

ЗАМЯТИН ОЛЕГ АНДРЕЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СТЕКЛОЛ СИСТЕМ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ И $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, ака-
демик РАН
Михаил Федорович Чурбанов

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, про-
фессор, начальник лаборатории лазерных
стекел НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Ва-
вилова»
Валерий Иванович Арбузов

доктор химических наук, профессор, про-
фессор кафедры аналитической химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Геннадий Михайлович Сергеев

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижего-
родский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита состоится «_____» _____ 2013 г. в _____ часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адре-
су 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государ-
ственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «_____» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Теллуритные стекла являются перспективными материалами для фотонной техники из-за ряда привлекательных функциональных свойств. К ним относятся достаточно широкое окно пропускания электромагнитного излучения [1], хорошая химическая стабильность и механическая прочность стекла [2], высокая нелинейность оптических свойств [3, 4]. Потенциально они пригодны для изготовления усилителей на эффекте Рамана [5-7].

Компонентом, создающим достаточно широкую область стеклообразования, является триоксид молибдена. Он считается одним из потенциальных материалов для создания микробатарей [8], цифровых дисплеев, газовых сенсоров и запоминающих устройств [9]. Теллуритно-молибдатные стекла обладают относительно низкой температурой стеклования, достаточно устойчивы к кристаллизации, что важно для процесса вытяжки волоконных световодов. Весьма перспективным третьим компонентом, модифицирующим термические и оптические свойства теллуритно-молибдатных стекол, является оксид висмута(III).

Особенностью оптических свойств теллуритно-молибдатных стекол является высокий уровень поглощения в видимой и ближней ИК-областях. Он возрастает при увеличении содержания триоксида молибдена в стекле и зависит от температуры и продолжительности плавления исходной шихты при получении стеклообразующего расплава. Возможно несколько причин наблюдаемого явления. Это микронеоднородности в расплаве и в стекле, обусловленные незавершенностью гомогенизации расплава на стадии плавления шихты. Они могут проявляться в виде свилей и фазовых включений макрокомпонентов стекла. Основными причинами их возникновения являются неоптимальные температурные режимы плавления шихты и охлаждения расплава. Традиционный способ получения стекол основан на совместном плавлении смеси бинарных оксидов при температурах от 600 °С [9] до 1000 °С [10] и последующем охлаждении гомогенного стеклообразующего расплава. Во-вторых, это примеси ионов 3d-переходных элементов, обладающих значительным поглощением в видимой и

ближней ИК-областях спектра. Высокие температуры и продолжительное выдерживание стеклообразующего расплава при них способствуют поступлению примесей металлов из стенок тигля. Одновременно из триоксида молибдена вследствие окислительно-восстановительных превращений с частичной потерей кислорода могут образовываться в расплаве атомы молибдена в низших состояниях окисления. Их присутствие в стекле отражается на электрических [8], магнитных [11] и оптических [12] свойствах стекол.

Вышеперечисленные факторы при получении теллуритно-молибдатных стекол могут действовать одновременно. Литературные данные об исследовании их роли в формировании оптических свойств теллуритно-молибдатных свойств отсутствуют. Поэтому актуально исследование химических процессов, протекающих при синтезе стеклообразующего расплава, влияния условий получения теллуритно-молибдатных стекол на их прозрачность в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра.

Цель работы

Целью диссертационной работы было установление факторов, определяющих оптические свойства стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$, и разработка физико-химических основ получения этих стекол с улучшенным пропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

Достижение этой цели требует решения следующих **задач**:

- выяснить причины избыточных оптических потерь в теллуритно-молибдатных стеклах в видимой и ближней ИК-областях спектра;
- исследовать влияние химической природы шихты и условий получения стеклообразующего расплава на положение коротковолновой границы пропускания стекол;
- количественно оценить влияние молибдена(V) на прозрачность стекол в видимой и ближней ИК-областях спектра;
- получить и исследовать свойства теллуритно-молибдатных стекол из прекурсоров, отличающихся по химической форме от традиционно используемых.

Экспериментальная часть работы состояла в получении стекол методами, отличающимися от традиционного по химической и агрегатной (фазовой) форме прекурсоров. Исходную шихту для синтеза стеклообразующего расплава получали химическим осаждением из солянокислых растворов диоксида теллура, гептамолибдата аммония и триоксида дивисмута. Во втором варианте исходная шихта состояла из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута. Были определены условия, обеспечивающие заданный элементный состав шихты, установлен ее фазовый состав и дисперсность, содержание примесей и фазовые превращения шихты при нагревании. Была исследована зависимость положения коротковолнового края поглощения стекол и пропускание полученных стекол в видимом и ближнем ИК-диапазонах от содержания триоксида молибдена. Наблюдаемые зависимости были интерпретированы с позиции возможного примесного поглощения атомами переходных металлов и поглощения, обусловленного атомами молибдена(V).

Научная новизна работы

Впервые были получены следующие результаты:

1. Установлено, что основной вклад в избыточные оптические потери в теллуритно-молибдатных стеклах в видимой и ближней ИК-области спектра вносят атомы молибдена(V). Повышение температуры и продолжительности синтеза приводят к возрастанию в стеклообразующем расплаве молибдена(V).

2. С использованием значения удельного коэффициента поглощения водных растворов молибденовых синей для полос поглощения на 743 и 1048 нм выполнена полуколичественная оценка содержания молибдена(V) в стеклах бинарной систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$, полученных из шихты различного приготовления. Содержание Mo^{+5} составляет ~ 4 ppm для стекол, содержащих 20 %(мол) MoO_3 полученных из шихты, осажденной из раствора, и минимально в стекле, полученном сплавлением кислот и солей.

3. Впервые получены теллуритно-молибдатные стекла из веществ, осажденных аммиаком из солянокислых растворов соединений теллура(IV), мо-

либдена(VI) и висмута(III). Найдена зависимость макросостава осадка от состава исходного раствора и условий осаждения. Исследован примесный состав стекол, полученных из осажденной шихты. Установлено, что снижение содержания молибдена(V) достигается за счет длительного выдерживания шихты или стеклообразующего расплава при повышенной температуре в окислительной атмосфере.

