие этого множителя вызвано присутствием неупругих потерь при эмиссии фотоэлектрона.

Таблица 12 – Структурные параметры лантаноборатных стекол, модифицированных оксидами Nb, Ti, Zr, Ta полученных методом обработки экспериментальных La L_3 EXAFS-спектров

Образец	R-фактор	$S_0^2 \cdot N_{\text{La-O}}$	$R_{\text{La-O}}, \text{\AA}$	$\sigma^2_{\text{La-O}}, \text{\AA}^2$
25L10Nb65B	0,0040	8,4	2,38	0,029
25L25Nb50B	0,0025	8,8	2,37	0,027
25L5Ta70B	0,0034	7,9	2,35	0,026
25L12,5Ta62,5B	0,0034	8,0	2,36	0,025
25L20Ta55B	0,0090	11,1	2,39	0,032
25L5Ti70B	0,0039	7,2	2,36	0,026
25L15Ti60B	0,0044	10,1	2,38	0,027
25L25Ti50B	0,0058	8,7	2,36	0,027
25L7,5Zr67,5B	0,0031	6,5	2,35	0,024
25L15Zr60B	0,0031	6,2	2,34	0,021

Изменение параметров локальной структуры вблизи атомов La для каждой серии стекол оказалось неодинаковым. В стеклах, модифицированных оксидами Nb и Ta, наблюдается повышение координационного числа атомов кислорода с увеличением количества модифицирующего оксида. В случае стекол с ZrO_2 наблюдается обратная зависимость – снижение координационного числа с увеличением ZrO_2 . Для стекол с TiO_2 значения N_{La-O} изменяются немонотонно, проходя через максимальное значение при содержании TiO_2 , равном 15%. Такая зависимость, вероятно, связана с перераспределением структурных единиц TiO_n [16, 152]. 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.

Экспериментально определенные границы стеклообразования и данные, полученные методом EXAFS-спектроскопии, позволили сделать предположение о связи локальной структуры атомов лантана со стеклообразующей способностью. Таким образом, полученные результаты, в первом приближении, способствуют формированию единой структурной модели для изучаемых стекол, которые могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для расширения номенклатуры высокопреломляющих оптических стекол. 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 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.
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 $T_g = 675 \text{ }^\circ\text{C}$. 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-MK1 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% V_2O_5 . 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 $\Delta T = 153–159$ °C.
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 г/см³.
8. Анализ структуры LNB стекол методами ИК спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) показал, что основными структурными единицами в них являются полиэдры VO_3 , VO_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 литературы:

1. Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // *Applied optics*. 2010. Vol. 49. № 16. P. 157–176.
2. Kurkjian C.R., Prindle W.R. Perspectives on the history of glass composition // *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81. № 4. P. 795–813.
3. EC European Commission et al. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // *Official Journal of the European Union*. 2011. Vol. 174. P. 88–110.
4. Hartmann P. Optical lead flint glasses: Key material in optics since centuries and in future // *Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI*. – International Society for Optics and Photonics. 2015. Vol. 9626. P. 96260R.
5. Speit B., Wolff S., Doehring T. Lead-containing space glass, its production and use. US Pat. № 20100323875A1. 23 Dec. 2010.
6. Saeed A., Elbashar Y.H., El Kameesy S.U. Optical spectroscopic analysis of high density lead borosilicate glasses // *Silicon*. 2018. Vol. 10. № 2. P. 185–189.
7. Ali A.M. et al. Optically transparent newly developed glass materials for gamma ray shielding applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 521. P. 119490.
8. El-Mallawany R. The optical properties of tellurite glasses // *Journal of applied physics*. 1992. Vol. 72. № 5. P. 1774–1777.
9. El-Mallawany R., Abdalla M.D., Ahmed I.A. New tellurite glass: optical properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 109. № 2–3. P. 291–296.
10. El-Mallawany R. (ed.). *Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond*. Springer, 2018.
11. Gupta G. et al. Mid-IR transparent $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ glass and its crystallization behavior for photonic applications // *Journal of the American Ceramic Society*. 2018. Vol. 101. № 9. P. 3900–3916.
12. Balueva K.V. et al. Thermophysical characterization of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses for optical applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021. Vol. 553. P. 120465.

