

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО
Национально-исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс

"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

О.А. Замятин, А.А.Сибиркин

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, ПРОЗРАЧНЫХ В ВИДИМОЙ
ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Электронное учебно-методическое пособие
Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий,
укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебная дисциплина: «Неорганическая химия»

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для
студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия»,
специальностям 240100 «Химическая технология» и 020201
«Фундаментальная и прикладная химия»

Нижний Новгород

2014

УДК 54-1.61.6+546.244'776:543.422.3.

ББК Г24.126

3-26

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ В КОРОТКОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА. Замятин О.А., Сибиркин А.А.

Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 66 с.

Электронное учебно-методическое пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники.

В учебно-методическом пособии рассмотрена важная проблема оптического материаловедения – оптические потери теллуритно-молибдатных стекол в видимой и ближней ИК-областях спектра за счет поглощения на атомах молибдена в низших степенях окисления. В нем раскрываются основные понятия стеклообразного состояния, рассматриваются основные теории стеклообразования. Раскрываются основные причины высоких оптических потерь в теллуритных стеклах.

В пособии содержится описание лабораторных работ по синтезу теллуритно-молибдатных стекол двумя различными методами и по исследованию их оптических свойств.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	4
1.1. Понятие о стекле и стеклообразном состоянии вещества.....	4
1.2. Классификация стекол по природе их компонентов.....	9
1.3. Роль отдельных компонентов расплавов при их стекловании.....	11
1.4. Структурные теории стеклообразования.....	14
1.5. Кинетическая теория стеклообразования.....	23
1.6. Физико-химические свойства теллуридных стекол.....	25
1.6.1. Область стеклообразования.....	25
1.6.2. Термические свойства стекол	27
1.6.3. Оптические свойства стекол.....	30
1.7. Методы получения теллуридных стекол.....	38
1.8. Изучение спектров стекол.....	40
1.8.1. Основы электронной спектроскопии.....	40
1.8.2. Устройство прибора UV-3600.....	45
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1. Синтез теллуридных стекол.....	50
2.1.1. Задание 1. Синтез из бинарных оксидов.....	50
2.1.2. Задание 2. Синтез из ортотеллурической кислоты и гептамолибдата аммония.....	52
2.2. Исследование оптических свойств стекол.....	54
2.2.1. Задание 3. Исследование коротковолнового края поглощения стекол.....	54
Список литературы.....	65

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Понятие о стекле и стеклообразном состоянии вещества

Твердые тела способны существовать в двух различных формах – аморфной и кристаллической. Твердые аморфные вещества встречаются в виде порошков, пленок, гелей, смол, стекол. Основной разновидностью аморфного состояния является стеклообразное (для неорганических веществ) и смолообразное состояние (для органических веществ). Вещество, находящееся в стеклообразном виде, – это твердое, однородное, хрупкое, в той или иной степени прозрачное тело с раковистым изломом. Стеклообразное состояние занимает промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Упругость формы делает стекло сходным с твердыми кристаллическими телами; по отсутствию симметрии в структуре и вытекающей отсюда изотропности оно идентично жидкостям.

Все вещества, находящиеся в стеклообразном виде, обладают несколькими общими физико-химическими характеристиками. Типичные стеклообразные тела:

- изотропны, т.е. свойства их одинаковы во всех направлениях;
- при нагревании не плавятся как кристаллы, а постепенно размягчаются, переходя из хрупкого в тягучее, высоковязкое и, наконец, в капельно-жидкое состояние, причем вязкость, как и другие свойства стекол изменяются непрерывно;
- расплавляются и отвердевают обратимо, т.е. выдерживают неоднократный разогрев до расплавленного состояния, а после охлаждения по одинаковым режимам, вновь приобретают первоначальные свойства (если не произойдет кристаллизация или ликвация). Обратимость процессов и свойств указывает на то, что стеклообразующие расплавы и затвердевшее стекло являются истинными растворами, поскольку обратимость есть основной признак истинного раствора.

Так как стекловидные системы получают путем переохлаждения расплавов, они являются системами метастабильными. Запас внутренней энергии стекловидной системы больше запаса внутренней энергии соответствующего кристаллического вещества. Процесс кристаллизации стекол всегда является процессом экзотермическим. Это еще одно сходство стеклообразных и жидких веществ. Явление кристаллизации проявляется соответствующим эффектом на кривой дифференциально-термического анализа.

Другой важной особенностью стекол является постепенное нарастание вязкости стеклообразующего расплава при понижении температуры, что приводит к образованию твердого тела. Процесс отверждения стекол не предполагает появления в системе новой фазы. Этим он принципиально отличается от обычной кристаллизации, при которой переход жидкости в твердое состояние всегда сопровождается появлением в системе новой фазы.

В связи с этими особенностями поведения стеклообразующего расплава при его охлаждении происходило формирование представлений о стекле. Одно из первых определений стекла было сформулировано в 1662 г. Мерретом: «стекло есть один из продуктов огня». М.В.Ломоносов в «Курсе истинной физической химии» в пятидесятых годах XVIII в. пишет, что остекловывание происходит, когда тело в виде порошка силою огня сплавляется через сжижение в блестящее твердое тело, которое при накаливании размягчается и может вытягиваться в нити. Стекло – «огонь его родитель». Оба эти определения носят технологический характер и указывают на происхождение стекла из расплава.

Начало современных представлений о стекле положено Д.И.Менделеевым. Согласно Менделееву стеклом является сплав оксидов, подобный металлическим сплавам переменного состава. Стекло есть некристаллический (аморфный или коллоидальный) кремнеземный сплав окислов. В этом определении отражена очень важная структурная особенность стекла – некристаллический сплав. Менделеев тем самым подчеркивает, что основным отличительным свойством обыкновенного стекла является отсутствие в нем кристаллической фазы.

По определению американского общества по испытанию материалов, принятому в 1955 году, стекло есть неорганический продукт плавки, который благодаря охлаждению принимает твердое состояние, не кристаллизуясь. Авторы этого определения исключили из рассмотрения стеклообразные органические вещества. В этом определении отличительным признаком стекла оказалась его неорганическая природа. Однако исследования стекол из органических веществ показали, что природа компонентов не является определяющим признаком стекол.

Характерное для процесса получения стекол явление нарастания вязкости расплава стало приводиться как определяющий признак стекла. Так, в 1938 году комиссия по терминологии при Академии наук СССР рекомендовала такое определение стекла: «стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым».

Дж.Маккензи в 1960 году привел более подробное определение стекла. Под стеклом понимается любой изотропный материал, будет ли он органическим или минеральным; в котором отсутствует атомная периодичность во всех трех измерениях и вязкость которого больше, чем 10^{13} Па · с. Определение Маккензи, отражая состав и структуру вещества, не учитывает важнейшую его сущность – степень диспергирования. В результате оно приобретает черты более общего определения – определения твердого некристаллического вещества.

На пятом Всесоюзном совещании по стеклообразному состоянию принято в 1969 г. самое краткое определение стекла - монолитный материал,

состоящий в основном из стеклообразного вещества. Под стеклообразным понимается вещество, находящееся в стеклообразном состоянии. Стеклообразное состояние было определено как вид аморфного состояния, в котором вещество имеет коэффициент динамической вязкости более $10^{12} - 10^{13}$ Па · с, т.е. обладает способностью после расплавления возвращаться, при некотором заданном режиме охлаждения, в исходное состояние. В этом определении не раскрывается понятия аморфного состояния, что является логическим упущением.

В течение многих лет термин «стекло» имел двойкий смысл. Им обозначали и технический продукт, недостатки которого (кристаллические включения, свили) определялись принятой технологией, а также вещество в особом, стеклообразном состоянии. Это побудило П.Бейердорфера в 1952 году различать «реальное» и «идеальное» стекло. С точки зрения авторов, наиболее удачным является разделение понятий «стекло» (технический материал) и «стеклообразное вещество». Определение стеклообразного вещества должно основываться на его главных особенностях, отмечаемых в явном или неявном виде в подавляющем большинстве определений, - на аморфности и твердости.

Твердые аморфные вещества, образующиеся путем переохлаждения расплава, обладают специфическими, важными и в практическом, и в научном отношении особенностями: постепенным нарастанием вязкости при переохлаждении от характерных для жидкости до характерных для твердого тела значений и зависимостью всех свойств от тепловой истории в области затвердевания. Этого достаточно для выделения указанных веществ в определенный класс, для обозначения которого целесообразно использовать термин «стеклообразное вещество».

Значительно более широкий класс твердых аморфных веществ, получаемых любыми доступными способами, в мировой литературе теперь называют некристаллическими твердыми веществами. В то же время, если твердое аморфное вещество, полученное нетрадиционным путем, нельзя с помощью современной аппаратуры отличить от идентичного вещества, полученного переохлаждением расплава, то есть все основания называть такое вещество стеклообразным.

Результатом обобщений накопленных данных о природе стекла явились современные представления о стекле и стеклообразном состоянии, сформулированные О.В.Мазуриным и Е.А.Порай-Кошицем в 1975 году в виде ряда определений:

стекло - материал, состоящий почти полностью из стеклообразного вещества;

стеклообразное состояние - вид аморфного состояния, в котором находится стеклообразное вещество;

стеклообразное вещество - твердое аморфное вещество, способное после нагревания до вязкотекучего состояния снова превращаться при определенном режиме охлаждения в твердое аморфное вещество.

По мнению В.С.Минаева, определение любого вещества должно наиболее глубоко и полно выражать его физико-химическую сущность и содержать в соответствии с основной формулой физико-химического анализа такие фундаментальные характеристики, как состав, структура и степень диспергирования, из которых логично вытекают бы все основные особенности и свойства вещества. Исходя из этого положения и учитывая данные о полиморфном строении некристаллических веществ В.С.Минаев в 1987 – 1990 годах предложил следующие определения.

Ультрадисперсное некристаллическое вещество - неорганическое или органическое, глубоко диспергированное твердое вещество, в котором атомы увязаны в комплексы, построенные из фрагментов структуры различных полиморфных модификаций кристаллического вещества, и объединены в ажурную (из-за множества разорванных химических связей) неупорядоченную сетку с совокупным вариационно-дискретным ближним порядком, исключая присутствие дальнего порядка.

Стеклообразование - процесс возникновения, взаимопревращения и сополимеризации мономеров, построенных из фрагментов структуры различных полиморфных модификаций простых и (или) сложных кристаллических веществ, находящихся в жидком или твердом ультрадисперсном состоянии.

Стеклообразное состояние - разновидность твердого некристаллического состояния, в котором находится стеклообразное вещество.

Стеклообразное вещество - неорганическое или органическое, частично диспергированное твердое вещество, атомы которого увязаны химическими связями в мономеры, состоящие из фрагментов структуры различных полиморфных модификаций кристаллического вещества, и объединены в полимерную неупорядоченную сетку с совокупным вариационно-дискретным ближним порядком, исключая присутствие дальнего порядка.

Некристаллическое состояние - состояние, в котором находится некристаллическое вещество.

Некристаллическое вещество - неорганическое или органическое, в той или иной степени диспергированное твердое вещество, атомы которого увязаны химическими связями в комплексы, представляющие собой фрагменты структуры различных полиморфных модификаций кристаллического вещества и объединены в неупорядоченную сетку с совокупным вариационно-дискретным ближним порядком, исключая присутствие дальнего порядка.

Под совокупным (усредненным) вариационно-дискретным ближним порядком понимается такое положение атомов, параметры которого (валентные углы, длины связей, координационные числа) есть усредненные величины параметров всей суммы безвариационных (фиксированных, жестких) ближних порядков чередующихся структурных единиц,

характерных для различных кристаллических полиморфных модификаций вещества.

Превращение кристаллической структуры исходного вещества, характеризуемую как ближним, так и дальним порядком, в сетку стекла иллюстрируется рисунком 1. В стекле реализуется только ближний порядок соединения атомов, перестают быть постоянными валентные углы и длины связей.

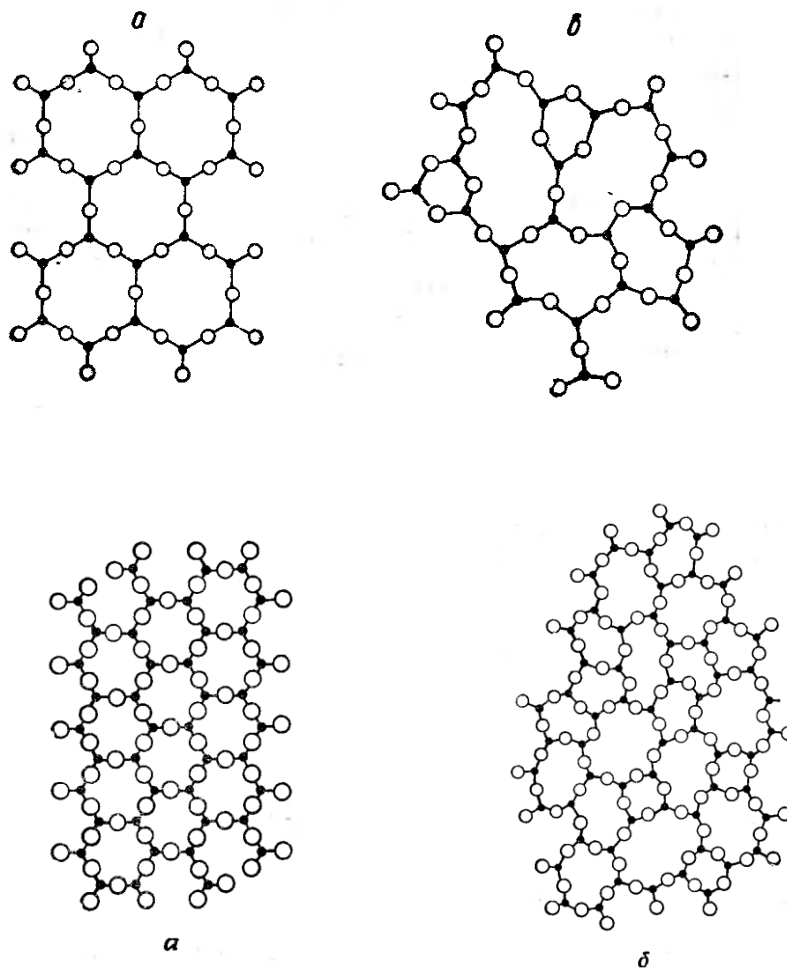


Рис. 1. Схемы строения двумерной кристаллической решетки (а) и двумерной стеклообразной сетки (б) типа V_2O_3 по Захариасену и Аппену.

1.2. Классификация стекол по природе их компонентов

Стеклообразное состояние присуще обширному классу неорганических веществ – от отдельных элементов до сложных многокомпонентных систем. Стекло как искусственный продукт может включать в свой состав почти все элементы периодической системы.