4. Впервые получены теллуритно-молибдатные стекла из шихты, содержащей H_6TeO_6 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Стекла имеют более высокую прозрачность по сравнению с образцами, полученными традиционным способом из бинарных оксидов. Это реализуется за счет окислительных свойств теллура(VI) и продуктов термического разложения пентагидрата нитрата висмута.

Практическое значение выполненной работы

- Разработана методика получения стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ из осадков, образующихся при действии аммиака на растворы диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида висмута(III) в соляной кислоте. Развитый способ позволяет приготовить шихту в виде наноразмерного порошка, что ускоряет окисление молибдена(V) и способствует синтезу легкоплавкого сложного оксида Te_2MoO_7 при термической обработке осадков. Этот сложный оксид открывает возможность проводить плавление шихты при более низкой температуре и снизить загрязняющее действие материала контейнера.

- Разработана методика синтеза стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута. Присутствие в исходной шихте окислительных реагентов способствует сохранению атомов молибдена в высшей степени окисления.

- Найдены условия, обеспечивающие получение теллуритно-молибдатных стекол с улучшенной оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК-областях спектра.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, в планировании и проведении экспериментальных работ, в обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Исследования свойств шихты и стекол проведены совместно с сотрудниками ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН и ННГУ им. Н.И. Лобачевского: рентгенофлуоресцентный анализа проведен к.х.н. А.И. Сучковым; дифференциально-сканирующий и термогравиметрический анализ стекол проведен к.х.н. В.С. Поляковым, аспиранткой К.С. Борисовой, аспирантом А.Д. Плеховичем; примесный состав шихты и стекол определен прямым атомно-эмиссионным методом к.х.н. В.Г. Пименовым; размер и полидисперсность осадков шихты оценен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей к.ф.-м.н. Т.А. Грачевой. Планирование и постановка экспериментов, а так же обсуждение результатов проведено совместно с доцентом кафедры неорганической химии ННГУ к.х.н. А.А. Сибиркиным.

На защиту выносятся:

1. Физико-химические основы получения теллуритно-молибдатных стекол с высоким содержанием триоксида молибдена с улучшенным пропусканием в видимой и ближней ИК-областях спектра.

2. Способ получения стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ из веществ, осажденных действием аммиака на растворы диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида висмута(III) в соляной кислоте.

3. Способ получения теллуритно-молибдатных стекол из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XVIII Международном симпозиуме по неоксидным стеклам (Сант-Мало, Франция, 2012), XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2012), Пятой международной конференции по аморфным и наноструктурированным

халькогенидам (Бухарест, Румыния, 2011); XIII Конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2007); симпозиуме «Новые высокочистые материалы» (г. Нижний Новгород, 2008), а также на региональных конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых академических журналах, тезисы докладов на научных конференциях, оформлен один патент и две статьи направлены в печать.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 163 страницах машинописного текста состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, содержит 62 рисунка и 33 таблицы. Список использованных источников включает 143 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08–03–97046 и № 11–03–01131–а)

Основное содержание работы

Глава 1. Получение, строение, свойства стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

В главе 1 систематизированы литературные сведения о фазовых диаграммах и областях стеклообразования в бинарных системах на основе оксидов теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III). Представлены и обобщены данные о способах приготовления шихты, методах и условиях получения теллуритных стекол.

Рассмотрены основные причины оптических потерь в стеклах, в частности, обобщены сведения, относящиеся к примесному поглощению атомами 3d-переходных металлов в стеклах различных систем. Для теллуритно-молибдатных стекол сведения по оптическим и электрическим свойствам указывают на то, что входящий в состав стекла триоксид молибдена претерпевает частичное восстановление с образованием соединений, содержащих атом молибдена в степени окисления +5 и +4 [12, 13]. Это приводит к получению сте-

кол с более низкой оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК-областях спектра. В литературе отсутствуют данные о влиянии химической и агрегатной формы исходных компонентов шихты и условий получения стеклообразующего расплава на оптическое пропускание теллуритно-молибдатных стекол. С учетом рассмотренных литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Глава 2. Реактивы, оборудование, методы исследования шихты и стекол.

Глава 2 посвящена описанию используемых реактивов, методик синтеза стекол из бинарных оксидов, из осадков, полученных действием аммиака на солянокислые растворы гептамолибдата аммония, оксидов теллура и висмута, из смеси ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута.

Оптические свойства теллуритно-молибдатных стекол и водных растворов молибденовых синей охарактеризованы спектрами поглощения, зарегистрированными на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в диапазоне длин волн 200 – 3300 нм.

Регистрация термических свойств образцов стекол выполнена на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 PC LUXX со скоростью нагрева 10 К/мин в интервале температур 20 – 750 °С.

Идентификация кристаллических фаз в образцах осуществлялась на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu (CuK_α -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ от 10 до 60° .

Содержание микропримесей в образцах найдено прямым атомно-эмиссионным методом с дуговым разрядом на спектрографе СТЭ-1 с регистрацией на фотоэлектронной кассете производства ООО «МОПС», и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-3200DUO INTERTECH Corporation. Макросостав образцов осадков устанавливался из сопоставления относительных интенсивностей соответствующих K_α – линий в

спектрах исследуемых образцов и образцов сравнения на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X с дисперсией по длинам волн.

Размеры частиц и дисперсный состав осадков оценивали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ). Интенсивность рассеянного излучения регистрировали в угловом интервале от 5' до 160'.

Глава 3. Получение теллуридных стекол плавлением шихты, осажденной из водных растворов соединений теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III).

Получение шихты для синтеза стекол основано на способности диоксида теллура, триоксида дивисмута и гептамолибдата аммония растворяться в соляной кислоте и далее выпадать в осадок при действии аммиака. Многокомпонентный мелкодисперсный осадок, полученный при определенном pH, промывали дистиллированной водой и высушивали при 200 °С.