13. Rao B.V.J. Properties and Structure of Glasses in the Binary Systems Alkali–TiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. 1964. Vol. 47. № 9. P. 455–463.
14. Hashimoto T. et al. Ti³⁺-Free Titanoborophosphate Glasses as Molding Glasses with High Refractive Indices // Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92. № 6. P. 1250–1255.
15. Varshal B.G. et al. The coordination of titanium in titanium-containing glasses // Akademiia Nauk SSSR, Doklady. 1974. Vol. 216. P. 374–377.
16. Сигаев В. Н. Нейтронодифракционное исследование титаносиликатных стекол: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.07. – Москва, 1974. – 132 с.
17. Inoue K. et al. Structure and Optical Properties of TiO₂ Containing Oxide Glasses // Materials Science and Technology-Association for Iron and Steel Technology. 2006. Vol. 3. P. 583–593.
18. Shelby J.E. Rare earths as major components in oxide glasses // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd. 1994. Vol. 94. P. 1–42.
19. Shelby J.E. Rare earths as modifiers in oxide glasses // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd. 1994. Vol. 94. P. 43–80.
20. Dumbaugh W.H., Lapp J.C. Heavy-metal oxide glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1992. Vol. 75. № 9. P. 2315–2326.
21. Hashimoto T. et al. ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses as molding glasses with high refractive indices and low coloration codes // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. № 7. P. 2061–2066.
22. Thakur S. et al. Synthesis and the study of structural, thermal and optical properties of (100-x)Bi₂O₃–x(BaO–TiO₂) glass system // Optik. 2020. Vol. 223. P. 165646.
23. Ovcharenko N.V., Smirnova T.V. High refractive index and magneto-optical glasses in the systems TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ and TeO₂–WO₃–PbO // Journal of non-crystalline solids. 2001. Vol. 291. № 1–2. P. 121–126.
24. Dorofeev V.V. et al. High-purity TeO₂–WO₃–(La₂O₃, Bi₂O₃) glasses for fiber-optics // Optical Materials. 2011. Vol. 33. № 12. P. 1911–1915.

25. Iwasaki N. Optical glass, preform and optical element. JP Pat. № 2019064898A. 25 Apr. 2019.
26. Fukumi K., Sakka S. Coordination state of Nb⁵⁺ ions in silicate and gallate glasses as studied by Raman spectroscopy // Journal of materials science. 1988. Vol. 23. № 8. P. 2819–2823.
27. Zhongcai W. et al. Investigation of the network structure of niobium borate glasses // Journal of non-crystalline solids. 1986. Vol. 80. № 1–3. P. 160–166.
28. Kokubo T., Nishimura M., Tashiro M. Glass formation in the systems (K or Cs)₂O–(Nb or Ta)₂O₅–Al₂O₃ // Journal of Non-Crystalline Solids. 1974. Vol. 15. № 2. P. 329–338.
29. Kokubo T., Nishimura M., Tashiro M. Infrared transmission of (R₂O or R'O)–(TiO₂, Nb₂O₅ or Ta₂O₅)–Al₂O₃ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1976. Vol. 22. № 1. P. 125–134.
30. Kokubo T., Inaka Y., Sakka S. Glass formation and optical properties of glasses in the systems (R₂O or R'O)–Ta₂O₅–Ga₂O₃ // Journal of non-crystalline solids. 1986. Vol. 80. № 1–3. P. 518–526.
31. Yoshimoto K. et al. Thermal and optical properties of La₂O₃–Ga₂O₃–(Nb₂O₅ or Ta₂O₅) ternary glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. № 8. P. 3328–3336.
32. Ozturk S. et al. Ta₂O₅-doped zinc-borate glasses: physical, structural, optical, thermal, and radiation shielding properties // Applied Physics A. 2020. Vol. 126. № 11. P. 1–16.
33. Ogino M. Optical glass, preform, and optical element. WO Pat. № 2018066577A1. 12 Apr. 2018.
34. Lara C., Pascual M. J., Duran A. Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO–BaO–SiO₂ (R= Mg, Zn) // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. Vol. 348. P. 149–155.
35. Saeed A., Elbashar Y.H., El Khameesy S.U. A novel barium borate glasses for optical applications // Silicon. 2018. Vol. 10. № 2. P. 569–574.