Стеклообразующие расплавы, охлаждением которых получают стекла, являются обычно однородными жидкими системами – растворами. Поскольку образование растворов характерно для подобных друг другу веществ («подобное растворяется в подобном»), то и классификация расплавов и получаемых из них стекол проводится по признаку химической природы компонентов такого расплава. Этот признак является главным при рассмотрении стекол с позиций естественных наук.

По признаку химической природы компонентов стеклообразующего расплава среди неорганических стекол выделяют несколько групп, например, элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные, нитратные. Присутствие компонентов различной природы в стекле обуславливает выделение смешанных стекол в самостоятельную группу.

Элементарными называются стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклоподобном состоянии можно получить серу, селен, мышьяк, фосфор. Имеются сведения о возможности остеклования теллура и кислорода.

При быстром охлаждении до комнатной температуры расплавленная сера дает каучукоподобный прозрачный продукт, нерастворимый в сероуглероде. Продукт отвердевает лишь при температуре -11°C . Расплавленный селен в условиях быстрого охлаждения образует темноокрашенное стекло. Для получения мышьяка и фосфора в виде стекла требуются более сложные приемы. Ниже 100°C пары мышьяка конденсируются в чистом водороде, образуя аморфный порошок. Между 130 и 250°C получается остеклованная пленка, имеющая металлический блеск. При $270-280^{\circ}\text{C}$ она переходит в кристаллическую α -форму. Стеклообразный фосфор получается путем нагревания белого фосфора до 250°C под давлением более 7 килобар. Путем длительного пиролиза органических смол может быть получен стеклообразный углерод. Однако стеклообразный углерод причисляется к элементарным стеклам лишь условно, так как в нем всегда содержится кислород (от долей одного процента до 6%).

Оксидные. Это одна из самых многочисленных групп, включающая в себя стекла на основе индивидуальных оксидов (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3) и смеси их с другими оксидами (TeO_2 , TiO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , BiO_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5 , CaO , B_2O_3 , P_2O_5). В зависимости от природы основных стеклообразующих компонентов среди оксидных стекол различают силикатные (на основе SiO_2), алюмосиликатные (Al_2O_3 , SiO_2),

боросиликатные (B_2O_3 , SiO_2), бороалюмосиликатные (B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2), алюмофосфатные (Al_2O_3 , P_2O_5), фосфорованадатные (P_2O_5 , V_2O_5), силикотитанатные (SiO_2 , TiO_2), силикоцирконатные (SiO_2 , ZrO_2).

Галогенидные. Это стекла, содержащие в своем составе какой-либо галогенид. Например, BeF_2 и $ZnCl_2$ — одни из немногих галогенидов, общепризнанные как стеклообразователи. На основе BeF_2 можно получить много фторидных стекол, содержащих также фториды алюминия, кальция, магния, стронция и бария. Фторобериллатные стекла находят практическое применение благодаря высокой стойкости к действию жестких излучений, включая рентгеновские и γ -лучи, агрессивных сред — фтора, фтористого водорода.

Халькогенидные. Стекла данной группы содержат в своем составе производные серы, селена и теллура. Так, двойные системы $As-S$, $As-Se$, $P-Se$ и $Ge-Se$ образуют стекла в достаточно широком интервале составов. Более сложные стекла можно приготовить, добавляя другие сульфиды и селениды к этим двойным системам.

Нитратные стекла. Это стекла, образованные нитратами щелочных и щелочноземельных элементов. Эти стекла содержат в своей структуре изолированные нитрат-ионы. Несмотря на то, что стеклообразование в этих системах нельзя объяснить с позиций формирования непрерывной сетки или существования относительно больших комплексных ионов, такие стекла обладают достаточной устойчивостью и существуют в достаточно широком интервале составов.

Стекла с водородными связями. Известно, что химические связи, действующие между атомами в упомянутых ранее окислах, частично являются ионными, а частично — ковалентными. Однако известны другие оксидные стекла которые существуют благодаря водородным связям. Вероятно, к этой группе относится стеклообразный бисульфат калия. Сама вода будет образовывать стекло при конденсации пара на очень холодной поверхности, но гораздо легче образуют стекла некоторые водные растворы, например растворы H_2O_2 , HCl , $HClO_4$, NH_4OH , KOH и $LiCl$.

Примерами смешанных стекол могут быть стеклообразующие системы $As_2S_3 - Sb_2O_3$ (оксихалькогенидные стекла), $Ge - S - I$ (халькогалогенидные), $TeO_2 - ZnCl_2$ (оксигалогенидные).

1.3. Роль отдельных компонентов расплавов при их стекловании

Для описания стекол в литературе используют понятия стеклообразователя, модификатора и интермедиатора, отражающие роль отдельных компонентов в формировании структуры (сетки, каркаса) стекла.

Первые представления о стеклообразователях и модификаторах сформулированы В.Захариасеном в 1932 году применительно к сложным стеклам, содержащим стеклообразующие оксиды SiO_2 , GeO_2 в смеси с другими оксидами. Он отмечал, что оксидное стекло образуется, если в веществе содержится большая доля катионов, окруженных кислородными тетраэдрами и треугольниками, если эти тетраэдры и треугольники имеют друг с другом только общие вершины, и если некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют связей с любыми другими катионами.

Согласно представлениям Захариасена, все оксидные стекла должны содержать заметные количества различных стеклообразующих катионов или других катионов, способных к их изоморфному замещению. К таковым относится, например, Al^{3+} , способный изоморфно замещать Si^{4+} в различных силикатных структурах. Эти катионы ответственны за стеклообразование, и они вместе с атомами кислорода образуют стеклообразную сетку. Под **стеклообразующим** оксидом Захариасен понимал оксид, образующий часть стеклообразной сетки.

Его противоположностью является **модифицирующий** оксид – вещество, не образующее стеклообразную сетку. Катион, образующий модифицирующий оксид, располагается в относительно больших пустотах сетки и обладает низким зарядом и большим радиусом. В силикатных системах такими катионами являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Более устойчивые сложные стекла обладают непрерывной трехмерной сеткой. Если такая сетка построена из тетраэдров, то по крайней мере три вершины тетраэдра должны быть общими с другими тетраэдрами. Это требование выполняется, если мольная доля модифицирующих катионов в сумме модифицирующих и стеклообразующих составляет от одной трети до половины.

Представления Захариасена нашли экспериментальное подтверждение в работах Б.Уоррена (1938), который приводит наглядное изображение сетки стекла, содержащего стеклообразователь и модификатор (рис. 2).

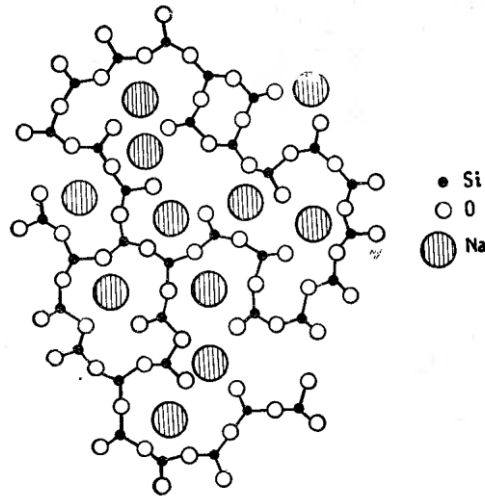


Рис. 2. Схема строения натрий-силикатного стекла в присутствии модификатора (по Уоррену). Катионы натрия выполняют роль модификатора силикатной сетки.

В последующие годы представления о структуре стекла, стеклообразователях и модификаторах были развиты и дополнены. Так, из ряда стеклообразователей, ответственных за формирование сетки стекла, были выделены индивидуальные и условные.

Некоторые бинарные ковалентные оксиды, являющиеся твердыми веществами с атомной кристаллической решеткой, например, SiO_2 , GeO_2 , V_2O_3 , P_4O_{10} , способны самостоятельно, без привлечения других компонентов, образовать сетку стекла. Способность этих веществ к такому превращению в ходе охлаждения расплава при отсутствии других компонентов позволяет их считать **индивидуальными** стеклообразователями. Переохлажденные расплавы этих веществ составляют основу непрерывной полимерной сетки стекла.

Другие бинарные ковалентные оксиды с атомной кристаллической решеткой способны образовать сетку стекла в присутствии других веществ. Их относят к **условным** стеклообразователям. Примерами условных стеклообразователей являются TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5 . Выделение условных стеклообразователей в самостоятельную группу не является строгим, поскольку многие из этих веществ при очень быстром охлаждении расплава способны образовать индивидуальные стекла. Существенно более высокие скорости охлаждения расплавов для их стеклования и низкая устойчивость стекол к кристаллизации стали признаками для выделения условных стеклообразователей в отдельную группу.

Понятие модифицирующего оксида, введенное Захариасеном, было развито в работах его последователей. **Модификаторами** называют компоненты, которые видоизменяют сетку стекла. Изменения сетки стекла обычно сводятся к ее дополнению (усложнению) или упрощению.

Дополнение сетки стекла означает встраивание в сетку координационных полиэдров, характерных для модификатора. В результате появления (нерегулярного чередования) в атомном каркасе стекла этих полиэдров стекло становится более стабильным (например, приобретает устойчивость к кристаллизации). Промежуточное положение координационных полиэдров модификатора в сетке между структурными единицами стеклообразователя позволило назвать модификаторы, дополняющие сетку стекла, **интермедиаторами**. Интермедиаторы характеризуются большей долей ионного характера химической связи по сравнению со стеклообразователями. Примерами интермедиатор-модификатора являются ZnO , CdO , PbO , FeO , CaO , NiO , MnO , La_2O_3 , оксиды редкоземельных элементов, Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5 .

Характеризуя роль интермедиатора в построении сетки стекла, нужно отметить, что эту функцию фактически выполняют перечисленные выше условные стеклообразователи. Кроме них интермедиаторами-стеклообразователями являются BeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 .

Модификаторами, упрощающими (разрушающими) сетку стекла, являются оксидные соединения с выраженным ионным типом химической связи. Это оксиды щелочных и щелочно-земельных элементов Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , CaO , SrO , BaO . Эти модификаторы разрывают сетку стекла по кислородным мостикам, образуя концевые атомы кислорода. Около них оказываются связанные ионной связью электроположительные элементы. Появление электростатических ненаправленных связей разрыхляет каркас, снижая долю атомов, связанных плоской или пространственной сеткой, и увеличивая долю атомных цепочек в сетке стекла.

Понижение степени связанности каркаса сопровождается появлением немостиковых атомов кислорода, на которых формируется отрицательный заряд. Около этих атомов располагаются атомы щелочного или щелочно-земельного элемента, несущие положительный заряд.

Появление модификатора нарушает жесткость каркаса, что способствует более плотной упаковке атомов. Это объясняет эффект уменьшения мольного объема стекла. Уменьшение степени связанности сетки является причиной понижения температуры стеклования и возрастания коэффициента термического расширения стеклообразного материала.

1.4. Структурные теории стеклообразования

Одним из направлений исследования стеклообразного состояния является изучение природы структурных единиц в стекле и характера химической связи в ней.

Происхождение стекла от стеклообразующего расплава было положено в основу представлений о формировании сетки стекла. Жидкости, склонные к стеклообразованию, обладают способностью снижать текучесть при охлаждении, что благоприятствует сохранению ближнего порядка с последующим его закреплением в стекле. Жидкости, которые при охлаждении сохраняют подвижность, обычно кристаллизуются, поскольку перестройка их неупорядоченной структуры в упорядоченную кристаллическую не встречает затруднений.

Способность жидкостей к стеклообразованию во многом определяется их **химическим составом**. Это обстоятельство привело к тому, что стекло и стеклообразное состояние вещества стало предметом изучения химических наук. Природа компонентов жидкости дает возможность проанализировать прочность химических связей между частицами, способность атомов образовывать цепочки и сетки, оценить амплитуду тепловых колебаний атомов, ответственных за превращение жидкости в стекло или кристалл.

Согласно Р.Л.Мюллеру (его работы относятся к 1960-м годам), склонность некоторых жидкостей к стеклообразованию определяется преобладанием в них направленных **ковалентных связей** с малым радиусом действия. Стеклообразованию способствует наличие в расплаве атомов с тригональной и тетраэдрической координацией, что возможно только при определенной валентности элементов. Ковалентные связи в сетке стекла ограничивают амплитуду колебаний атомов и являются причиной значительного повышения вязкости расплава при его охлаждении. Это явление не характерно для ионных соединений, в расплавах которых амплитуда колебаний атомов остается высокой при достижении температуры кристаллизации, что способствует формированию дальнего порядка при затвердевании жидкости в кристалл.

Склонность к стеклообразованию расплавов, содержащих элементы главных подгрупп III – VI групп периодической системы (**p-элементов**), Р.Л.Мюллер объясняет строением их атомов. Химическая связь между этими атомами является ковалентной и осуществляется обобществлением электронных пар. Свойство насыщенности ковалентной связи означает способность атомов к образованию ограниченного числа ковалентных связей. Координационные числа атомов в этом случае меньше таковых для атомов, связанных ионной связью. Направленность ковалентных связей обуславливает локализацию электронных пар и ограничивает дальность действия ковалентной химической связи. Близкодействие ковалентных связей потому определяет возникновение и сохранение ближнего порядка, не способствуя формированию дальнего порядка. Согласно наблюдениям

Мюллера, для обеспечения ближнего порядка **доля ковалентного характера** связи между атомами, рассчитанная из разности их электроотрицательностей, должна составлять не менее 40 – 60 %. Этому требованию удовлетворяют, например, ковалентные связи кремния или бора с кислородом. Вот почему оксиды бора и кремния являются типичными стеклообразователями.

Атомы элементов главной подгруппы шестой группы (кислород, сера, селен) обладают склонностью к **катенации** – образованию гомоатомных и гетероатомных цепочек. Гомоатомные цепочки наблюдаются в простых веществах сере и селене, в пероксиде водорода и полисульфанах. Гетероатомными цепочками можно считать мостиковые атомы кислорода, соединяющие атомы кремния, бора, германия и других *p*-элементов в бинарных оксидах, изополикислотах и их солях. Мостиковые атомы серы соединяют атомы германия, мышьяка и сурьмы в халькогенидных стеклах.

Обладающие свойством направленности ковалентные **σ -связи** сосредоточивают свое действие на отрезке, соединяющем связываемые атомы. Все остальные атомы сохраняют возможности относительно свободного движения, в том числе возможности совершения деформационных колебаний, вращательно-колебательных движений и в определенной мере приближения и удаления атомов. Результатом таких смещений атомов становится **переключение ковалентных связей** без предварительного полного разрыва связей. По такому механизму хаотического перемещения электронных пар происходит диффузия атомов, разрушаются прежние мостики и образуются новые, размыкаются циклы и создаются новые с прежним или другим числом атомов.