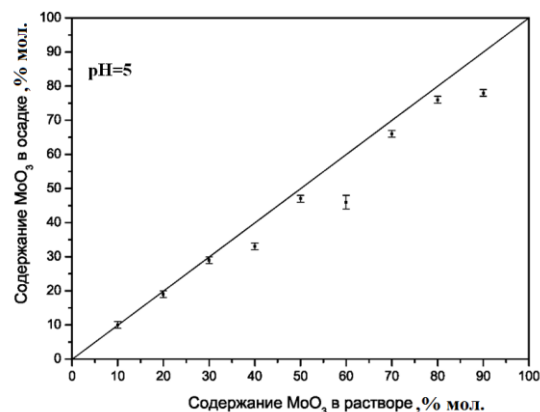
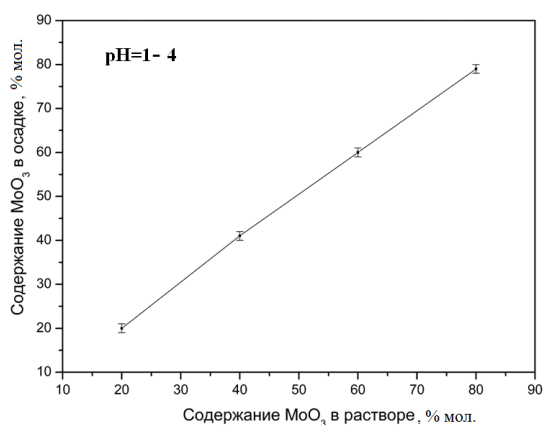


Рисунок 1. Перераспределение макрокомпонентов между осадком и раствором(начало).

Для описания распределения макрокомпонентов между осадком и раствором определяли содержание теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III) в осадках, полученных действием аммиака на солянокислые растворы соединений этих элементов. Перераспределение макрокомпонентов между осадком и раствором в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ характеризуется следующими положениями (**рис. 1**). В кислой среде ($\text{pH} = 1 - 4$) состав осадка в пределах погрешности анализа равен составу исходного раствора в широком интервале концентраций. Поэтому данный интервал pH следует предпочесть, с тем, чтобы обеспечить заданное составом исходного раствора содержание макрокомпонентов в осадке.

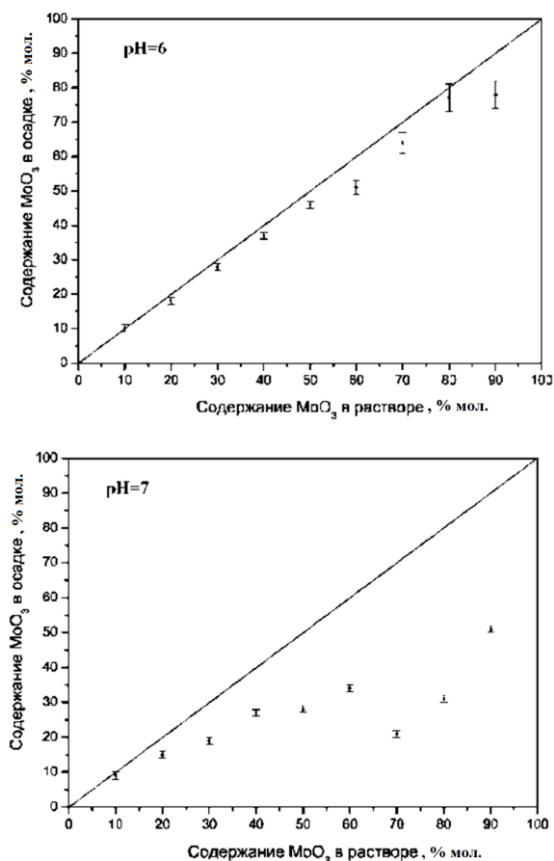


Рисунок 1. Перераспределение макрокомпонентов между осадком и раствором(окончание).

и в осадке оказывается более 96 % содержащихся в исходном растворе теллура и молибдена. Такое положение дел сохраняется вплоть до $\text{pH} = 3.5$. Это означает, что в интервале pH от 2.0 до 3.5 осаждение теллура и молибдена из солянокислого раствора можно считать количественным для синтетических целей. На основании данных о составе осадков и исходных растворов, содержащих соединения теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III), установлено, что в интервале pH от 2 до 4 содержание висмута в осадке оказывается несколько ниже по сравнению с его содержанием в исходном растворе. При pH от 5 до 6 содержание висмута в пределах погрешности анализа равно его содержанию в исходном растворе. При повышении pH до 7 содержание висмута в осадке обнаруживает тенденцию к увеличению по сравнению с исходным раствором. Такое поведение висмута соответствует основному характеру его соединений.

При увеличении pH до 5 – 7 содержание соединений молибдена в осадке снижается по сравнению с его содержанием в исходном растворе. Переход молибдена в раствор связан с образованием растворимых изополисоединений. Сформулированная тенденция перераспределения макрокомпонентов осадка подтверждается результатами фракционного осаждения. При достижении $\text{pH} = 0.5$ в осадке оказывается 57 % способных к осаждению макрокомпонентов. К этому моменту в осадок переходит менее половины исходного количества теллура и свыше 90 % первоначально введенного в раствор молибдена. При достижении $\text{pH} = 2$ в осадок переходит свыше 95 % способных к осаждению макроком-

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для осадков, содержащих теллуристую и молибденовую кислоты установлено, что из растворов с различным соотношением теллура и молибдена при $pH = 4$ независимо от состава исходного раствора в осадках наиболее вероятно образование частиц размерами от 1 – 2 до 20 – 30 нм.

При этом средний размер частиц составляет 8 – 10 нм. В осадках возможно образование более крупных частиц при агрегации мелких.

Методом рентгенофазового анализа исследованы процессы формирования кристаллических фаз в процессе получения теллуритно-молибдатных стекол. Осадки заданных составов подвергнуты продолжительному нагреванию в фарфоровом тигле и выдержке в течение заданного промежутка времени.