36. Koudelka L. et al. Structure and properties of barium niobophosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 459. P. 68–74.
37. Hrabovsky J. et al. Glass formation and properties of the $\text{TeO}_2\text{--ZnO--BaO}$ tellurite optical glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. Vol. 582. P. 121445.
38. Левицкий И.А., Дяденко М.В., Папко Л.Ф. Получение оптических стекол на основе системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ // *Стекло и керамика*. 2011. №10. С. 3–6.
39. Calzavara F. et al. Glass forming regions, structure and properties of lanthanum barium germanate and gallate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021. Vol. 571. P. 121064.
40. Yoshimoto K. et al. Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. № 1. P. 1–9.
41. Chakraborty I.N., Day D.E. Effect of R^{3+} ions on the structure and properties of lanthanum borate glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. Vol. 68. № 12. P. 641–645.
42. Skopak T. et al. Properties, structure and crystallization study of germano-gallate glasses in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--BaO--K}_2\text{O}$ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 514. P. 98–107.
43. Murthy M.K., Ip J. Some physical properties of alkali germanate glasses // *Nature*. 1964. Vol. 201. № 4916. P. 285–286.
44. Schuster K. et al. Material and technology trends in fiber optics // *Advanced Optical Technologies*. 2014. Vol. 3. № 4. P. 447–468.
45. Dumbaugh W.H. Infrared transmitting germanate glasses // *Emerging optical materials*. SPIE. 1982. Vol. 297. P. 80–85.
46. Inoue H. et al. Effect of substituting Al_2O_3 and ZrO_2 on thermal and optical properties of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ glass system prepared by containerless processing // *Optical Materials*. 2011. Vol. 33. № 12. P. 1853–1857.
47. Momono K. Optical glass, preform, and optical element. WO Pat. № 2019131123A1. 4 Jul. 2019.

48. Quintas A. et al. ZrO₂ addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 714. P. 47–62.
49. Xu T. et al. Anti-corrosion LaO_{3/2}–GaO_{3/2}–ZrO₂ infrared glasses with high refractive index and low dispersion prepared by aerodynamic levitation // *Optical Materials*. 2021. Vol. 114. P. 110943.
50. Aleksandrov L. et al. Structure of MoO₃–WO₃–La₂O₃–B₂O₃ glasses and crystallization of LaMo_{1-x}W_xBO₆ solid solutions // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. Vol. 429. P. 171–177.
51. Akiba S., Nagashima T., Sawamura S. Optical glass. WO Pat. № 2017090645A1. 1 Jun. 2017.
52. Milanova M. et al. Local structure, connectivity and physical properties of glasses in the B₂O₃–Bi₂O₃–La₂O₃–WO₃ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 516. P. 35–44.
53. Yoshimoto K. et al. Transparent and high refractive index La₂O₃–WO₃ glass prepared using containerless processing // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. № 11. P. 3501–3504.
54. Царевский Е. Н. Свойства и разработка новых оптических стекол / под ред. Е. Н. Царевского. Л.: Машиностроение. 1977. 216 с.
55. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла // Пер. с англ. М: Мир. 2006. 288 с.
56. Hirota S., Izumitani T. Influence of oscillator strength on the refractive index of optical glasses // *Yogyo Kyokai Shi*. 1976. Vol. 84. P. 435–435.
57. Hirota S., Izumitani T. Effect of cations on the inherent absorption wavelength and the oscillator strength of ultraviolet absorptions in borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1978. Vol. 29. № 1. P. 109–117.
58. Fujino S., Takebe H., Morinaga K. Measurements of refractive indexes and factors affecting dispersion in oxide glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. № 5. P. 1179–1184.