Многие исследователи стеклообразного состояния вещества сходятся во мнении о том, что структурные фрагменты стекла (сплетения, узлы, атомные цепи, циклы, другие части сетки) образуются и **существуют уже в жидкости**. Если эти фрагменты обладают достаточной протяженностью и неправильной формой, то их перегруппировка в кристаллическую решетку затруднена, и жидкости, содержащие их, склонны к переохлаждению и стеклообразованию.

Таким образом, жидкости можно подразделить на два вида – стеклообразующие и нестеклообразующие. Стеклообразующие жидкости в соответствии с перечисленными причинами являются специфически ассоциированными. Они содержат ассоциаты атомов в виде сплетений и группировок, представляющих собой фрагменты цепочек и полимерных сеток с вариационно-шарнирным ближним порядком (В.С.Минаев, 1991), и вследствие этого имеют повышенную вязкость при температурах, близких к температуре плавления, склонны к переохлаждению и образованию стеклообразной разновидности твердого вещества. Нестеклообразующие жидкости значительно менее склонны или совсем не склонны к ассоциации атомов в группировки с вариационно-шарнирным ближним порядком и при охлаждении организуют безвариационный, жесткий ближний порядок, приводящий к образованию дальнего порядка, характерного для кристаллов.

Примером таких жидкостей являются типично ионные расплавы (например, расплав поваренной соли) или расплавы металлов – они не образуют стекол.

Изучение стеклообразного состояния как особого состояния вещества привело к формулированию **критериев стеклообразования** – теоретических положений, характеризующих структуру стекол.

Одним из первых критериев стеклообразования стал критерий отношения ионных радиусов **В.М.Гольдшмита** (1926). Обобщив возможности стеклообразования в известных к тому времени системах, В.Гольдшмидт указал, что для стеклообразующих оксидов отношение радиусов катиона и аниона находится в интервале 0.2 – 0.4, что характерно для расположения анионов в углах тетраэдров. Наименьшее значение отношения радиуса катиона к радиусу аниона, при котором возможно тетраэдрическое окружение, составляет 0.225. Для октаэдрической координации это отношение равно 0.414. Следовательно, тетраэдрическое окружение катиона анионом, радиус которого находится в интервале, указанном В.Гольдшмидтом, не является жестким. Оно допускает вариацию валентных углов тетраэдра, способствуя этим формированию неупорядоченной сетки стекла.

Характерные признаки каркаса стекла формулирует **В.Захариасен** (1933), развивая положение В.Гольдшмидта. На основе структурно-энергетических соображений В.Захариасен приводит ряд критериев, которым должен отвечать стеклообразующий оксид.

1. Атом кислорода не может быть связан более чем с **двумя** катионами. Это означает, что атом кислорода должен быть звеном цепочки, соединяющей катионы. Такое окружение придает сетке стекла необходимую гибкость, а атомам – требуемую подвижность для обеспечения вариации длин связи и валентных углов, позволяет избежать формирования дальнего порядка, свойственного кристаллу. Заметим, что логическое развитие этого критерия приводит к формулировке третьего критерия, который оказывается следствием первого.

2. Число атомов кислорода, окружающих катионы, должно быть мало. Захариасен не уточняет это число. Фактически речь идет о **трех** (треугольное окружение, например, в оксидах V_2O_3 и As_2O_3) или **четырех** (тетраэдрическое окружение например, в SiO_2 , GeO_2 , P_4O_{10}) атомах кислорода в координационном полиэдре. Это наблюдается в известных тогда стеклообразующих системах. Позднее были получены стекла, содержащие в своем составе многогранники с пятью и шестью вершинами.

3. Кислородные полиэдры должны иметь **общие вершины**, но не ребра или грани. Общие ребра и грани существенно ограничивают возможность вариации параметров координационного полиэдра и тем самым провоцируют превращение расплава в кристалл.

4. По крайней мере **три вершины** полиэдра должны быть общими. Этот критерий фактически формулирует необходимое условие образования трехмерной сетки стекла. Если общими будут только две вершины полиэдра,

то вещество будет представлять собой цепные макромолекулы, не сшитые друг с другом химическими связями.

Теория Захариасена имеет ряд ограничений, которые были выявлены в результате открытия и исследования многих оксидных, халькогенидных и других стекол, не подчиняющихся ее критериям.

Исходя из положения о том, что беспорядочное размещение атомов, которое должно сохраняться при охлаждении расплава и образовании стекла, несовместимо с точными значениями длин и углов связей, **А.Смекал** (1951) выдвинул идею о том, что для стеклообразования необходимо наличие «смешанных» химических связей. Из этой идеи следует, что соединения, связи в которых чисто ковалентны, не могут образовывать стекло, так же как и вещества с чисто ионными или чисто металлическими связями, которые совершенно лишены направленности, вследствие чего ионы в кристаллах и атомы в металлах всегда легко перегруппировываются при температуре плавления и образуют правильную кристаллическую структуру. Смекал делит неорганические стеклообразующие вещества со смешанной связью на три класса:

1) соединения, где связи частично ковалентные и частично ионные, например SiO_2 , B_2O_3 ;

2) элементы, имеющие цепочечные структуры с ковалентными связями внутри цепочек и ван-дер-ваальсовыми связями между ними, например, селен и сера;

3) органические соединения, состоящие из больших молекул с ковалентными связями в них и ван-дер-ваальсовыми связями между ними.

А.Смекал также отмечает, что неупорядоченная сетка стекла может находиться в устойчивом равновесии, если исключена возможность ее превращения посредством непрерывных геометрических деформаций в упорядоченную структуру без разрыва связей.

Дж.Стенворт в 1946 – 1952 годах развивал представления о связи **электроотрицательности** элементов и способность их соединений к стеклообразованию. Он показал, что по крайней мере у оксидов, имеет место корреляция между тенденцией к стеклообразованию и долей ионного и ковалентного характера связи в них. Для количественного выражения доли ионного характера он использовал значения разность относительных электроотрицательностей $\Delta OЭО$ связываемых элементов. Чем больше разность электроотрицательностей, тем больше доля ионной связи. Доля ионного характера i (степень ионности) ковалентной связи рассчитывается по формуле **Л.Полинга**

$$i = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta OЭО^2}{4}\right).$$

Дж.Стенворт разбивает все элементы на три группы: 1) бор, кремний, фосфор, германий, мышьяк, сурьму, оксиды которых являются

стеклообразователями; электроотрицательность этих элементов равна 1.8 – 2.0; степень ионного характера около 50 %;

2) бериллий, алюминий, титан, цирконий, олово, оксиды которых не образуют стеклов при плавлении, но и не ослабляют стеклообразующую сетку, как это делают модификаторы; их электроотрицательность составляет 1.4 – 1.7; степень ионного характера около 60 %;

3) магний, кальций, стронций, барий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, образующие оксиды-модификаторы; их электроотрицательность составляет 0.7 – 1.2; степень ионного характера около 80 %.

Критерием электроотрицательности нельзя руководствоваться во всех случаях. Так, например, для сурьмы величина ее такая же, как и у кремния, но Sb_2O_3 гораздо труднее получить в виде стекла, чем SiO_2 . И все же этот критерий очень важен. Именно исходя из значений электроотрицательности, Дж.Стенворт предсказал существование неизвестных в то время теллуридных стекол, образованных на основе оксида TeO_2 .

А.Винтер-Кляйн (1955) связывает способность к стеклообразованию с числом *p*-электронов внешней оболочки, приходящихся на один атом. Для получения стекла наиболее благоприятно число *p*-электронов, приходящихся на один атом, равное 4. Минимальное число электронов, при котором еще образуются стекла, равно 2.

Критерий прочности связи К.Сана (1947) основан на положении о том, что, чем прочнее связи между атомами, тем легче образуется стекло. Действительно, интенсивность процесса перегруппировки атомов, происходящего во время кристаллизации материала и сопровождающегося разрывом отдельных связей и образованием новых межатомных связей, будет зависеть от прочности связей. К.Сан рассчитал прочность связи М–О в оксиде MO_x , используя значения энергии диссоциации оксида на составляющие атомы в газообразном состоянии (E_d).

Прочность (удельная энергия) единичной связи были найдены делением E_d на число атомов кислорода, окружающих атом М. Оказалось, что прочность единичных связей стеклообразующих оксидов превышает 370 кДж/моль, прочность связей оксидов-модификаторов составляет менее 250 кДж/моль. Таким образом, критерий К.Сана позволяет установить признак, позволяющий отличить стеклообразователи от модификаторов.

Г.Роусон (1956) модифицировал критерий К.Сана, приняв во внимание не только удельную энергию химической связи, но и тепловую энергию, способную разорвать эту связь. В качестве меры такой энергии Г.Роусон принял абсолютную температуру плавления индивидуального оксида или температуру линии ликвидуса. Критерием стеклообразования по Г.Роусону является отношение прочности связи к температуре плавления (ликвидуса). Этот критерий позволил провести более отчетливую, чем у К.Сана, границу между стеклообразующими и нестеклообразующими оксидами.

Кроме того, Г.Роусон показал, что существуют многочисленные системы, ни один из компонентов которых не образует стекло, а в двойной

системе, в интервале с низкой температурой ликвидуса стекла образуются (рис. 3). Он заметил, что область стеклообразования часто охватывает интервал составов, окружающих эвтектическую температуру. В случае существования нескольких эвтектик, отделенных друг от друга дистектической точкой плавления конгруэнтно плавящегося соединения, интервалы стеклообразующих составов, окружающих эвтектики, могут перекрываться, из-за чего находящееся между ними соединение оказывается стеклообразующим (рис. 4).

Эффект появления области стеклования в области эвтектик непосредственно связан с критерием Г.Роусона: чем ниже температура, тем больше значение этого критерия, а значит, и составы, окружающие эвтектику, проявляют большую склонность к стеклообразованию, чем те, которые удалены от эвтектик. Это явление названо Г.Роусоном «эффектом температуры ликвидуса».

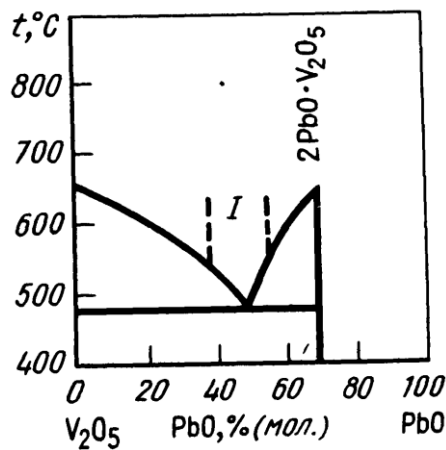


Рис. 3. Связь между областью стеклообразования *I* и диаграммой состояния стеклообразующей системы $V_2O_5 - PbO$.

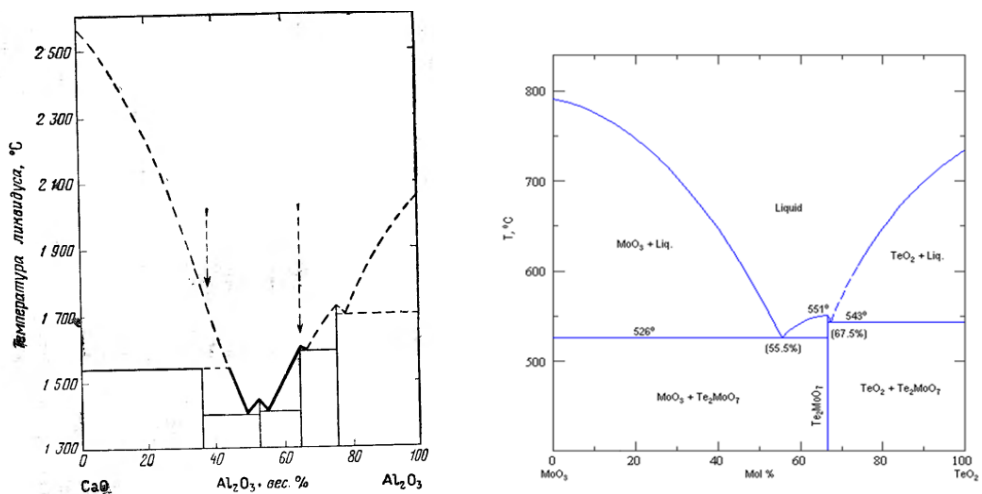


Рис. 4. Связь между областью стеклообразования и диаграммой состояния систем $CaO - Al_2O_3$ и $TeO_2 - MoO_3$.

Эффект температуры ликвидуса объясняет существование условных стеклообразователей, которые в принципе способны образовывать стекла, но лишь при более благоприятных условиях. Такими условиями являются снижение температуры ликвидуса благодаря присутствию в расплаве второго оксида (см. рис. 4) и, следовательно, снижению тепловой энергии, становящейся недостаточной для разрыва связей и последующей кристаллизации. Кроме того, второй оксид способен изменять структуру расплава и структуру фаз, кристаллизующихся из расплава, способствуя стеклообразованию. Таким образом, исследование диаграмм состояния в значительной степени облегчает понимание процесса стеклообразования в двойных и многокомпонентных системах.

К практически аналогичным выводам в 1947 году пришли К.П.Куманин, Е.Я.Мухин и Н.Г.Гуткина. В стеклообразующих системах в пределах поля кристаллизации данного соединения (в общем случае для соединения, плавящегося конгруэнтно) максимальной кристаллизационной способностью будет обладать стекло, соответствующее составу соединения. Для стекол других составов в этом же поле кристаллизации наблюдается прогрессивное уменьшение кристаллизующей способности по мере удаления их составов от состава соединения. Кристаллизующая способность достигает минимума в областях совместной кристаллизации данного соединения с соединениями других химических составов.

В соответствии с работами Дж.Неуфвилла (1972), С.Овшинского (1976) и **Г.Фрицше** (1984), важным параметром, определяющим стабильность некристаллического материала, общее напряжение в нем и относительную тенденцию к стеклообразованию, является ковалентная связанность сетей атомов. Число соседей, с которыми усредненный атом в сети имеет ковалентные связи (ковалентное координационное число) определяет связанность сети. Среднее ковалентное координационное число (ККЧ) положено в основу упрощенной классификационной схемы некристаллических тел (рис. 5). В данной классификации материалы с $ККЧ > 4$ представляют собой кристаллические металлы с плотноупакованной структурой. Значение $ККЧ = 3 - 4$ характерно для перенапряженных аморфных тел, получаемых путем осаждения на подложки при температуре ниже температуры кристаллизации. Составы, имеющие $ККЧ = 2 - 3$, легко превращаются в стекло. Материалы с $ККЧ < 2$ обнаруживают свойства недостаточно связанных аморфных тел.