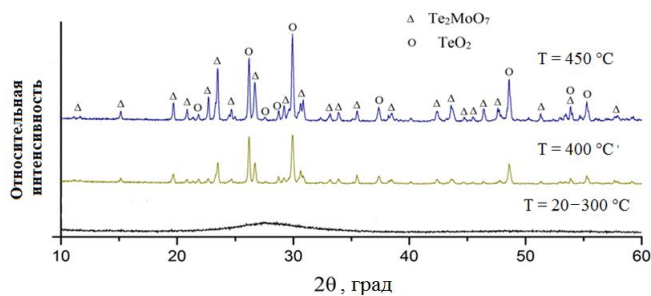


Рисунок 2. Рентгенограммы шихты для получения стекла состава $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ и $(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$

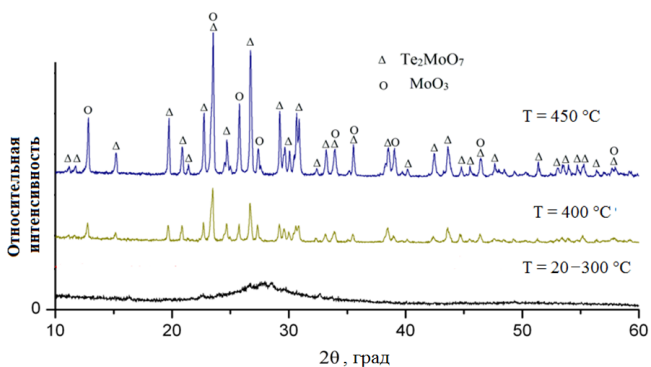


Рисунок 3. Рентгенограммы шихты для получения стекла состава $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$ и $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$

В ходе нагревания в осадках составов $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ и $(TeO_2)_{0.70}(MoO_3)_{0.30}$ формируется фаза сложного оксида Te_2MoO_7 . Избыточный по отношению к ней диоксид теллура выделяется в самостоятельную фазу (рис. 2). В системах $(TeO_2)_{0.60}(MoO_3)_{0.40}$ и $(TeO_2)_{0.50}(MoO_3)_{0.50}$, обогащенных триоксидом молибдена по отношению к сложному оксиду, формирование кристаллических фаз начинается при температуре 400 °C. При этом образуются не идентифицированные кристаллические фазы, которые превращаются в Te_2MoO_7 и MoO_3 на последующих стадиях синтеза (рис. 3).

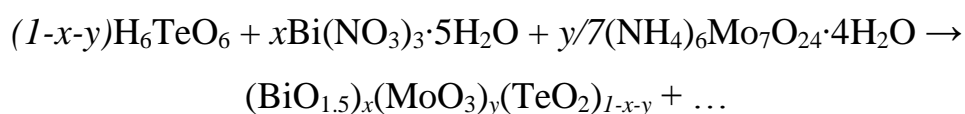
Исследовано образование кристаллических фаз в процессе нагревания осадков для получения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$. В системе $(TeO_2)_{0.42}(MoO_3)_{0.21}(BiO_{1.5})_{0.07}$ при выдерживании в течение 50 часов при

температуре 340 °С формируется кристаллическая фаза сложного оксида Te_2MoO_7 . Для составов $(\text{TeO}_2)_{0.58}(\text{MoO}_3)_{0.29}(\text{BiO}_{1.5})_{0.13}$ и $(\text{TeO}_2)_{0.54}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{BiO}_{1.5})_{0.19}$ длительное выдерживание при температуре 340 °С в течение 200 часов не приводит к формированию кристаллических фаз. Аморфный характер шихты, сохраняющийся при столь длительном выдерживании, способствует снижению температуры ее плавления и превращения висмутсодержащих осадков в стеклообразующий расплав.

Превращение осадка в стеклообразующий расплав проводилось в два этапа. На первом из них шихта нагревалась в фарфоровом тигле на воздухе до температуры 350 – 500 °С и выдерживалась при ней в течение 40 – 50 часов. На втором этапе за счет повышения температуры до 600 – 650 °С происходило гомогенизирующее плавление шихты. Расплав выдерживался при этой температуре в течение 1 часа и выливался в форму для отверждения и последующего отжига. Были получены стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием MoO_3 от 20 до 31 %(мол.) и Bi_2O_3 от 3.6 до 10.5 %(мол.). Стекла были исследованы методом ДСК. Температура стеклования была такой же, что и образцов тех же составов, полученных традиционным путем.

Глава 4. Получение стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ плавлением смеси неорганических кислот и солей.

Получение стекол данным методом основано на способности некоторых соединений теллура, молибдена и висмута при нагревании до температуры 600 – 700 °С разлагаться с образованием бинарных оксидов. В качестве таких соединений были выбраны ортотеллуровая кислота, тетрагидрат гептамолибдата аммония и пентагидрат нитрата висмута. Превращение смеси этих соединений в стеклообразующий расплав отражается формальной схемой:



Состав стекла задается значениями x и y , отражающими, соответственно, содержание висмута и молибдена. Смесь точных навесок ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута (III) помеща-

лась в фарфоровый тигель. Для отделения основных количеств летучих продуктов разложения эту смесь нагревали вначале на воздухе при 200 – 300 °С и после повторного измельчения - в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 1 часа. Полученный расплав выливался в форму для отверждения и отжига стекла.

О превращении смеси ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута при нагревании судили по результатам рентгенофазового анализа.

Для всех изученных составов при 20 °С смесь ортотеллуровой кислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония характеризуется наложением дифрактограмм индивидуальных веществ. При нагревании до 200 °С происходит частичное разложение гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты. По достижении температуры 300 °С во всех исследованных образцах в кристаллическом состоянии находятся только триоксид молибдена.

Результатом дальнейшего нагревания системы до 450 °С является образование смеси кристаллических фаз сложного оксида Te_2MoO_7 и диоксида теллура или триоксида молибдена в зависимости от состава исходной смеси. Для смесей, отвечающих формулам $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ и $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$, продукт превращения содержит смесь сложного оксида и диоксид теллура, а для составов $(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$ и $(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$ в смеси присутствуют триоксид молибдена и фаза сложного оксида Te_2MoO_7 .

При исследовании термического поведения смеси ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и пентагидрата нитрата висмута взаимодействие обнаруживается уже при 20 °С. При температурах до 100 °С во всех исследованных системах представлена кристаллическая теллуровая ортокислота. В интервале температур 200 – 300 °С исходные вещества превращаются в аморфные продукты разложения. При нагревании до 350 °С во всех исследованных системах наблюдается образование кристаллического триоксида молибдена, который вступает в реакцию с другими веществами при повышении температуры. В системах, характеризующихся содержанием теллура и молибдена

в отношении 2:1, при относительно невысоком содержании висмута (до 7 % мол.) образуется сложный оксид Te_2MoO_7 .