59. Демкина Л.И. Физико-химические основы производства оптического стекла. Л.: Химия. 1976. 456 с.
60. Hartmann P. Optical glass. Bellingham, USA: SPIE. 2014. 164 p.
61. Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49. № 16. P. 157–176.
62. Hartmann P. Optical glass: past and future of a key enabling material // Advanced Optical Technologies. 2012. Vol. 1. P. 5–10.
63. Гомельский М.С. Тонкий отжиг оптического стекла. Л.: Машиностроение. 1969. 151 с.
64. Weber J. K. et al. Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria-alumina compositions // Nature. 1998. Vol. 393. № 6687. P. 769–771.
65. Masuno A. High Refractive Index Glasses Prepared by Containerless Processing // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2014. Vol. 61. № 1. P. 11–17.
66. Masuno A. Functionalities in unconventional oxide glasses prepared using a levitation technique // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2022. Vol. 130. № 8. P. 563–574.
67. Chakraborty I.N., Shelby J.E., Condrate R.A. Properties and structure of lanthanum borate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1984. Vol. 67, № 12. P. 782–785.
68. Levin E.M., Robbins C.R., Waring J.L. Immiscibility and the system lanthanum oxide–boric oxide // Journal of the American Ceramic Society. 1961. Vol. 44. № 2. P. 87–91.
69. Masuno A. et al. High refractive index La-rich lanthanum borate glasses composed of isolated BO_3 units // Dalton Transactions. 2019. Vol. 48. № 29. P. 10804–10811.
70. Aronne A., Esposito S., Pernice P. FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses // Materials chemistry and physics. 1997. Vol. 51. № 2. P. 163–168.

71. Iftexhar S., Grins J., Edén M. Composition–property relationships of the La_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 glass system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. № 20–22. P. 1043–1048.
72. Iftexhar S. et al. Glass formation and structure-property-composition relations of the RE_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 (RE = La, Y, Lu, Sc) systems // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. № 8. P. 2429–2435.
73. Karras C. et al. Nonlinear refractive index study on SiO_2 – Al_2O_3 – La_2O_3 glasses // *Optical Materials Express*. 2014. Vol. 4. № 10. P. 2066–2077.
74. Hwa L.G., Lay H.Y., Szu S.P. Elastic properties of lanthanum gallogermanate glasses // *Journal of materials science*. 1999. Vol. 34. № 24. P. 5999–6002.
75. Галант В.Е., Носырева Е.Б. Высокопреломляющие стекла для кинофотооптики // *Стекло и керамика*. 1991. № 11. С. 10–12.
76. Chung J. et al. Effect of fluorine on the optical properties of BaF_2 – BaO – La_2O_3 – B_2O_3 glasses prepared by containerless processing // *International Journal of Applied Glass Science*. 2019. Vol. 10. № 2. P. 181–189.
77. Chung J. et al. Novel gallate-based oxide and oxyfluoride glasses with wide transparency, high refractive indices, and low dispersions // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103. № 1. P. 167–175.
78. Chung J. et al. Optical properties of novel oxyfluoride glasses on the systems of LaF_3 – $\text{LaO}_{3/2}$ – $\text{NbO}_{5/2}$ and LaF_3 – $\text{LaO}_{3/2}$ – $\text{NbO}_{5/2}$ – $\text{AlO}_{3/2}$ // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104. № 8. P. 3963–3972.
79. Masuno A., Inoue H. High refractive index of $0.30\text{La}_2\text{O}_3$ – $0.70\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass prepared by containerless processing // *Applied physics express*. 2010. Vol. 3. № 10. P. 102601.
80. Masuno A. et al. Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses // *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25. № 15. P. 3056–3061.
81. Frago W.D., de Mello Donegá C., Longo R.L. A structural model of La_2O_3 – Nb_2O_5 – B_2O_3 glasses based upon infrared and luminescence spectroscopy and quantum chemical calculations // *Journal of non-crystalline solids*. 2005. Vol. 351. № 37–9. P. 3121–3126.