Авторы этой концепции не претендуют на количественную строгость при соотношении ковалентной связанности и тенденции к стеклообразованию. Так, образование стекол оказалось возможным в системе $Si-As-Te$ со связанностью более 3. Явление стеклообразования наблюдается в системе $Cs-Te$, для которой $ККЧ < 2$, и прогнозируется в ряде других аналогичных систем. В работе Г.Фрицше показано, что оптимальное для стеклообразования значение $ККЧ = 2.45$. При такой связанности ближний порядок, диктуемый силами растяжения и искривления связей, полностью

истощает локальные степени свободы, еще не вызывая перенапряжений. В этих условиях тенденция к стеклообразованию максимальна.

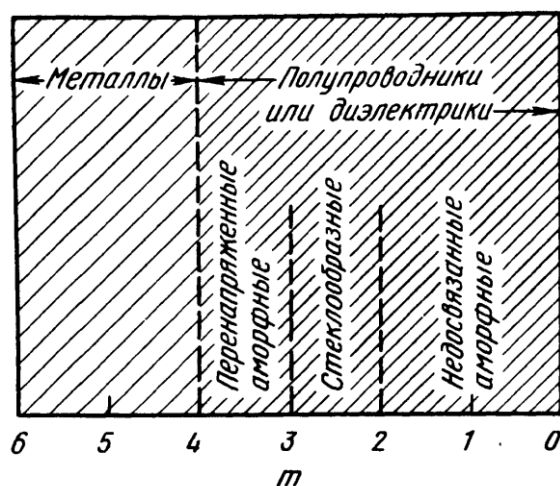


Рис. 5. Классификация некристаллических тел.

Существенный вклад в понимание стеклообразования в халькогенидных системах внесла концепция стеклообразования С.А.Дембовского (1977).

В качестве количественной меры, характеризующей систему, С.А.Дембовский использовал среднее число валентных электронов – отношение числа валентных электронов всех атомов к числу самих атомов. С увеличением среднего числа валентных электронов (ВЭ) улучшается способность к стеклообразованию. Для халькогенидов, отвечающих значению ВЭ = 4 – 6, характерно образование стекол, что хорошо согласуется с критерием стеклообразования А.Винтер-Кляйн, в соответствии с которым число p -электронов находится в интервале от 2 до 4. Бинарные халькогениды, имеющие ВЭ = 2.67 – 4.5, образуют стекло только в сложных системах. Некоторые из бинарных соединений, имеющих ВЭ = 4.8 – 5.71, сами способны к стеклообразованию.

Далее С.А.Дембовский указывает на полуколичественную корреляцию разности Δ среднего числа валентных электронов и координационного числа $\Delta = (ВЭ - КЧ)$ и способность к стеклообразованию. Хорошие стеклообразователи имеют самые высокие величины $\Delta = 4 - 2.5$, тогда как у плохих $\Delta = 2$, а у веществ не образующих стекло $\Delta < 2.0$.

С.А.Дембовский отмечает важность роли в стеклообразовании неподеленных пар электронов, ссылаясь на А.Смекала, который считал, что способность к стеклообразованию связана с деформацией и искажением валентного угла, и что к стеклообразованию проявляют наибольшую тенденцию элементы или соединения с участием элементов VI группы. Они, отмечает С.А.Дембовский, как раз и имеют оптимальное число неподеленных пар. Он также утверждает, что именно неподеленные пары электронов отвечают за стеклообразование, и их следует рассматривать как

причину, приводящую к деформации, искажению валентного угла и, как следствие этого, – к потере дальнего порядка и аморфизации твердого тела.

Наличие неподеленной пары определяет ее положение в одной из вакантных вершин координационного многогранника. С.А.Дембовский в своих рассуждениях использует отношение $\psi = \Delta/VЭ$, которое характеризует долю неподеленных электронных пар среди всех электронных пар. На ψ -шкале стеклообразующие вещества занимают четко фиксированное положение в интервале $\psi = 0.5 - 0.66$, и ни одно нестеклообразующее вещество не попадает в них. Таким образом, для осуществления стеклообразного состояния необходимо участие строго определенной доли неподеленных пар электронов.

1.5. Кинетическая теория стеклообразования

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления кристаллизация происходит не как мгновенное превращение вещества из жидкости в твердое тело, а в результате роста кристаллов из определенного числа центров или зародышей, происходящего с конечной скоростью. Для многих веществ скорость роста кристаллов высока и число зародышей, возникающих в единице объема, велико. Такие вещества не образуют стекол. Стеклообразующие материалы не склонны к легкой кристаллизации при охлаждении. Стеклообразование может быть вызвано малой скоростью роста кристаллов, малой скоростью образования зародышей или и тем, и другим. В кинетической теории стеклообразования детально рассматривается процесс образования зародышей кристаллизации и процесс их роста и устанавливаются предельные значения скоростей этих процессов, которые нельзя превышать, если необходимо, чтобы жидкость при охлаждении образовывала стекло.

Получение стекла достигается охлаждением расплава. Этот процесс отражается перемещением по оси температур справа налево (рис. 6). На оси температур имеется ориентир T_1 – температура плавления вещества или температура ликвидуса смеси веществ. На этом рисунке схематично показаны две кривые – температурные зависимости скорости образования центров кристаллизации (СОЦ) и скорости роста кристаллов (СРК).

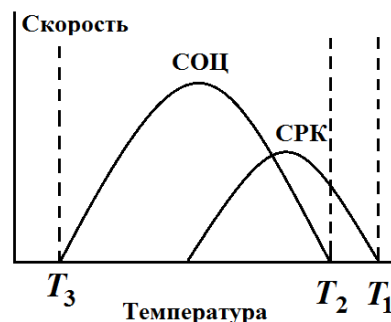


Рис. 6. Температурная зависимость скорости образования центров кристаллизации СОЦ и линейной скорости роста кристаллов СРК.

При температуре плавления T_1 свободная энергия вещества одинакова независимо от того, находится ли это вещество в кристаллическом или жидком состоянии. При более высокой температуре жидкая фаза термодинамически стабильна. При более низких температурах свободная энергия ниже для кристаллической формы, и, если имеются центры кристаллизации, жидкость кристаллизуется. Рост кристаллов происходит на имеющихся в системе центрах кристаллизации. Центры кристаллизации могут присутствовать в жидкости даже при температурах выше температуры плавления. Ими могут быть частицы нерасплавленных кристаллов, примесные гетерофазные включения и шероховатости на стенках сосуда. При отсутствии центров кристаллизации твердая фаза не образуется, несмотря на переохлаждение расплава.

Самопроизвольное образование центров кристаллизации в объеме жидкой фазы становится заметным при большем переохлаждении (температура T_2) в области термодинамической устойчивости твердой фазы. Следовательно, в интервале температур от T_1 до T_2 существует область метастабильного состояния жидкости.

Образование зародыша, т.е. очень маленького объема кристаллической фазы в жидкости обязательно вызывает возникновение поверхности раздела фаз кристалл – жидкость. Устойчивые зародыши образуются с заметной скоростью только при условии, что жидкость переохлаждена до температуры ниже критической, при этом величина требуемого переохлаждения зависит от относительных величин свободной энергии поверхности раздела фаз и свободной энергии кристаллизации.

Как только образовался устойчивый зародыш, он начинает расти со скоростью, определяемой скоростью диффузии атомов, необходимых для роста, к поверхности кристалла и легкостью, с которой эти атомы освобождаются от притяжения соседних атомов в жидкой фазе и образуют новые связи в положениях, определяемых кристаллической решеткой растущего кристалла.

Характер температурных зависимостей скорости роста кристаллов и скорости образования центров кристаллизации одинаков. По мере снижения температуры обе эти величины достигают максимума и при дальнейшем охлаждении уменьшаются практически до нуля. При достижении температуры T_3 образование зародышей и рост кристаллов протекают с такой малой скоростью, что практически не заметны. Следовательно, ниже этой температуры жидкое состояние вновь оказывается метастабильным. В отвердевшем стекле в силу его высокой вязкости кристаллизация не происходит. Если жидкость удастся охладить до этой температуры, то получается стабильное стекло.

Положения максимумов на кривых СОЦ и СРК не совпадают. Первый из них располагается при более низкой температуре. Стеклообразное состояние более устойчиво для систем, у которых эти максимумы удалены друг от друга и малы по величине. При охлаждении стеклообразующих жидкостей, не содержащих затравок, до температуры T_2 кристаллизация не наступает из-за отсутствия зародышей. Остается надеяться, что при дальнейшем охлаждении они будут появляться в незначительном количестве, а если тем не менее их образования избежать не удастся и скорость образования центров кристаллизации окажется высокой, то скорость роста кристаллов снизится настолько, что кристаллы не смогут достичь заметных размеров.

Таким образом, условия охлаждения расплавов оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации и стеклования. Чем больше склонность к самопроизвольной кристаллизации, тем более высокую скорость охлаждения нужно применять, чтобы достичь стеклообразного состояния вещества.

1.6. Физико-химические свойства теллуридных стекол

1.6.1. Область стеклообразования

Физико-химические свойства теллуридных стекол в основном определяются свойствами и структурой оксидов, входящих в их состав. Свободная двуокись теллура TeO_2 практически не является стеклообразователем и получена в стеклообразном виде лишь в условиях сверхскоростной закалки расплава. Она существует в четырех кристаллических модификациях $\alpha\text{-TeO}_2$, $\beta\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ и $\delta\text{-TeO}_2$. Структурной единицей каждой из них является группа атомов TeO_4 . Эти модификации отличаются значениями длин связей и валентных углов. α -Модификация TeO_2 (минерал парателлуриит) характеризуется трехмерной структурой, его кристаллическая решетка относится к ромбической сингонии. При температуре $485\text{ }^\circ\text{C}$ происходит превращение $\alpha\text{-TeO}_2$ в $\beta\text{-TeO}_2$. β -Модификация TeO_2 (минерал теллуриит) имеет слоистую структуру, построенную из групп TeO_4 , которые образуют пары, связанные общими ребрами. Температура плавления диоксида теллура составляет $732\text{ }^\circ\text{C}$. γ -Модификация TeO_2 при нормальных условиях является метастабильной и появляется как первая фаза при кристаллизации TeO_2 . Метастабильная $\delta\text{-TeO}_2$ кристаллическая фаза была обнаружена при кристаллизации стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ богатых диоксидом теллура.

Сравнительно устойчивые стекла на основе двуокиси теллура образуются в двойных, тройных и более сложных оксидных системах при сочетании TeO_2 с многими другими оксидами (Li_2O , Na_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , P_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , MgCl_2 , BaCl_2 , Tl_2O , BeO , BaO , PbO , V_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , SeO_2 , ThO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 и др.).

В таблице 1 представлены области стеклообразования в некоторых двойных теллуридных системах.

На рисунке 7 представлена фазовая диаграмма системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$. В ней установлено существование двух эвтектик. Первая из них содержит 44.5 % мол. MoO_3 и плавится при $526\text{ }^\circ\text{C}$, вторая эвтектика содержит 32.5 % мол. MoO_3 и плавится при $543\text{ }^\circ\text{C}$. Так же установлено образование сложного оксида Te_2MoO_7 , конгруэнтно плавящегося при $551\text{ }^\circ\text{C}$, и существующего в двух модификациях.

α -Модификация Te_2MoO_7 относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 4.286$, $b = 8.618$, $c = 15.945\text{ \AA}$, $\beta = 95.67^\circ$, $Z = 4$ и пространственной группой $P2_1/c$. Пара октаэдров MoO_6 в его структуре связана гранями в группы $[\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$.

β -Модификация получена при охлаждении расплава $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ на воздухе и она представляет собой стеклообразное вещество. Структура этой модификации представляет собой тетраэдры $[\text{TeO}_4]$, тригональные бипирамиды $[\text{MoO}_5]$ и связанных вместе структурных единиц $[\text{Mo}_2\text{O}_8]$.

Таблица 1. Границы области стеклообразования в бинарных системах на основе диоксида теллура.

Система	Область стеклообразования	
	Содержание второго оксида	
	% мол.	% масс.
WO ₃ -TeO ₂	6.0-35.0	8.5-43.9
V ₂ O ₅ -TeO ₂	9.0-57.0	10.0-60.0
Tl ₂ O-TeO ₂	13.5-37.5	29.3-61.3
In ₂ O ₃ -TeO ₂	6.5-14.0	10.8-22.0
ZnO-TeO ₂	9.5-39.5	5.1-24.9
PbO-TeO ₂	10.5-22.0	14.1-28.2
Nb ₂ O ₅ -TeO ₂	2.0-25.0	3.3-35.7
Ta ₂ O ₅ -TeO ₂	1.5-2.0	4.0-5.3
ThO ₂ -TeO ₂	8.5-10.0	13.3-15.5
Al ₂ O ₃ -TeO ₂	4.5-15.5	2.9-10.5
La ₂ O ₃ -TeO ₂	4.5-9.5	8.8-17.6
BeO-TeO ₂	11.0-23.0	3.0-7.0
MgO-TeO ₂	12.0-34.5	3.3-11.6
SrO-TeO ₂	10.0-13.0	6.7-8.9
BaO-TeO ₂	7.0-20.0 и 36.0-36.5	6.7-19.3 и 35.0-35.5
Li ₂ O- TeO ₂	13.0-30.5	2.7-7.8
Na ₂ O-TeO ₂	8.5-40.5	3.5-20.9
K ₂ O- TeO ₂	4.5-23.0	2.7-14.9

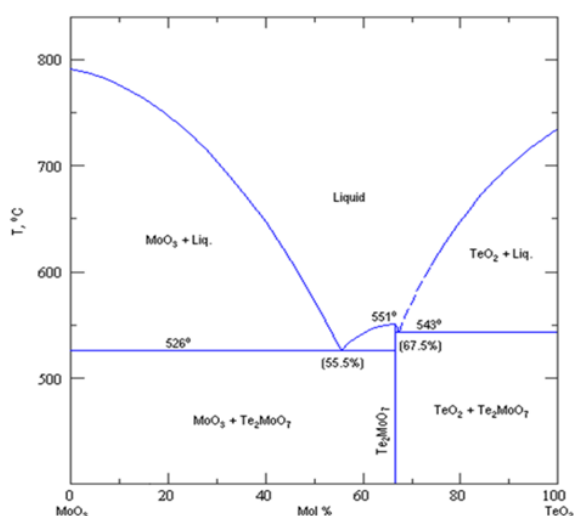


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы TeO₂ – MoO₃.

Нижняя граница области стеклообразования в бинарной теллуритно-молибдатной системе составляет 12.5 % (мол.) триоксида молибдена, а верхняя граница составляет 70 % (мол.) триоксида молибдена, а при большем его содержании до 80 %, наблюдалась кристаллизация стекол.

Сам триоксид молибдена (α -MoO₃) является высшим оксидом молибдена и представляет собой кристаллический порошок, белый на холоду и желтеющий при нагревании. Кристаллическая структура построена из октаэдров MoO₆ и тетраэдров MoO₄. Температура плавления MoO₃ равна 795 °С.