Были получены стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием MoO_3 от 15 до 55 % (мол.) и Bi_2O_3 от 3.6 до 13.6 % (мол.). Стекла были исследованы методом ДСК. Температура стеклования была такой же, что и образцов тех же составов, полученных традиционным путем.

Глава 5. Оптические потери в стеклах систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ в видимой и ближней ИК-областях спектра

Исследования оптического поглощения теллуритно-молибдатных стекол, полученных сплавлением смеси бинарных оксидов показывают, что они обладают относительно низкой пропускающей способностью в видимом диапазоне спектра. Визуально это проявляется в их темно-синей или черной окраске. Оптическое пропускание образцов снижается по мере увеличения содержания в стекле триоксида молибдена, при увеличении температуры и продолжительности синтеза (рис. 4). При этом положение коротковолновой границы пропускания образцов смещается в длинноволновую область (табл. 1).

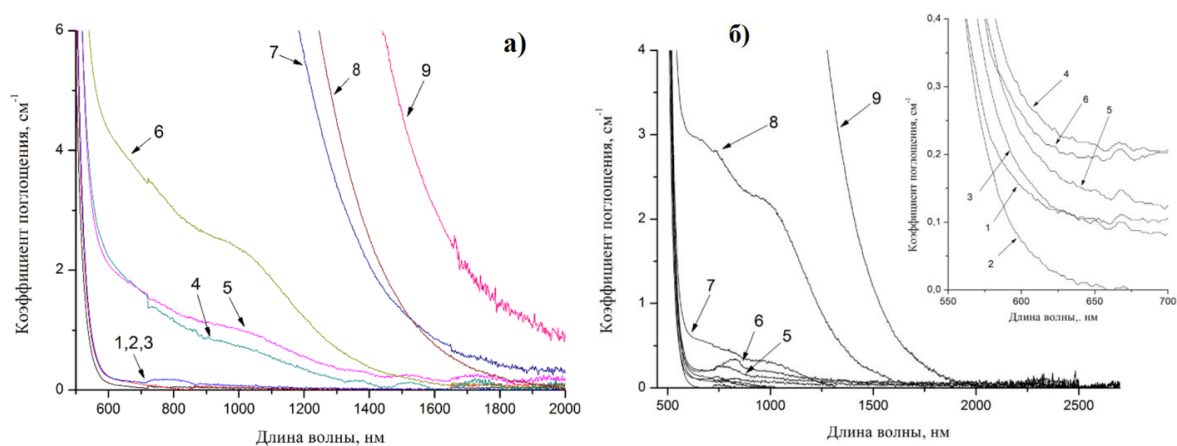


Рисунок 4. Спектры поглощения стекол составов

1- $(\text{TeO}_2)_{0.85}(\text{MoO}_3)_{0.15}$ **2-** $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ **3-** $(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.25}$

4- $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$ **5-** $(\text{TeO}_2)_{0.65}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ **6-** $(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$

7- $(\text{TeO}_2)_{0.55}(\text{MoO}_3)_{0.45}$ **8-** $(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$ **9-** $(\text{TeO}_2)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.55}$

а- синтезированных из бинарных оксидов

б- полученных из ортотеллуровой кислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония.

Таблица 1. Граница пропускания теллуритно-молибдатных стекол¹.
Коротковолновая граница пропускания стекол (нм),
полученных

Состав стекла	полученных		
	из бинарных оксидов	из осадков	из неорганических кислот и солей
$(\text{TeO}_2)_{0.85}(\text{MoO}_3)_{0.15}$	538	—	537
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	544	584	542
$(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	546	699	546
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$	860	797	547
$(\text{TeO}_2)_{0.65}(\text{MoO}_3)_{0.35}$	1005	—	551
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$	1237	—	554
$(\text{TeO}_2)_{0.55}(\text{MoO}_3)_{0.45}$	1564	—	563
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$	1556	—	1228
$(\text{TeO}_2)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.55}$	1939	—	1530
$(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{BiO}_{1.5})_{0.07}$	1325	705	541
$(\text{TeO}_2)_{0.58}(\text{MoO}_3)_{0.29}(\text{BiO}_{1.5})_{0.13}$	1679	983	535
$(\text{TeO}_2)_{0.54}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{BiO}_{1.5})_{0.19}$	1747	1025	532
$(\text{TeO}_2)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.42}(\text{BiO}_{1.5})_{0.16}$	1760	—	538
$(\text{TeO}_2)_{0.38}(\text{MoO}_3)_{0.38}(\text{BiO}_{1.5})_{0.24}$	1848	—	531

Возможно несколько причин, объясняющих данные явления. Во-первых, это поглощение и рассеяние света на микронеоднородностях в стекле. Их влияние на оптическое пропускание достаточно сложно прогнозируемо и поэтому в этой работе детально не рассматривалось. Во-вторых, снижение пропускания может быть связано с наличием примесей, поглощающих излучение в видимой и ближней ИК-областях спектра. К основным лимитируемым примесям относятся ионы 3d-переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cu, V). В третьих, в теллуритно-молибдатном стекле возможно присутствие атомов молибдена в степени окисления +5 вследствие внутримолекулярных окислительно-восстановительных процессов.

По спектрам поглощения оценены оптические потери на длинах волн 743 нм и 1048 нм в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$, синтезированных из шихты, осажденной из раствора и из шихты, представляющей собой смесь ортотеллуриновой кислоты и гептамолибдата аммония (табл. 2). В виду отсутствия в литературе сведений об удельном коэффициенте поглощения примесями основных переходных металлов в теллуритных стеклах для расчетов были использованы коэффициенты поглощения этих металлов в силикатном стекле [14].

¹ Определена по уровню пропускания образца стекла в 1 см^{-1} .

Таблица 2. Оценка суммарного примесного поглощения атомами 3d-металлов в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$.