82. Yoshimoto K. et al. Thermal stability, optical transmittance, and refractive index dispersion of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. № 2. P. 402–407.
83. Xiang H. et al. Preparation of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glass by aerodynamic levitation technique and effects of Bi_2O_3 substitution on its thermal and optical properties // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. № 3. P. 4985–4988.
84. Yoshimoto K. et al. Transparent and high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ glass prepared using containerless processing // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. № 11. P. 3501–3504.
85. Mao Z. et al. Study on optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses prepared by containerless processing // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. P. S51–S56.
86. Mao Z. et al. Optical properties, thermal stability, and forming region of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2018. Vol. 101. № 4. P. 1500–1507.
87. Ma X., Peng Z., Li J. Effect of Ta_2O_5 substituting on thermal and optical properties of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass system prepared by aerodynamic levitation method // *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. № 3. P. 770–773.
88. Yoshimoto K. et al. Thermal and optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-(Nb}_2\text{O}_5 \text{ or Ta}_2\text{O}_5)$ ternary glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2018. Vol. 101. № 8. P. 3328–3336.
89. Lu P., Zhang Y., Li J. Thermal and structural analysis of $40\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}50 - x)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{BaO}$ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 522. P. 119558.
90. Yang J., Li J., Lu P. Understanding the structure, thermal, and optical properties in Al_2O_3 -incorporated $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104. № 6. P. 2539–2551.
91. Zhang J. et al. Thermal and optical properties of $(25 - x)\text{LaO}_{3/2}\text{-}25\text{TiO}_2\text{-}25\text{NbO}_{5/2}\text{-}25\text{WO}_3\text{-}x\text{ZrO}_2$ glasses with high refractive indices prepared by aerodynamic levitation method // *Optical Materials*. 2022. Vol. 125. P. 111811.

92. Zhang X. et al. High refractive index of Eu^{3+} doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ oxide glasses with low wavelength dispersion // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. Vol. 581. P. 121228.
93. Zhang J. et al. Preparation and properties of a high-entropy amorphous oxide with high refractive index by containerless solidification // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. № 12. P. 16492–16498.
94. Zhang X. et al. Optical properties and irradiation resistance of novel high-entropy oxide glasses $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ (M= B/Ga/In) // *Journal of Rare Earths*. 2022. In Press.
95. Iordanova R. et al. Structural study of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. Vol. 543. P. 120132.
96. Gaddam A. et al. The structural role of lanthanum oxide in silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 505. P. 18–27.
97. Greaves G. N. EXAFS and the structure of glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985. Vol. 71. № 1–3. P. 203–217.
98. Kajinami A., Nakamura M., Deki S. Composition dependence of local structure in lanthanoborate glasses // *Journal of alloys and compounds*. 2006. Vol. 408. P. 1238–1241.
99. Cicconi M.R. et al. XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 2013. Vol. 362. P. 162–168.
100. Yoshimoto K. et al. Principal Vibration Modes of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2020. Vol. 124. № 24. P. 5056–5066.
101. Савицкий А.М., Сокольский М.Н. Оптические системы объективов для малых космических аппаратов // *Оптический журнал*. 2009. Т. 76. № 10. С. 83–88.
102. Bach H., Neuroth N. *The Properties of Optical Glass*. Springer Science & Business Media. New York. 1998. 414 p.
103. Левицкий И.А., Дяденко М.В. Стекла для волоконной оптики (обзор) // *Стекло и керамика*. 2008. № 9. С. 19–25.