1.6.2. Термические свойства стекол

Большинство неорганических соединений плавится с образованием жидкостей, вязкость которых примерно такая же, как у воды. Когда такие жидкости охлаждаются, при температуре, соответствующей температуре плавления, происходит быстрая кристаллизация. Кристаллизация происходит даже при очень быстром охлаждении. Существует ряд веществ, образующих при плавлении очень вязкие жидкости. Если такую жидкость выдерживать некоторое время при температуре немного ниже температуры плавления, она будет медленно кристаллизоваться, так как в этих условиях кристаллическая фаза термодинамически более устойчива, чем жидкость. Если же вместо того, чтобы поддерживать температуру постоянной, жидкость непрерывно охлаждаются, то в зависимости от скорости охлаждения кристаллизация может произойти, а может и не произойти. Если скорость охлаждения очень мала, жидкость будет кристаллизоваться, по крайней мере, до некоторой степени, но при больших скоростях охлаждения кристаллизация не произойдет, даже если значительно снизить температуру. По мере понижения температуры вязкость жидкости непрерывно возрастает и, в конце концов, достигает такой большой величины, что вещество уже находится в твердом состоянии. Это твердое вещество будет представлять собой стеклообразный материал.

Взаимосвязь между жидким, кристаллическим и стеклообразным состояниями устанавливается с помощью диаграммы объем — температура для стеклообразующего вещества (рис. 8).

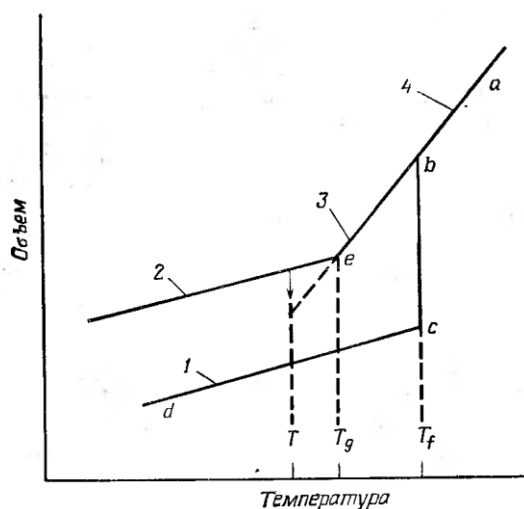


Рис 8. Диаграмма объем-температура для стеклообразного материала.

1 – кристаллическая фаза, 2 – стеклообразная фаза, 3 – переохлажденная жидкость, 4 – жидкая фаза.

При охлаждении жидкости из состояния обозначенного точкой *a*, объем ее уменьшается по прямой *ab*. Если скорость охлаждения достаточно мала и в расплаве присутствуют центры кристаллизации, при температуре T_f произойдет кристаллизация, сопровождающаяся уменьшением объема на величину *bc*. В ходе дальнейшего охлаждения объем кристаллического вещества уменьшается (по прямой *cd*). Но если скорость охлаждения

достаточно велика, кристаллизация при температуре T_f не происходит. В результате последующего охлаждения объем переохлажденной жидкости уменьшается по прямой be , которая представляет собой продолжение прямой ab . При определенной температуре T_g кривая переохлажденной жидкости резко изменяет направление и дальше идет почти параллельно линии, характеризующей уменьшение объема кристаллического вещества. Температура T_g , при которой наблюдается излом кривой объем — температура для переохлажденной жидкости, называется температурой начала интервала размягчения или температурой стеклования. Вещество можно называть стеклом только в том случае, когда температура его ниже T_g . В интервале температур между T_g и T_f вещество представляет собой переохлажденную жидкость. При T_g вязкость вещества очень велика. Различие между переохлажденной жидкостью и стеклом станет понятным, если рассмотреть, как изменятся свойства стекла, если поддерживать постоянную температуру T (которая немного ниже температуры T_g). Объем стекла при этом медленно уменьшается, и конечное его значение отвечает точке пересечения прямой, соответствующей температуре T и пунктирной линии, являющейся продолжением кривой зависимости объем — температура для переохлажденной жидкости. Другие свойства стекла также меняются со временем при температуре, близкой к температуре стеклования. Этот процесс, при котором стекло достигает более устойчивого состояния называется стабилизацией. При температурах выше T_g такая зависимость свойств от времени не наблюдается. Переохлажденная жидкость не может достигнуть более устойчивого состояния без кристаллизации. В отличие от переохлажденной жидкости стекло при температуре значительно ниже T_g может в принципе достичь более устойчивого состояния в течение достаточно длительного периода времени. В результате влияния стабилизации свойства стекла зависят в определенной степени от скорости охлаждения, особенно в интервале, близком к T_g . Кроме того, точное значение T_g зависит от скорости охлаждения: оно тем ниже, чем меньше скорость охлаждения.

Экспериментальное измерение температуры стеклования (T_g) выполняют при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА) или дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

При нагревании образцов стекол с постоянной скоростью в условиях ДСК наблюдается зависимость, изображенная на рисунке 9. На нем показано различие в поведении кристаллического материала и стеклообразного.

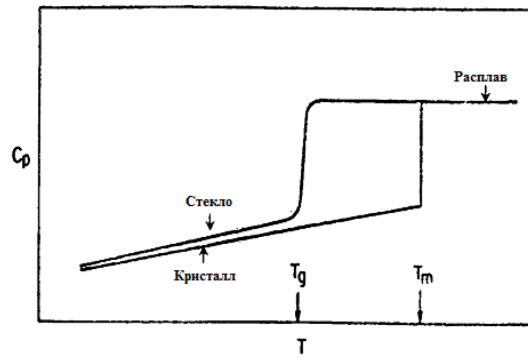


Рис 9. Зависимость C_p от температуры для кристаллического и стеклообразного материала.

При температуре выше T_g для стеклообразного материала возможно появление на кривых ДТА и ДСК пиков, отвечающих процессам кристаллизации (T_x) и плавлению образовавшихся кристаллов (T_m).

На рисунке 10 изображена зависимость температуры стеклования от состава в двух бинарных теллуридных стеклах, содержащих триоксид молибдена или вольфрама.

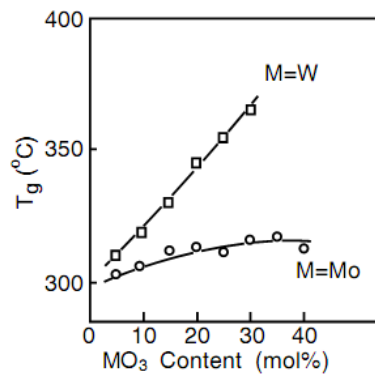


Рис 10. Зависимость температуры стеклования от состава бинарного теллуридного стекла.

Для системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ наблюдается линейная зависимость T_g от мольной доли триоксида вольфрама, тогда как для стекол, содержащих триоксид молибдена, наблюдается более сложная зависимость.

1.6.3. Оптические свойства стекол

Взаимодействие квантов света с кристаллическим или стеклообразным веществом может проходить по нескольким направлениям и это зависит от состава образца, характера и типа фаз, присутствующих в материале. Весь исходный поток излучения (Φ), падающий на вещество, расщепляется на отраженное (φ_r), прошедшее (φ_t), рассеянное (φ_s) и поглощенное (φ_a) излучение так, что

$$\Phi = \varphi_r + \varphi_t + \varphi_s + \varphi_a$$

Наиболее важным параметром, отражающим оптическое пропускание, является коэффициент поглощения излучения α , связанный с интенсивностью подающего на образец излучения (I_0), интенсивностью прошедшего излучения (I), коэффициентом пропускания (τ) и оптической длиной пути (l) соотношением:

$$\tau = I/I_0 = \exp(-\alpha l)$$

Коэффициент поглощения, выраженный в децибеллах, связан с интенсивностью падающего и прошедшего излучения соотношением:

$$\alpha = 10 \times \lg(I_0/I),$$

Комбинация этих уравнений дает формулу, связывающую коэффициент поглощения α , выраженный в децибелах на километр, и оптическую плотность образца $A(\text{см}^{-1})$:

$$\alpha_{\text{дБ/км}} = 4.3 \times 10^5 \times A_{\text{см}^{-1}}$$

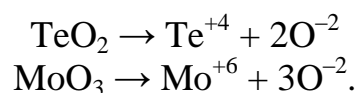
Прозрачность стекла в определенном интервале длин волн определяется наличием собственного поглощения. В оксидных стеклах этот интервал колеблется от ближнего УФ до ближнего ИК. Поглощение в УФ области связано с переходом электронов на различные валентные уровни. УФ фотоны имеют энергию, достаточную для возбуждения электронов, образующих кислородных связи в сетке стекла, на более высокие энергетические уровни. Таким образом, положение УФ края поглощения определяется энергией связи электронов, которые относятся к энергии связи атомов в сетке стекла. Эта коротковолновая граница пропускания носит также названия края поглощения и отвечает оптической ширине запрещенной зоны. Область оптического пропускания (оптическое окно) с длинноволновой стороны ограничена многофононным поглощением, связанным со сложными комбинированными колебаниями в группах ближнего порядка.

Помимо собственного поглощения матрицей стекла снижение оптической прозрачности может происходить в результате действия других факторов, которые зависят от метода синтеза стеклообразующего расплава, его состава, времени и материала контейнера для получения и формования стекла. К их числу относятся микронеоднородности в расплаве и в стекле, обусловленные незавершенностью гомогенизации расплава на стадии

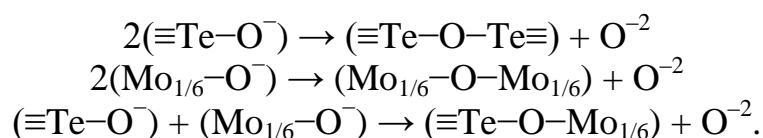
плавления шихты. Они могут проявляться в виде свилей и фазовых включений макрокомпонентов стекла. Основными причинами их возникновения являются неоптимальные температурные режимы плавления шихты и охлаждения расплава. Другой причиной выступают примеси ионов $3d$ -элементов, обладающих значительным поглощением в видимой и ближней ИК-областях спектра. Высокие температуры и продолжительное выдерживание стеклообразующего расплава при них способствуют поступлению примесей металлов из стенок тигля. Для стекол, содержащих триоксид молибдена, дополнительным фактором является образование в расплаве атомов молибдена в низших состояниях окисления, образовавшиеся в результате окислительно-восстановительной реакции. При получении стекла все вышеперечисленные факторы могут действовать одновременно и их контроль является основополагающей задачей при получении высококачественных стекол с низкими оптическим поглощением.

При получении теллурично-молибдатного стекла из бинарных оксидов теллура и молибдена, по достижении определенной температуры происходит их плавление и протекают различные химические превращения. При этом в расплаве может формироваться сетка на основе вновь образовавшихся связей Te-O-Mo и связей, присутствующих в исходных соединениях (Te-O-Te и Mo-O-Mo). Примесные атомы переходных элементов, присутствующие в исходных реактивах или поступившие извне, занимают пустоты в структуре, уменьшая при этом свободный объем в расплаве, и придают большую подвижность образующейся сетки и ее элементам. При этом вязкость расплава уменьшается и активируются диффузионные процессы которые разрушают кислородные многогранники исходных соединений и формируются полиэдры с новым координационным окружением в центре которого оказывается примесный ион переходного атома. Как правило, такие процессы сопровождаются окислительно-восстановительными превращениями, которые можно формально изобразить в виде несколько стадий уравнениями реакций.

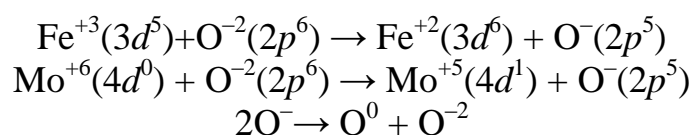
Разрушение(диссоциация) исходных соединений:



Построение сетки будущего стекла:



Окислительно-восстановительные превращения в расплаве:



Поскольку кислородные атомы, выступающие в качестве лиганда, обладают слабым поляризующим действием (примерно 10% от такового для молекул воды), то для большей части кислородсодержащих стекол оптические характеристики будут отличаться незначительно.

Поглощение электромагнитного излучения стеклом в большей части связывают с присутствием в его составе ионов переходных и/или редкоземельных элементов. Эти ионы придают стеклу характерную окраску и в тоже время могут производить обратный эффект обесцвечивания стекла. В настоящее время объяснение и описание подобных эффектов выполняют на основании теории валентных связей, кристаллического поля и молекулярных орбиталей. Основные положения этих теорий, применительно к ионам переходных элементов, собраны под названием «теория поля лигандов». Используемые в этом методе подходы позволяют рассчитать спектральные характеристики применительно и для стеклообразного состояния. Теория поля лигандов изучает взаимодействие лигандов с d и f -орбиталями центрального атома, которые расщепляются по энергетическим уровням.

Придание окраски стеклу примесями переходных металлов связано, как правило, с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением комплексного иона лигандами. Форма и пространственное расположение d -орбиталей и их энергетических уровней приведена на рисунке 11.

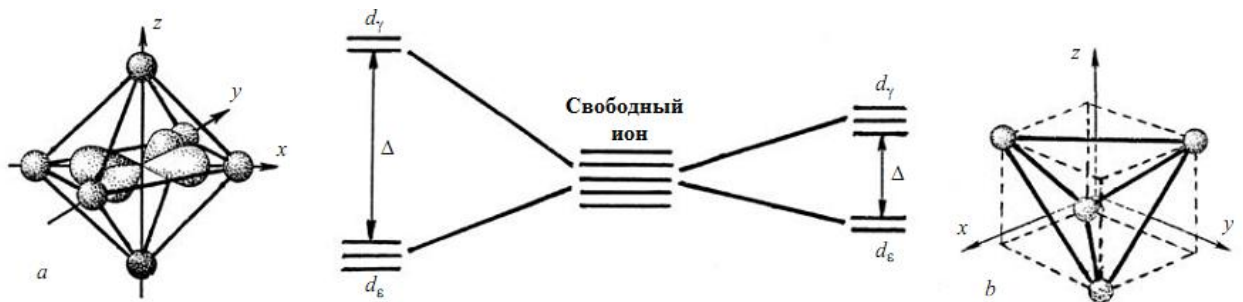


Рис 11. Расщепление энергетических уровней d -электронов в поле лиганда кислорода октаэдрической(а) и тетраэдрической(б) симметрии.

В поле лиганда октаэдрической симметрии три электронные орбитали (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) занимают низший энергетический уровень d_ϵ , а две другие орбитали ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) занимают высший уровень d_γ . Противоположное расположение наблюдается для поля тетраэдрической симметрии. Заполнение электронами расщепленных подуровней происходит, начиная с самого низшего уровня.

Расщепление Δ зависит от природы лиганда и конфигурации комплекса. Оно может быть рассчитано квантовыми методами и определено на основании экспериментальных данных по спектрам поглощения комплексных ионов.