Состав стекла	Поглощение стекла, синтезированного из, см^{-1}							
	осадков гидроксидов				кислот и солей			
	743 нм		1048 нм		743 нм		1048 нм	
	примесное	основное	примесное	основное	примесное	основное	примесное	основное
	$(\text{TeO}_2)_{0.85}(\text{MoO}_3)_{0.15}$						<0.01	
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	<0.07	0.32	<0.05	0.14	<0.024	0.034	<0.012	<0.01
$(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	<0.08	0.95	<0.07	0.34		0.065		<0.01
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$	<0.07	1.30	<0.05	0.50		0.11		<0.01
$(\text{TeO}_2)_{0.65}(\text{MoO}_3)_{0.35}$						0.21		0.08
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$						0.26		0.18
$(\text{TeO}_2)_{0.55}(\text{MoO}_3)_{0.45}$						0.48		0.28

Для стекол, синтезированных из осадков, рассчитанное значение суммарного примесного поглощения находится ниже значения поглощения самого стекла. По мере роста доли триоксида молибдена в стекле наблюдается увеличение поглощения излучения стеклообразным материалом и отсутствие подобной тенденции для примесных атомов. Это имеет место и для стекол, синтезированных из ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония при содержании триоксида молибдена свыше 20 %(мол.). Такая закономерность свидетельствует о присутствии в стекле веществ, способных поглощать электромагнитное излучение на длинах волн 743 нм и 1048 нм. Как отмечалось ранее, это могут быть атомы молибдена в степени окисления +5, образующиеся вследствие внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения триоксида молибдена с переходом части атомов молибдена(VI) в более низкое состояние окисления. В литературе описываются подобные соединения(оксиды молибдена(V, IV) и молибденовые сини) и они обладают темно-синей или черной окраской [15, 16]. Их окраска свидетельствует о значительном поглощении света в видимой области спектра. Вывод о присутствии соединений молибдена(V) подкрепляется сравнением спектров поглощения молибденовых синей, содержащих в своем составе атомы молибдена(V), и спектров поглощения стекол. Предложено использовать в качестве модели для описания теллуритно-молибдатных стекол водные растворы молибденовых синей. Применимость такой модели основано на следующих положениях. Во-первых, ближайшее коор-

динационное окружение атомов молибдена в молибденовых синях состоит из тех же структурных единиц, что и в стекле. В частности, сини представляют собой циклические изополисоединения, состоящие из октаэдров $[MoO_6]$ и пентагональной бипирамиды, связанных ребрами и вершинами в замкнутую тороидальную структуру [16]. В теллуритно-молибдатном стекле атомы молибдена, входящие в состав триоксида молибдена, либо сложного оксида Te_2MoO_7 , находятся в центре октаэдров MoO_6 и окружены мостиковыми и концевыми атомами кислорода [17]. Во-вторых, молибденовые сини и бинарные теллуритно-молибдатные стекла характеризуются совместным присутствием в них атомов молибдена в состояниях окисления +6 и +5.

Фотометрическими исследованиями растворов, содержащих соединения молибдена(V), установлено положение и интенсивность полос поглощения характерных для молибдена(V) (рис. 5).

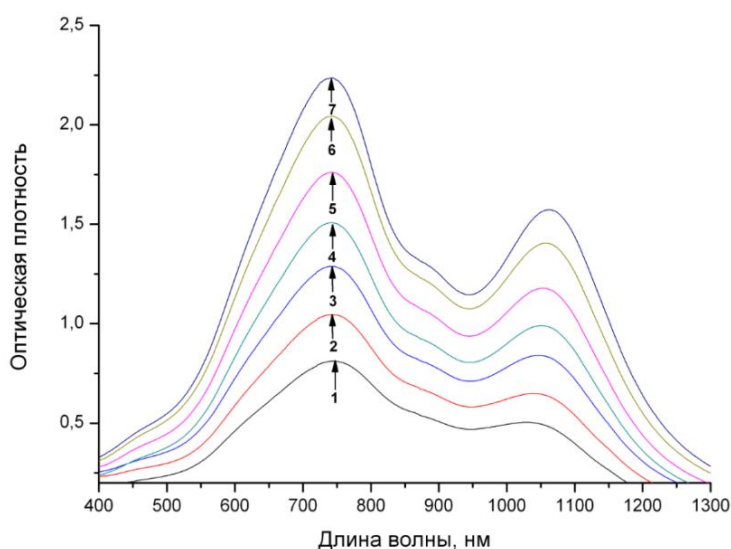


Рисунок 5. Спектр поглощения водных растворов молибдена(V).

- | | |
|--|--|
| 1 – $C(Mo^{+5}) = 0.16$ ммоль/л | 2 – $C(Mo^{+5}) = 0.2$ ммоль/л |
| 3 – $C(Mo^{+5}) = 0.24$ ммоль/л | 4 – $C(Mo^{+5}) = 0.28$ ммоль/л |
| 5 – $C(Mo^{+5}) = 0.32$ ммоль/л | 6 – $C(Mo^{+5}) = 0.36$ ммоль/л |
| 7 – $C(Mo^{+5}) = 0.4$ ммоль/л | |

В спектре поглощения растворов молибденовых синей присутствуют две интенсивные полосы поглощения. Первая из них обладает максимумом на длине волны ~ 743 нм и обуславливает поглощение в видимой области. Вторая

полоса, менее интенсивная, с максимумом на длине волны ~ 1048 нм вызывает поглощение в ближней ИК-области.

Из серии растворов молибденовых синей с известным содержанием молибдена(V) найден удельный коэффициент поглощения атомами Mo^{+5} . Он составляет $(24.6 \pm 0.3) \times 10^3$ дБ/(км×ppm) на длине волны 743 нм и $(16.5 \pm 0.4) \times 10^3$ дБ/(км×ppm) на длине волны 1048 нм.

На основании спектров поглощения стекол, полученных разными методами, и используя значения коэффициента поглощения с учетом примесного поглощения атомами переходных металлов, была выполнена полуколичественная оценка содержания молибдена(V) в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ (табл. 3.)

Результаты расчета показывают, что независимо от способа получения теллуритно-молибдатных стекол наблюдается увеличение содержания молибдена(V) с ростом триоксида молибдена в стекле. Это может быть вызвано присутствием в шихте и стеклообразующем расплаве различных восстановителей.

Таблица 3. Оценка содержания молибдена(V) в теллуритно-молибдатных стеклах.