104. Wolff S., Woelfel U., Siepe U. Optical glasses and their uses. US Pat. № 6753278B2. 22 Jun. 2004.
105. Горащенко Н.Г., Петрова О.Б., Степанова И.В. Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие. под ред. Н.А. Заходякиной. 2012. 94 с.
106. Альтах О.Л., Гулюкин М.Н., Орлова В.Ю. Термический и термогравиметрический анализ стекла и стеклокристаллических материалов. Учеб. пос. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 1996. 44 с.
107. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Стройиздат. 1970. 512 с.
108. ОСТ 3-6403-88. Стекло оптическое. Политермический метод определения кристаллизации стекла и этапов плавления шихты. Введ. 01.01.1989. М.: Изд-во стандартов. 1989. 22 с.
109. Игнатъев А.И. Шаламайко Е.Е. Шматюк Л.К. Кристаллизационная способность оптических стекол и их расплавов // Стекло и керамика. 1995. № 4. С. 8–10.
110. Егоров Н.Б., Шагалов В.В. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: Учебно-методические указания по курсу «Физико-химические методы анализа». Томск: Изд-во ТПУ. 2008. 22 с.
111. Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Зондовая нанолaborатория «ИНТЕГРА Спектра». Спектроскопия комбинационного рассеяния. Учебно-методическое пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015. 32 с.
112. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. Vol. 603. № 1–2. P. 95–98.
113. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of synchrotron radiation. 2005. Vol. 12. № 4. P. 537–541.

114. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Physical Review B*. 2001. Vol. 63. № 12. P. 125120.
115. Guda S.A. et al. Optimized finite difference method for the full-potential XANES simulations: Application to molecular adsorption geometries in MOFs and metal–ligand intersystem crossing transients // *Journal of chemical theory and computation*. 2015. Vol. 11. № 9. P. 4512–4521.
116. Curl C. L. et al. Quantitative phase microscopy: a new tool for measurement of cell culture growth and confluency in situ // *Pflügers Archiv*. 2004. Vol. 448. № 4. P. 462–468.
117. Zhou W. Method for exploring glass-forming regions in new systems // *Journal of non-crystalline solids*. 1996. Vol. 201. № 3. P. 256–261.
118. Porai-Koshits E.A. Phase-Separation Phenomena in Glasses // *The Structure of Glass*. Vol. 8. 1973. Consultants Bureau.
119. Sanghi S. et al. Influence of Nb₂O₅ on the structure, optical and electrical properties of alkaline borate glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 120. № 2–3. P. 381–386.
120. Gautam C., Yadav A.K., Singh A.K. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives // *International Scholarly Research Notices*. 2012. Vol. 2012.
121. Xu X.D. et al. Effect of structure on refractive index for SiO₂–B₂O₃–Ta₂O₅–ZrO₂–Na₂O system glass // *Key Engineering Materials*. – Trans Tech Publications Ltd. 2017. Vol. 727. P. 265–271.
122. Zhang X.H., Yue Y.L., Wu H.T. Effects of Compositional Variation on the Structure and Properties of Aluminoborosilicate Glasses // *Key Engineering Materials*. – Trans Tech Publications Ltd. 2013. Vol. 538. P. 238–241.
123. Осипов А.А. и др. Координационное состояние алюминия и бора в бариевоалюмоборатных стеклах // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 3. С. 323–333.