Поглощение излучения в видимой, ультрафиолетовой и ближней ИК-областях спектра происходит за счет переходов электронов в ионах d -элементов на различные энергетические уровни. На основании принципов квантовой механики не все переходы разрешены. В частности, запрет, связанный с квантовыми числами орбиталей (правило отбора Лапорта) и запрет, связанный с изменением числа неспаренных электронов (правило отбора по спину). Эти запреты снижают интенсивность $d-d$ переходов и могут быть сняты при образовании окрашенного комплекса, особенно в случае искажении симметрии центрального атома (эффект Яна -Теллера).

Данные, полученные на основании теории поля лигандов, позволяют определить основные параметры окраски стекол. В таблице 2 представлена основная информация об ионах переходных элементов.

Табл. 2. Основные характеристики ионов 3d-элементов.

Ион металла	Электронная конфигурация	Координационное число	Расщепление d-орбиталей, см ⁻¹	Электронное расположение		Комплексный ион	Тип гибридизации	Цвет стекла
				d_x	d_y			
Cr ⁶⁺	$3d^0$	4				[CrO ₄] ²⁻	sd^3	Желтый
Ti ³⁺	$3d^1$	6	18,200			[TiO ₆] ³⁻	d^2sp^3	Бесцветный
V ³⁺	$3d^2$	6	15,800	↑↑		[VO ₆] ³⁻	d^2sp^3	Бесцветный или зеленоватый
Cr ³⁺	$3d^3$	6	15,500	↑↑↑		[CrO ₆] ³⁻	d^2sp^3	Зеленый
Mn ³⁺	$3d^4$	6*	18,700	↑↑↑	↑	[MnO ₆] ³⁻	d^2sp^3	Фиолетовый
Mn ²⁺	$3d^5$	4	3100	↑↑↑	↑↑	[MnO ₄] ²⁻	sd^3	Бесцветный или желтоватый
Fe ³⁺	$3d^5$	6	12,200	↑↑↑	↑↑	[FeO ₆] ³⁻	d^2sp^3	Желто-зеленый
Fe ²⁺	$3d^6$	6	9300	↓↑↑↑	↑↑	[FeO ₆] ²⁻	d^2sp^3	Сине-зеленый
Co ²⁺	$3d^7$	4	3700	↑↑↑	↑↓↑↑	[CoO ₄] ²⁻	sd^3	Темно-синий
Ni ²⁺	$3d^8$	4	3400	↑↑↓↑	↑↓↓↑	[NiO ₄] ²⁻	sd^3	Желто-коричневый
Cu ²⁺	$3d^9$	6*	11,200	↓↓↓↑↑↑	↑↓↑	[CuO ₆] ²⁻	d^2sp^3	Светло-синий

*-тетрагональное искажение(эффект Яна-Теллера)

Внутрикомплексные взаимодействия лигандов и центрального атома приводят к поглощению электромагнитного излучения и появлению окраски стекла. Полосы поглощения основных переходных элементов находятся в диапазоне длин волн от 200 до 1200 нм и обусловлены главным образом электронными переходами d -электронов центрального атома.

Интенсивность окраски стекла может быть объяснена различным распределением электронов на орбиталях в поле координационного полиэдра. Для соединений с октаэдрической симметрией наблюдается более слабая окраска, чем для комплексов с тетраэдрической симметрией поля. Центральный атом со степенью окисления +3, как правило, обладает меньшим радиусом, чем атом в степени окисления +2 и соответственно более сильным поляризующим фактором. В этом случае расщепление энергетических уровней становится больше и полосы поглощения смещаются в коротковолновую область спектра. Поглощение в

длинноволновой части видимого спектра и ближней ИК-области характерно для двухзарядных ионов.

Качественную и количественную характеристику влияния переходных элементов на оптические свойства стекол производят на основании спектров поглощения образцов, содержащих примеси *d*-элементов.

Спектр поглощения атомами редкоземельных элементов состоит из набора узких полос, обусловленных электронными переходами во внутренних электронных слоях. Содержание примесей РЗЭ в стеклах без специального их введения, как правило, находятся на очень низком уровне и не оказывают существенного влияния на оптические потери. В отличие от РЗЭ в спектре поглощения ионами переходных металлов наблюдаются широкие полосы с одним или несколькими максимума. Вид спектра поглощения и его характеристики определяются состоянием окисления примесного атома и, следовательно, зависят от условий и способа получения стеклообразного материала.

Вопрос о количественном влиянии примесей *3d*-переходных металлов на оптическое поглощение в стеклах исследуется на протяжении многих десятилетий. И они подробно описаны для кварцевых, силикатных, фторидных, фосфатных и фторофосфатных системах.

Исследования поглощения ионами переходных металлов в силикатных стеклах показывают, что основной вклад в поглощение света стеклом в области 500 до 1100 нм вносят примеси меди, железа и никеля (рис. 12).

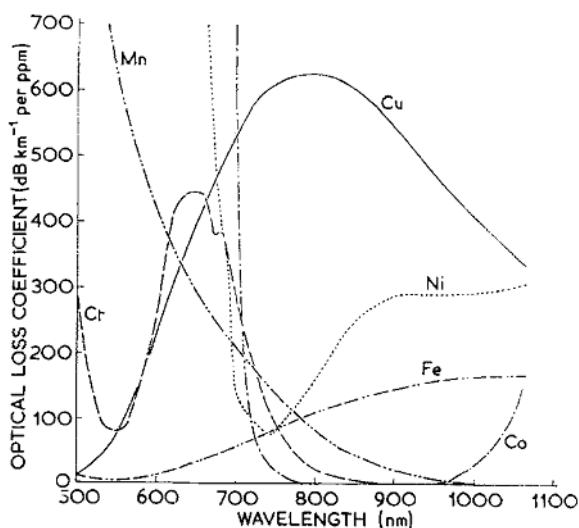


Рис 12. Удельное поглощение примесями переходных металлов в силикатных стеклах.

Широкие полосы поглощения меди и железа с максимума 800 и 1100 нм вызваны двухвалентными ионами. Марганец в степени окисления +3 дает сильное поглощение на 490 нм с интенсивностью около 800 дБ/(км×прпм). Стекла, легированные никелем, показывают две группы полос в ближней ИК-области (около 930 и 1100 нм) и группу полос в коротковолновом диапазоне с интенсивностью 1100 дБ/(км×прпм) при 550 нм.

Такие же интенсивные и узкие полосы имеет кобальт – 7500 дБ/(км×ppm) на длине волны 550 нм.

Для германосиликатных стекол спектры поглощения $3d$ -элементами сопоставимы с таковыми для силикатных стекол. Установлено, что Ti^{4+} имеет максимум поглощения на длине волны 590 нм. Ион V^{4+} имеет три группы полос с максимума 1020, 620 и 430 нм, ион Cr^{3+} имеет три полосы поглощения с максимума 640, 658 и 698 нм. Для марганца характерно присутствие в двух степенях окисления Mn^{2+} и Mn^{3+} с максимумами поглощения 430 и 490 нм, соответственно. Ион Fe^{2+} в октаэдрической координации имеет максимум поглощения при 1050 нм, тогда как ион Fe^{3+} имеет максимум поглощения 380 нм. Для Cu^{2+} характерна интенсивная полоса с максимумом 780 нм.

Литературных данных о количественном описании примесей переходных металлов в теллуридных стеклах представлено весьма малым числом публикаций.

Для теллуридно-вольфраматного стекла состава $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$ в области длин волн 450 – 2700 нм установлена спектральная зависимость коэффициента экстинкции ионов Ni^{2+} . Спектр поглощения стекла содержит две широкие полосы с максимума вблизи 810 и 1320 нм (рис. 13). Для полосы с максимумом 1320 нм найден коэффициент экстинкции равный $20.2 \pm 0.8 \text{ см}^{-1} (\text{масс. \% Ni})^{-1}$ или $870 \pm 35 \text{ дБ}/(\text{км} \times \text{ppm Ni})$.

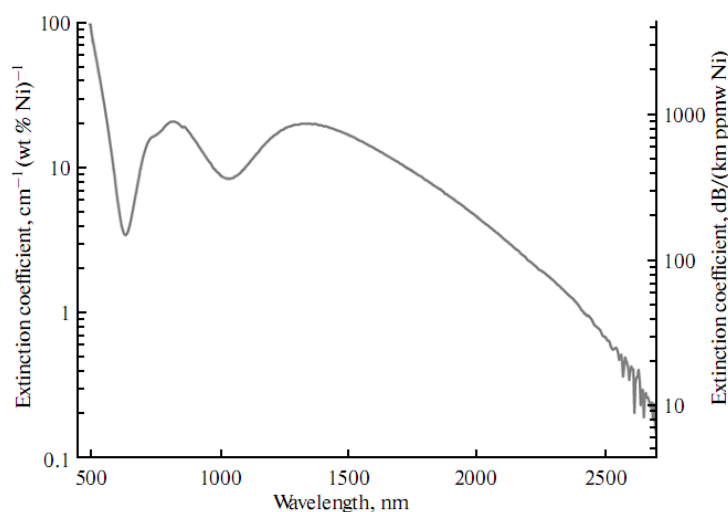


Рис 13. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции для примесных ионов Ni^{2+} в теллуридном стекле $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$.

Для ионов Cu^{2+} в цинк-теллуридном стекле наблюдается максимум поглощения на длине волны ~ 700 нм с «хвостом», распространяющийся в область 1500 нм (рис. 14).

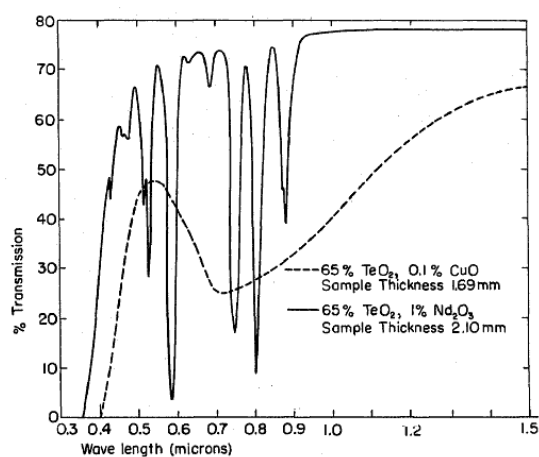


Рис. 14. Спектр пропускания цинк-теллуридных стекол.

Особенностью оптических свойств теллуридно-молибдатных стекол является высокий уровень поглощения в видимой и ближней ИК-области. Он возрастает при увеличении содержания триоксида молибдена в стекле и зависит от температуры и продолжительности плавления исходной шихты при получении стеклообразующего расплава в условиях постоянного содержания большинства *d*-элементов.

Установлено, что добавка MoO_3 заметно влияет на свойства стекла. В стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_3$, полученных из бинарных оксидов, по мере увеличения содержания триоксида молибдена от 10 до 25 % (мол.) MoO_3 наблюдается увеличение оптических потерь в видимой и ближней ИК-областях спектра (рис. 15).

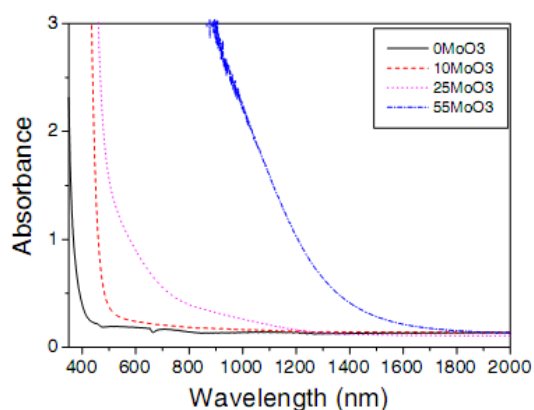


Рис. 15. Спектр поглощения стекол системы $(85-x)\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 5\text{Na}_2\text{O} - x\text{MoO}_3$ с различной концентрацией MoO_3 .

Коротковолновая граница пропускания при этом смещается в область больших длин волн. Подобное явление объясняется на основании допущения присутствия в стекле атомов молибдена в состоянии окисления +5. Ион Mo^{+5} в октаэдрической координации имеет полосы поглощения при $\sim 14\,300\text{ см}^{-1}$ и при $\sim 26\,500\text{ см}^{-1}$, соответствующих переходам между термами ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ и ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$.

Для стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ показано, что с увеличением содержания MoO_3 интенсивность полосы поглощения в интервале длин волн 600 – 1250 нм увеличивается (рис. 16). Эта полоса состоит из запрещенных по спину электронных переходов ${}^2\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$, ${}^2\text{T}_1$, и ${}^2\text{E}$, соответствующие длинам волн 620, 930, и 990 нм в ионе Mo^{+5} .

Сходная картина наблюдается в случае молибдатных стекол, содержащих триоксид висмута, но в отсутствие диоксида теллура. Для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ в области 400 – 1000 нм замечено, что оптическое пропускание зависит от содержания триоксида молибдена и триоксида дивисмута (рис. 17). Эта зависимость проявляется в смещении коротковолновой границы пропускания в область больших длин волн при увеличении содержания триоксида молибдена в стекле.

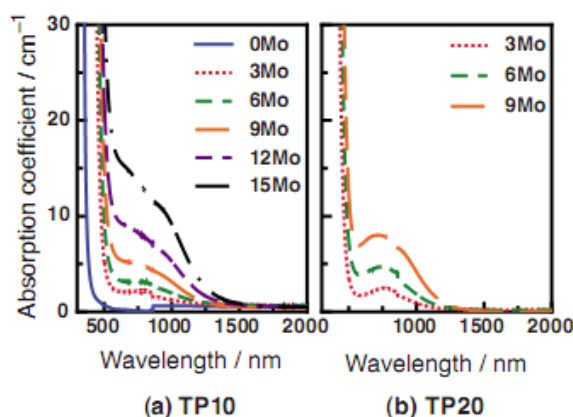


Рис. 16. Спектр поглощения стекол системы $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{P}_2\text{O}_5$ (TPx) с добавкой MoO_3 .

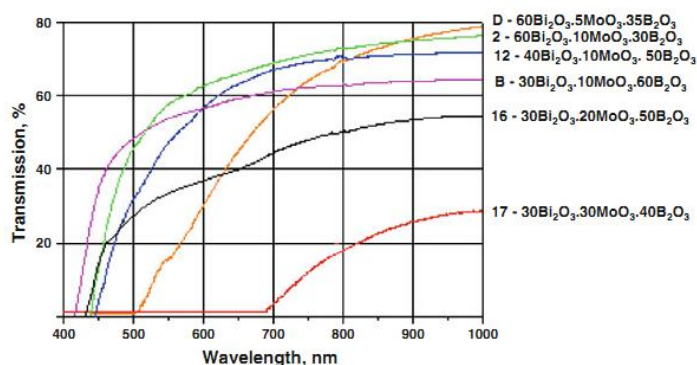


Рис. 17. Спектр пропускания стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$.