Состав	Содержание Mo^{+5} в стеклах (ppm):			
	из осадков		из неорганических кислот и солей	
	$\lambda = 743$ нм	$\lambda = 1048$ нм	$\lambda = 743$ нм	$\lambda = 1048$ нм
$(\text{TeO}_2)_{0.85}(\text{MoO}_3)_{0.15}$	—	—	< 0.17	< 0.26
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	4.3	2.4	0.20	
$(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	15.2	6.0	0.72	
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$	21.6	12	1.5	
$(\text{TeO}_2)_{0.65}(\text{MoO}_3)_{0.35}$	—	—	3.3	1.8
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$	—	—	4.1	4.4
$(\text{TeO}_2)_{0.55}(\text{MoO}_3)_{0.45}$	—	—	8.0	7.0
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$	—	—	48.4	52
$(\text{TeO}_2)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.55}$	—	—	145	234

Так, для стекол, полученных из шихты, осажденной из раствора, при синтезе осадков теллуристой и молибденовой кислот использовался аммиак, который при взаимодействии с соляной кислотой дает хлорид аммония, способный оставаться в шихте и восстанавливать атомы молибдена.

Повышение оптической прозрачности стекол, полученных этим способом, достигается длительным выдерживанием шихты в окислительной атмосфере. При выдерживании шихты на воздухе при температуре 450 – 500 °С в течение 50 часов меняется ее окраска с темно-синей на желтую. Последующее плавление шихты приводит к получению стекол, прозрачность которых в видимой области приближается к таковой для стекол, полученных из бинарных оксидов.

Оптическое пропускание в коротковолновой области стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$, полученных из ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония, для составов с содержанием триоксида молибдена до 45 % (мол.) показывает лишь незначительное смещение коротковолновой границы в сторону больших длин волн. Восстановление молибдена(VI) ионами аммония, поступающими из гептамолибдата аммония, удается предупредить за счет использования в составе шихты ортотеллуровой кислоты. Содержащийся в ней теллур в высшей степени окисления в ходе нагревания окисляет ионы аммония и сохраняет атомы молибдена в степени окисления +6. Этот способ позволяет получать прозрачные бинарные теллуритно-молибдатные стекла с содержанием MoO_3 до 45% (мол.).

В тройной системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ для образцов, полученных из осадков, сохраняется тенденция смещения коротковолновой границы с увеличением доли триоксида молибдена в стекле (табл. 1). Длительное выдерживание шихты перед плавлением, как и в двойной системе, позволяет улучшить оптические свойства стекол по сравнению с образцами, полученными традиционным синтезом.

Образцы, полученные из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата висмута, качественно отличаются от всех остальных по оптическому пропусканию. У них отсутствует смещение положения коротковолновой границы пропускания при росте содержания триоксида молибдена в стекле. Подобный факт объясняется присутствием в составе исходной шихты кристаллогидрата нитрата висмута. При нагревании в условиях умеренных температур

он плавится в собственной кристаллизационной воде с образованием раствора азотной кислоты. В полученном растворе последняя взаимодействует с гептамолибдатом аммония, связывая ионы аммония в нитрат, не проявляющий восстановительных свойств в условиях синтеза стекла. Это позволяет избежать восстановления атомов молибдена(VI) при дальнейшем нагревании.

С использованием удельного коэффициента поглощения для Mo^{+5} в водных растворах молибденовых синей, полуколичественно оценено допустимое содержание молибдена(V) в стеклах, содержащих триоксид молибдена. Показано, что для оптических потерь 100 дБ/км в спектральном диапазоне 400 – 1400 нм содержание Mo^{+5} не должно превышать 4 – 6 ppb. В связи с этим молибден(V) следует отнести к числу сильно поглощающих примесей.

Выводы

1. Разработаны физико-химические основы и способы получения стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ с улучшенным пропусканием излучения видимого и ИК-диапазонов. Установлены факторы, влияющие на положение края коротковолнового поглощения и прозрачность стекол вблизи него. К ним относятся примеси переходных металлов, температура и длительность гомогенизирующего плавления шихты, химическая форма прекурсоров. Показано, что существенное влияние на поглощение света теллурично-молибдатными стеклами в видимой и ближней ИК-областях спектра оказывает присутствие в них соединений молибдена(V). Оценено содержание молибдена(V) в теллурично-молибдатных стеклах, полученных разными способами на основании удельных коэффициентов поглощения, найденных для молибденовых синей.

2. Разработан способ получения прозрачных в видимой и ближней ИК-областях спектра стекол, основанный на превращении в стекло шихты, образованной действием аммиака на растворы диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида висмута в соляной кислоте. Найденны условия получения осадков, макросостав которых равен составу исходного раствора. Установлен наноразмерный характер осадков и сформулированы

закономерности формирования примесного состава стекол. Исследованы фазовые превращения осадков при их нагревании перед плавлением шихты. В шихте для синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ образуется кристаллический Te_2MoO_7 , в то время как в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ осадки остаются аморфными. Образование легкоплавкого Te_2MoO_7 позволяет вести гомогенизирующее плавление шихты при более низкой температуре по сравнению с традиционным методом.

3. Разработан способ получения прозрачных в видимой и ближней ИК-областях спектра стекол, основанный на использовании в качестве прекурсоров ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата висмута. Повышение оптической прозрачности в коротковолновой области пропускания для обоих способов достигается длительным выдерживанием шихты в окислительной атмосфере и использованием в качестве компонентов шихты веществ с окислительными свойствами (ортотеллуровая кислота, нитрат висмута).

4. Получены образцы стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием триоксида молибдена до 45 %(мол.), положение коротковолновой границы которых составляет ~ 550 нм (по уровню пропускания 1 см^{-1}), и сдвинуто в сторону малых длин волн на ~ 1000 нм для двойной и на ~ 1200 нм для тройной системы по сравнению со стеклами, полученных традиционным способом.

Благодарности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору, академику РАН М.Ф. Чурбанову за содействие при выполнении и оформлении диссертационной работы и доценту кафедры неорганической химии ННГУ А.А. Сибиркину за ценные замечания при обсуждении результатов исследований.