124. Terashima K. et al. Structure and nonlinear optical properties of lanthanide borate glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80. № 11. P. 2903–2909.
125. Осипов А.А., Осипова Л.М., Еремяшев В.Е. Структура щелочно-боросиликатных стекол и расплавов по данным спектроскопии КР // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 2. С. 159–170.
126. Fukumi K., Sakka S., Kokubo T. Properties and structure of $\text{Cs}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 1987. Vol. 93. № 1. P. 190–202.
127. Fukumi K., Sakka S. Structure of alkali or alkaline earth niobium gallate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 1989. Vol. 110. № 1. P. 61–68.
128. Samuneva B. et al. Structure and optical properties of niobium silicate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 1991. Vol. 129. № 1–3. P. 54–63.
129. Jewell J.M., Higby P.L., Aggarwal I.D. Properties of $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (R= Y, Al, La, and Gd) Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77. № 3. P. 697–700.
130. Shen Z. et al. Effect of doping La_2O_3 on the structure and properties of the titanium barium silicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 499. P. 17–24.
131. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. Уч. для вузов. М.: Стройиздат. 1983. 432 с.
132. Sprengard R. High-Index Glass Wafers Open a Path to Mass-Marketing AR Glasses // *Information Display*. 2020. Vol. 36. № 3. P. 30–33.
133. Генрих М. С., Игнатьева Л. И. Оптическое стекло. Авторское свидетельство СССР № 172011. 22.06.1965.
134. Fragoso W.D. Espectroscopia e transferência de energia em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. Tese de Doutorado. 2003.
135. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк. 1985. 327 с.

136. Toderaş M., Filip S., Ardelean I. Structural study of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ glass system by FTIR spectroscopy // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2006. Vol. 3. № 8. P. 1121–1123.
137. Shaim A., Et-Tabirou M. Role of titanium in sodium titanophosphate glasses and a model of structural units // *Materials chemistry and physics*. 2003. Vol. 80. № 1. P. 63–67.
138. Raghavaiah B.V., Laxmikanth C., Veeraiah N. Spectroscopic studies of titanium ions in $\text{PbO--Sb}_2\text{O}_3\text{--As}_2\text{O}_3$ glass system // *Optics communications*. 2004. Vol. 235. № 4–6. P. 341–349.
139. Teixeira Z., Alves O.L., Mazali I.O. Structure, thermal behavior, chemical durability, and optical properties of the $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ glass system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. № 1. P. 256–263.
140. Doweidar H. et al. Structural units distribution, phase separation and properties of $\text{PbO--TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 466, P. 37–44.
141. Villegas M.A., Navarro J.M.F. Physical and structural properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ system // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. № 7. P. 2715–2723.
142. Mennemann K. et al. Highly refractive thin glasses. US Pat. № 9701568B2. 11 Jul. 2017.
143. Nico C. et al. Sintered NbO powders for electronic device applications // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 115. № 11. P. 4879–4886.
144. Aronne A. et al. Local order and non-linear optical properties in bulk nanostructured niobosilicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 357. № 3. P. 1218–1222.
145. Poiarkova A.V., Rehr J.J. Multiple-scattering x-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factor calculations // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. № 2. P. 948.
146. Sigaev V.N. et al. Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties // *Materials Science and Engineering: B*. 1995. Vol. 32. № 1–2. P. 17–23.

147. Ohta A. et al. Influence of multi-electron excitation on EXAFS spectroscopy of trivalent rare-earth ions and elucidation of change in hydration number through the series // *American Mineralogist*. 2008. Vol. 93. № 8–9. P. 1384–1392.
148. Pohlenz J. et al. Structural controls of CO₂ on Y, La and Sr incorporation in sodium-rich silicate-carbonate melts by in-situ high PT EXAFS // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 486. P. 1–15.
149. Soares B.P. et al. Effect of neodymium and lanthanum oxides on aluminophosphate vitreous and devitrified states // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6. № 7. P. 075202.
150. Marotta A., Sigaev V.N., Lopatina E.V., Aronne A. Non-isothermal crystallization of lanthanum-borate glasses // *Journal of materials science letters*. 1996. Vol. 15. № 2. P. 145–148.
151. Doweidar H., El-Damrawi G., Al-Zaibani M. Distribution of species in Na₂O–CaO–B₂O₃ glasses as probed by FTIR // *Vibrational Spectroscopy*. 2013. Vol. 68. P. 91–95.
152. Hidaka H. et al. Structural analysis of sodium silicate glasses containing TiO₂ by pulsed neutron scattering // *Journal of materials science*. 1985. Vol. 20. № 7. P. 2497–2502.