Для системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ исследовано влияние температуры и парциального давления кислорода на окислительно-восстановительное равновесие $\text{Mo}^{+5}/\text{Mo}^{+6}$. Показано, что данное равновесие смещается в сторону образования Mo^{+5} при уменьшении парциального давления кислорода в условиях постоянства температуры. Влияние температуры оказывает противоположное действие при постоянном давлении кислорода, а именно, с увеличением температуры происходит уменьшение содержания Mo^{+5} .

1.7. Методы получения теллуридных стекол

Все методы получения теллуридных стекол в зависимости от исходных веществ и способа получения шихты для их синтеза можно разделить на три группы.

Первая группа представлена традиционным способом, состоящем в плавлении мелко растертой смеси оксида теллура с оксидами других элементов в тигле в муфельной печи. Тигель может быть изготовлен из окиси алюминия (алунда), платины, фарфора. Предварительно смесь оксидов может быть прокалена при температуре ниже точки плавления. Температуру синтеза стеклообразующего расплава выбирают таким образом, чтобы все компоненты будущего стекла перешли в расплав. Традиционно она составляет 600 – 1000.

В процессе варки стекла возможно перемешивание расплава мешалкой. Сам процесс обычно проводят в воздушной атмосфере. После полного расплавления компонентов смеси проводят выдержку тигля при этой температуре, длящуюся от 15 минут до 1 часа, с целью более полного перемешивания компонентов. Далее стеклообразующий расплав охлаждают выливанием в форму и проводят отжиг полученного стекла. Материал формы может быть различным – стальные пластины, латунь, медь. Температура и продолжительность отжига зависит от состава стекла, массы образца и может варьироваться от 350 °С до комнатной и проводится в течении нескольких часов.

Стеклообразующий расплав не подвергается, как правило, дополнительной очистке, следовательно, синтез стекла предпочтительнее должен выполняться с использованием оксидов с высокой степенью чистоты.

Применение высоких температур способствует протеканию химического взаимодействия материала тигля со стеклообразующим расплавом, вследствие чего в стекле появляются дополнительные компоненты. Это накладывает некоторые ограничения на материал тигля.

При синтезе стеклообразующего расплава создаются благоприятные условия для испарения части компонентов с повышенной летучестью, а состав стекла отклоняться от задаваемого при приготовлении шихты. Для предотвращения подобного явления в качестве исходных веществ выбирают оксиды с низким давлением пара при температуре синтеза.

Вторая группа методов получения стекол основана на использовании процесса парофазного химического осаждения. Шихту формируют на поверхности нагретых деталей осаждением макрокомпонентов из газовой фазы. Применительно к теллуридным стеклам данный способ использовался при получении стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Осаждение, как правило, проводят в реакторе при пониженном давлении с использованием химических реакций окисления летучих карбониллов, галогенидов, металлоорганических соединений.

К третьей группе относится золь-гель метод получения шихты для синтеза стекол. Исходными веществами в этом методе являются алкоколяты

теллура и других элементов, которые растворяют в этиленгликоле или другом органическом растворителе. Из полученного раствора получают тонкую пленку, которую высушивают и прокаливают при постоянных условиях. Этим способом получены образцы стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2$.

1.8. Изучение спектров стекол

1.8.1. Основы электронной спектроскопии

Современная спектроскопия базируется на квантовой теории, в основе которой лежат фундаментальные квантовые законы, определяющие свойства атомов и молекул. В соответствии с первым постулатом Бора любая атомная или молекулярная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, отвечающих некоторой дискретной (прерывной) или непрерывной последовательности энергии E системы. Любое изменение этой энергии связано со скачкообразным переходом системы из одного стационарного состояния в другое. Для конкретных систем последовательность значений E может быть либо целиком дискретной, либо целиком непрерывной, либо частично дискретной и частично непрерывной. По аналогии с понятием потенциальной энергии как энергии тела, поднятого на различные высоты (уровни), в квантовой механике и спектроскопии принят термин «уровень энергии», или «энергетический уровень». Это понятие легко интерпретировать графически (рис 18.).

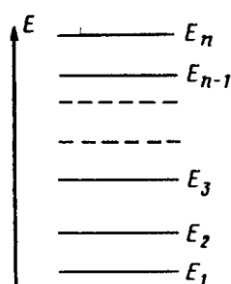


Рис 18. Уровни энергии.

Самый нижний из присущих молекуле уровней энергии называют основным, или нормальным, остальные - возбужденными.

Переходы атомной или молекулярной системы из одного стационарного состояния в другое связаны либо с получением, либо с отдачей этой системой энергии (это прямо следует из закона сохранения энергии). Такие переходы могут быть двоякого рода: 1) переходы радиационные, при которых атом или молекула поглощает, излучает или рассеивает электромагнитную радиацию, и 2) переходы нерadiационные (безызлучательные), при которых происходит непосредственный обмен энергией данной системы с какими-либо другими системами (столкновение молекулы с другой частицей, химическая реакция и т. д.). Описанные процессы удобно изображать графически с помощью стрелок — оптические переходы прямыми стрелками, а безызлучательные — изогнутыми или волнистыми стрелками (рис. 19).

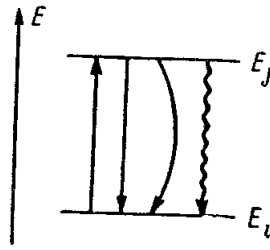


Рис. 19. Энергетические переходы между уровнями

Объектами изучения в спектроскопии служат преимущественно радиационные переходы, к которым относится второй постулат Бора. В соответствии с этим постулатом электромагнитное излучение, связанное с переходом атомной или молекулярной системы из одного стационарного состояния в другое, является монохроматическим, причем его частота ν_{ij} определяется соотношением

$$\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$$

где E_i и E_j — энергии комбинирующих уровней; h — постоянная Планка. Таким образом, условие частот Бора позволяет найти первую важнейшую характеристику квантового перехода — положение соответствующей спектральной линии или полосы в шкале энергий переходов.

Если в процессе квантового перехода энергия передается от поля электромагнитной радиации к изучаемой системе, то энергия системы повышается, т.е. имеет место акт поглощения радиации атомом или молекулой. Наоборот, если при переходе происходит отдача кванта энергии системой электромагнитному полю, то имеет место акт излучения. Для наблюдения процессов поглощения достаточно поместить исследуемое вещество в поле электромагнитной радиации соответствующей частоты, тогда как для наблюдения процессов излучения необходимо предварительно перевести часть молекул в возбужденные состояния (последнее может быть достигнуто как оптическим возбуждением, так и другими способами — электрическим разрядом, химической реакцией и т.д.).

Для молекулярных спектров, наряду с движением электронов (как валентных, т. е. принимающих участие в образовании химической связи, так и локализованных около ядер соответствующих атомов) может проявляться вклад от периодического изменения относительного расположения ядер (колебательное движение молекулы), а также изменения ориентации в пространстве как целого (вращательное движение молекулы).

Полная энергия молекулы E в любом стационарном состоянии может быть приближенно представлена в виде суммы энергий электронного, колебательного и вращательного движений

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$$

Установлено, что электронная энергия молекулы обычно значительно превышает колебательную, а колебательная —

вращательную: $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$. Если выразить энергию в кДж/моль, то $E_{эл} \sim 500$ кДж/м $E_{кол} \sim 5 - 50$ кДж/моль, $E_{вр} \sim 0.05 - 0.5$ кДж/моль. Именно различия в порядке $E_{эл}$, $E_{кол}$, $E_{вр}$ приводят к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры так же отличаются по положению в шкале частот (рис. 20).

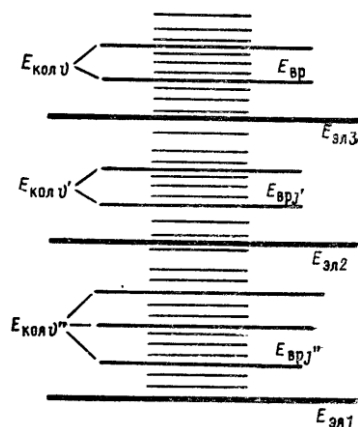


Рис 20. Электронные, вращательные и колебательные уровни.

Рассмотрим квантовые переходы в системе уровней, показанной на рисунке, ограничившись только основным и первым возбужденными электронными состояниями.

$$h\nu = E_2 - E_1 = (E_{эл2} - E_{эл1}) + (E_{колv'} - E_{колv''}) + (E_{врj'} - E_{врj''}) = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр}$$

Если $\Delta E_{эл} = \Delta E_{кол} = 0$, то имеет место чисто вращательный переход, т.е. переход между вращательными подуровнями какое-либо электронно-колебательного состояния.

Если $\Delta E_{эл} = 0$, $\Delta E_{кол} \neq 0$, $\Delta E_{вр} \neq 0$, то имеет место более сложный колебательно-вращательный поскольку и он происходит между вращательными подуровнями разных колебательных (но одного электронного) состояний.

В самом общем случае $\Delta E_{эл} \neq 0$, $\Delta E_{кол} \neq 0$, $\Delta E_{вр} \neq 0$, т. е. происходит наиболее сложный электронно-колебательно-вращательный переход. Спектральные полосы, отвечающие этому переходу, располагаются уже в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Однако и в этих условиях имеется принципиальная возможность проследить за отмеченными линиями вращательной структуры, т.е. получить информацию о характере вращательного движения молекулы.

Электронные спектры молекул проявляются в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Их возникновение связано с возбуждением внешних валентных электронов, которые в основном определяют химические свойства вещества. У молекул, содержащих только простые связи, электронный спектр поглощения находится в области длин волн короче 160 нм; простейшие молекулы, имеющие кратные (двойные или тройные) связи, поглощают в области спектра ниже 240 нм, а те молекулы,

которые содержат атомы с неподеленными парами электронов (N, O, S, галоиды и др.), в области длин волн короче 350 нм. В веществах сложного состава, содержащих чередование простых и кратных связей или сопряжение с атомом, имеющим неподеленную пару электронов, поглощение смещается в более длинноволновую область спектра. Эти факты приводят к заключению, что электронный спектр поглощения определяется тремя структурными группами молекул: простой связью, кратной связью и группами атомов, среди которых имеется атом с неподеленной парой электронов.

Число веществ, электронный спектр поглощения которых расположен в легко доступной для измерения области, очень велико. Этим определяются большие возможности использования спектрофотометрических методов исследования.

Электронные спектры поглощения находят широкое применение для решения разнообразных аналитических и исследовательских задач органической и неорганической химии, биологии и медицины. В таких областях, как химия красителей, биохимия белков и жиров, химия лекарственных веществ, уже с давних пор используются спектрофотометрические методы исследования и анализа. В последнее время электронные спектры поглощения широко и с большим успехом используются в химии редкоземельных и актинидных элементов, при получении веществ в особо чистом состоянии и в других областях науки и техники.

Практическое и теоретическое использование электронных спектров можно грубо разделить на четыре категории: 1) качественный анализ, обнаружение и идентификация молекул в различных смесях веществ, 2) количественный анализ (количественное определение известных соединений в смесях сложного состава), 3) использование электронных спектров поглощения для изучения строения молекул и 4) разнообразные другие применения, например изучение скоростей химических реакций, комплексообразования, диссоциации соединений, установление равновесий и т. д.

Количественная характеристика рассматриваемого метода производится на основании закона Бугера-Ламберта-Бера. Пусть однородная среда с толщиной слоя dl содержит светопоглощающее вещество в концентрации C . Через него пропускают монохроматический световой поток интенсивности I (рис.21).

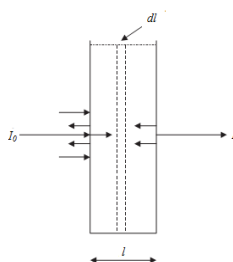


Рис. 21. Прохождение излучения через однородную среду

Интенсивность света на выходе из слоя равна $I + dI$, причем $dI < 0$ (поток ослабляется). Доля поглощенного света — dI/I прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации поглощающего вещества.

$$-\frac{dI}{I} = k \times C \times dl$$

Интегрируя это выражение, получаем:

$$-\ln I = k \times C \times l + const$$

Интенсивность светового потока, падающего на образец (т. е. при $l = 0$) равно I_0 . Подставляя в уравнение $l = 0$, а $I = I_0$ находим, что $const = -\ln I_0$. Подставляя это значение получаем математическое выражение основного закона светопоглощения (закон Бугера—Ламберта—Бера):

$$\ln \frac{I}{I_0} = k \times C \times l \quad \text{èèè} \quad \lg \frac{I}{I_0} = k' \times C \times l \quad (\text{äüâ} k' = 2.3k)$$

Обозначения и названия основных величин, применяемых в спектрофотометрии приведены в таблице

Таблица 3. Основные величины спектрофотометрического анализа.

Символ	Выражение	Размерность	Название
T (τ по ИЮПАК)	$\frac{I}{I_0}$	%	Пропускание
A	$\lg \frac{I}{I_0}$		Поглощение
OD, D, E			Оптическая плотность
ε	$\frac{A \times l}{C}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{см}}$	Молярный коэффициент экстинкции
$A_{1\text{см}}^{1\%}$	$\frac{10\varepsilon}{\tilde{N}}$		Коэффициент экстинкции
дБ	$10 \times \lg \frac{I}{I_0}$	дБ	Ослабление

Поглощение смеси двух или более веществ аддитивно складывается из поглощения каждого компонента смеси:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = k_1 C_1 l + k_2 C_2 l + \dots + k_n C_n l$$

1.8.2. Устройство прибора UV-3600

Для проведения спектральных исследований в лабораторной работе используется спектрофотометр UV 3600 (рис. 22). Его диапазон измерения длин волн включает интервал от 190 нм до 3500 нм. Данный спектрофотометр подключен к персональному компьютеру и позволяет проводить управление прибором и осуществлять регистрацию спектров поглощения или пропускания в полуавтоматическом режиме.



Рис. 22. Внешний вид спектрофотометра UV-3600 с ПК.

Справа на корпусе спектрофотометра имеется кнопка включения прибора, штекер для подключения к электрической сети, отсек в котором располагается источник света и отсек с вентилятором для охлаждения (рис. 23).