Список цитируемой литературы

1. El-Mallawany, R.A.F. Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data // CRC Press, Boca Raton Florida, 2002. P.568.
2. Wang, J.S. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices / J.S.Wang, E.M.Vogel, E.Snitzer // Optical Materials.– 1994.– V.3.– P.187 – 203.
3. Mirgorodsky, A.P. Ab initio study of the nonlinear optical susceptibility of TeO₂ – based glasses / A.P. Mirgorodsky, M.Soulis, P.Thomas, T.Merle-Mejean, and M.Smirnov // Physical Review B.– 2006.– V.73.– № 134206 .
4. Kim, S.-H. Linear and nonlinear optical properties of TeO₂ glass / S.-H.Kim, T.Yoko, and S.Sakka // Journal of the American Ceramic Society.– 1993.– V. 76.– P. 2486 – 2490.
5. Qin, G. Design of gain flattened O-,E-, and S+C+L ultrabroadband fiber Raman amplifiers / G.Qin, R.Jose, and Y.Ohishi // Journal of Lightwave Technology.– 2007.– V. 25.– P. 2727 – 2738.
6. Jose, R. Raman scattering characteristics of the TBSN-based tellurite glass system as a new Raman gain medium / R.Jose, Y.Arai, and Y.Ohishi // Journal of the Optical Society of America B.– 2007.– V.24.– P.1517 – 1526.
7. Stegeman, R. Tellurite glasses with peak absolute Raman gain coefficients up to 30 times that of fused silica / R.Stegeman, L.Jankovic, H.Kim, C.Rivero, G.Stegeman, K.Richardson, P.Delfyett, Y.Guo, A.Schulte, and T.Cardinal // Optics Letters.– 2003.– V.28.– P. 1126–1128.
8. Pal, M. Electrical and Optical Properties of MoO₃ – TeO₂ Amorphous Films Prepared by PVD Method / M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata // Physica status solidi (a).– 2000.– V. 182, P. 727 – 736.
9. Dariush Souri. DSC and FTIR Spectra of Tellurite-Vanadate Glasses Containing Molybdenum // Middle-East Journal of Scientific Research.– 2010.– V. 5.– №1.– P. 44 – 48.
10. Singh, R. dc conductivity of molybdenum tellurite glasses / R.Singh, J.S.Chakravarthi // Physical Review B.– 1995.– V.51, № 22, P. 16396 – 16399.
11. Mekki, A. Structural and magnetic properties of MoO₃-TeO₂ Glasses / A.Mekki; GD.Khattak, LE.Wenger // Journal of Non-Crystalline Solids.– 2005.– V. 351, P. 2493 – 2500.
12. Woon Jin Chung. Spontaneous Raman scattering bandwidth broadening of tellurite glasses with MoO₃ or WO₃ / Woon Jin Chung, Bong Je Park, Hong Seok Seo, Joon Tae Ahn, Yong Gyu Choi // Chemical Physics Letters.– 2006.– V.– 419.– P. 400 – 404.
13. Manisha Pal / Structural and electrical properties of MoO₃–TeO₂ glasses // Manisha Pal, K.Hirota, Y.Tsujigami, H.Sakata. Journal of Physics D: Applied Physics.– 2001.– V. 34.– P. 459 – 464.
14. Newns, G.R. Absorption losses in glasses and glass fibre waveguides / G.R.Newns, P.Pantelis, J.L.Wilson, R.W.J.Uffen, R.Worthington // Optoelectronics.-1973.V.5.-P.289 – 296.
15. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц, Химическая энциклопедия.– 1992.–т.3.– с.639.
16. Muller, A. Polyoxomolybdate clusters: Giant wheels and balls / A.Muller, K.Das, E.Krickemyer, C.Kuhlmann // Inorganic Synthesis.– 2004.– 34.– 191 – 200.
17. Sokolov, V.O. On the structure of molybdate–tellurite glasses / V.O.Sokolov, V.G.Plotnichenko, V.V.Koltashev, I.A.Grishin // Journal of Non-Crystalline Solids.– 2009.– V. 355.– P. 239 – 251.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Заявка на изобретение 2011153081. Российская Федерация. МПК С 03 С 3/32. Способ получения особо чистых теллуритно-молибдатных стекол / М.Ф.Чурбанов, А.А.Сибиркин, **О.А.Замятин**. Заявл. 27.12.2011.

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

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

4. Сибиркин, А.А. Взаимное превращение изополисоединений молибдена (VI) в водном растворе // А.А. Сибиркин, **О.А. Замятин**, М.Ф. Чурбанов // Вестник ННГУ им. Н.И.Лобачевского. - Нижний Новгород: ННГУ. - 2008. - № 5 - С. 45 – 51.

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

6. Чурбанов, М.Ф. Оценка содержания молибдена(V) в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ // М.Ф.Чурбанов, **О.А.Замятин**, А.А.Сибиркин, И.Г.Горева. J. Optical materials (в печати)

7. Sibirkin, A.A. Production of tellurite glasses from highly dispersed precipitates of tellurous and molybdenum acids // A.A.Sibirkin, **O.A.Zamyatin**, T.A.Gracheva, A.N.Moiseev, A.I.Suchkov, M.F.Churbanov. J. of Optoelectronics and Advanced Materials (in press)

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

9. **Замятин, О.А.** Закономерности перераспределения макрокомпонентов между осадком и раствором в процессе получения гомогенизированной шихты для синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ / О.А. Замятин, А.А. Сибиркин, Е.В. Торохова // Новые высокочистые материалы: Тез. докл. симпозиума, посвященного 90-летию академика Г.Г.Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН.- Нижний Новгород, 1 – 2 декабря 2008 года.- Нижний Новгород: Издатель Ю.А.Николаев, 2008.- С. 189 – 190.

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

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

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

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

14. **Замятин, О.А.** Оценка содержания молибдена(V) в теллуритно-молибдатных стеклах по их светопоглощению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра / О.А.Замятин, А.А.Сибиркин, И.Г.Горева, М.Ф.Чурбанов. // XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» конференция химия силикатов (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова). 9 – 10 июля 2012 года. Санкт-Петербург. Тез.докл.- Санкт-Петербург, 2012.-С. 46-48.

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

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