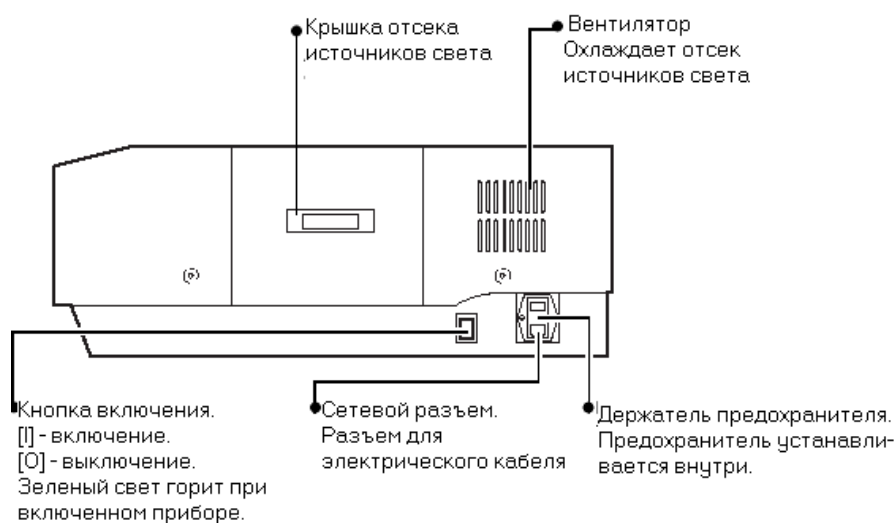


Рис 23. Спектрофотометр UV-3600. Вид справа

В отсеке источника света располагаются две лампы – галогенная и дейтериевая (рис. 24.). При работе ламп в этой зоне создается повышенная температура, поэтому проведение работ в ней следует осуществлять с особой осторожностью.

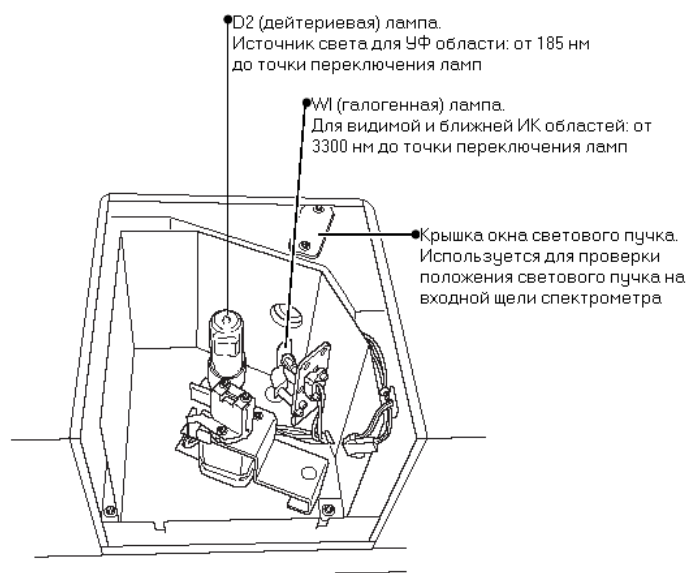


Рис. 24. Спектрофотометр UV-3600. Отсек источников света.

С левой стороны прибора имеется отсек для подключения различных приставок, а также разъем для подключения к персональному компьютеру (рис. 25).

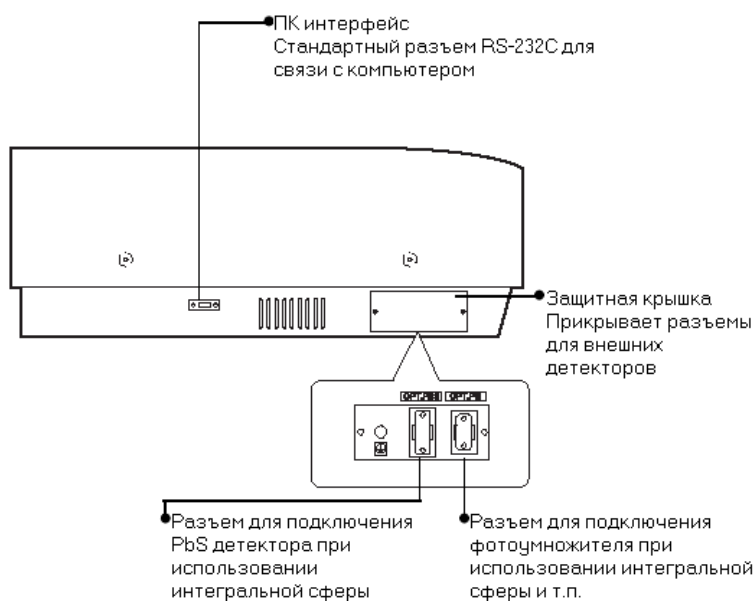


Рис.25. Спектрофотометр UV-3600. Вид слева

Рабочей зоной спектрофотометра является кюветное отделение в котором располагается два держателя кюветы или образца (рис. 26). Поскольку в приборе используется двухлучевая оптическая схема, то один держатель предназначен для образца сравнения, а второй для измеряемого образца.

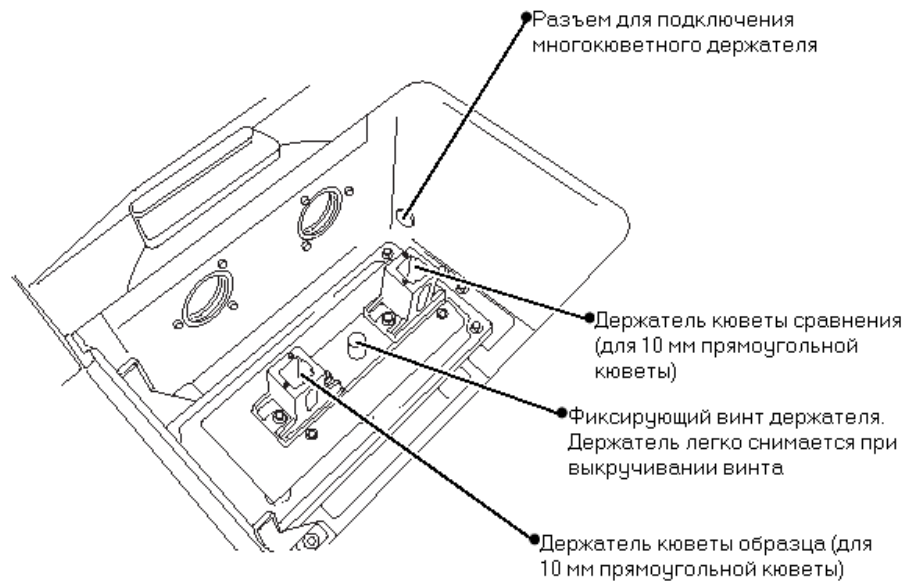


Рис. 26. Спектрофотометр UV-3600. Кюветное отделение.

Оптическая схема прибора приведена на рисунке 27.

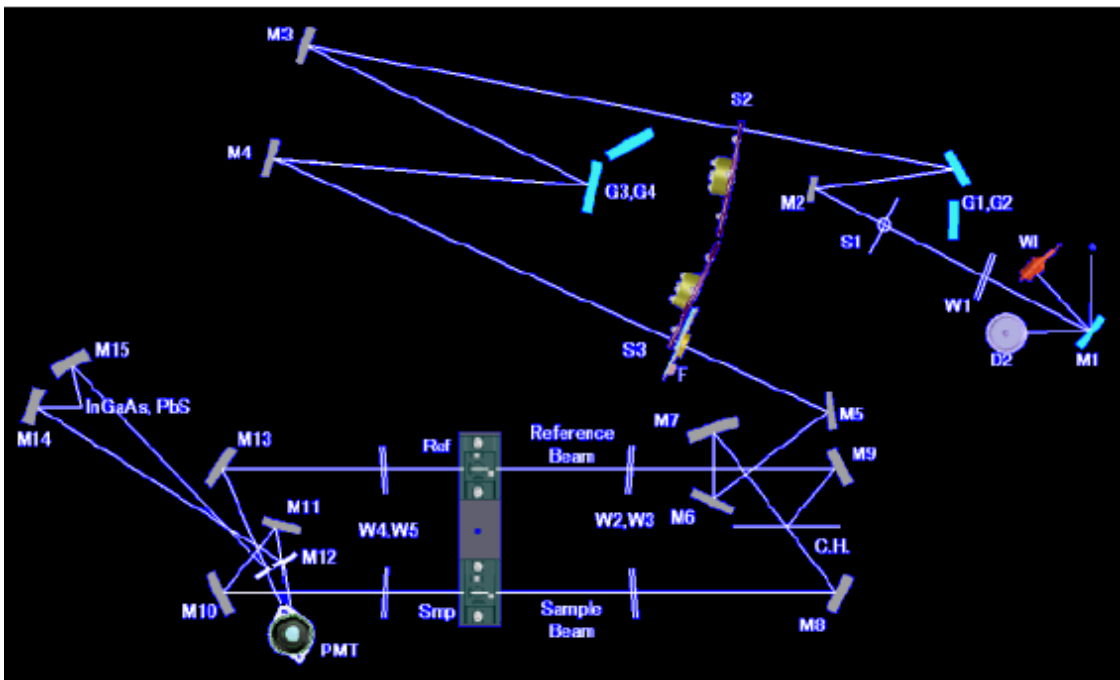


Рис. 27. Оптическая схема спектрофотометра UV-3600.

Спектрофотометр имеет предварительный монохроматор с двумя решетками и основной монохроматор также с двумя решетками. UV-3600 способен выполнять различные измерения в широком спектральном диапазоне от 185 нм в УФ области до 3300 нм в ближней ИК области спектра.

Свет от дейтериевой (D2) или галогенной лампы (W1) собирается зеркалом M1 и проецируется на входную щель S1 (ширина и высота щели фиксированы). Переключение источников света полностью автоматическое – источник света выбирается в соответствии с длиной волны. Для D2 от 185 нм до длины волны переключения лампы, для W1 от длины волны переключения

лампы до 3300 нм (длина волны переключения лампы может быть выбрана между 282 и 393 нм). После включения прибора и установки связи с программой UVProbe происходит инициализация прибора, при которой зеркало поворачивается к источнику так, чтобы получить максимальный световой поток. Белый свет, проходя через щель S1, попадает в предварительный монохроматор, который состоит из зеркала M2 и двух вогнутых дифракционных решеток (G1,G2). Решетка G1 имеет 1000 штрихов/мм и работает от 185 нм до длины волны переключения решетки (от 700 до 1000 нм). Решетка G2 имеет 250 штрихов/мм и работает от длины волны переключения решетки до 3300 нм. Белый свет после щели S1 отражается и разлагается решеткой (G1/G2) в спектр в плоскости промежуточной щели S2. Монохроматический свет через щель S2 попадает в основной монохроматор типа Черни-Тернера, который содержит две плоских дифракционных решетки G3,G4 и зеркала M3, M4. Решетка G3 имеет 1200 штрихов/мм и работает от 185 нм до длины волны переключения решетки (от 700 до 1000 нм). Решетка G4 имеет 300 штрихов/мм и работает от длины волны переключения решетки до 3300 нм. Свет, разложенный основным монохроматором, собирается на выходной щели S3. Щели S2 и S3 работают вместе и могут переключаться в 11 положений.

Свет, проходящий через выходную щель (S3), фильтруется от дифракционных максимумов более высокого порядка на фильтре F. Затем свет отражается на зеркале M5 и попадает на расщепитель, который состоит из зеркал (M6-9) и модулятора СН. Здесь свет делится модулятором на луч канала образца и канала сравнения. Так как охлаждаемый PbS детектор имеет большую постоянную времени, вращение модулятора при использовании PbS в два раза медленнее, чем для фотоумножителя и InGaAs детектора. Внешний вид детекторов показан на рисунке 28.

Монохроматический свет, выходя из основного монохроматора, направляется зеркалами M10–15 в блок детекторов. Блок детекторов оборудован тремя детекторами: ФЭУ (Фотоэлектронный умножитель), PbS и InGaAs. Высоко точные измерения могут быть выполнены в широком диапазоне длин волн от УФ до ближнего ИК.

Элементы оптики, за исключением источников света и зеркала M1, полностью изолированы от атмосферы окном W. Окно W сделано из безводного синтетического кварца, что обеспечивает достаточное пропускание в ближней ИК области.

Кроме ФЭУ блок детекторов содержит InGaAs фотодиод и охлаждаемое PbS фотосопротивление, которое имеет хорошую чувствительность в ближней ИК области (переключение между ФЭУ/InGaAs может быть выбрано от 700 до 1000 нм, переключение между InGaAs/PbS – от 1600 до 1800 нм.). Этот блок детекторов обеспечивает высокую чувствительность измерений от УФ до ближнего ИК. UV-3600 автоматически выбирает подходящий детектор в зависимости от диапазона длин волн.



Рис. 28. Внешний вид детекторов:
а – PbS, б – InGaAs, в – ФЭУ

Каждый из этих детекторов имеет различную чувствительность при разных длинах волн. На рисунке 29 изображены графики чувствительности каждого из них.

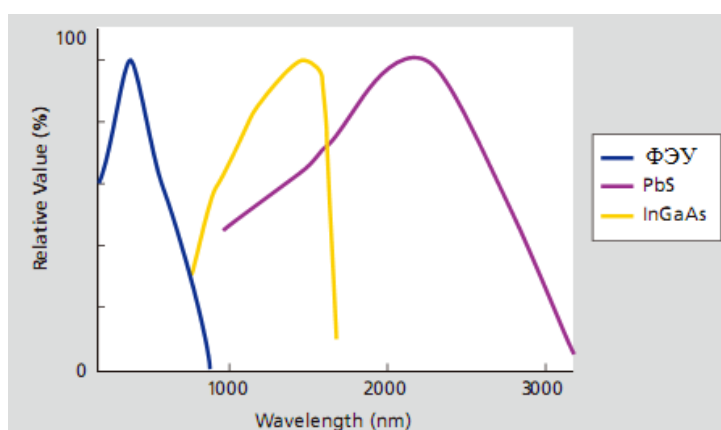


Рис. 29. Спектр чувствительности различных детекторов.

Программное обеспечение UVProbeдает возможность работать в следующих режимах:

Спектральный – регистрация поглощения, пропускания или отражения, сканирование по длине волны с возможностью последующей обработки спектра (определение положения максимумов и минимумов, арифметические операции, расчет площади, сглаживание, обратные величины, логарифмирование, производная с 1 до 4 порядка).

Фотометрический (количественный) - измерение на одной или нескольких (до 3) выбранных длинах волн, построение градуировочной кривой методом К-фактора, одноточечным или многоточечным

Кинетический - регистрация изменения измеряемой величины во времени

Генератор отчетов - свободное или по шаблону размещение материала (спектры, таблицы, комментарии и др.)

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез теллуридных стекол

2.1.1. Задание 1.

Синтез из бинарных оксидов

Цель работы: Получение теллуридно-молибдатных стекол из диоксида теллура и триоксида молибдена.

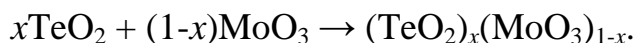
Приборы и материалы: Две муфельные печи, фарфоровые тигли, форма для отжига стекла, перчатки, держатель.

Реактивы: Диоксид теллура, триоксид молибдена.

Ход работы:

Получение теллуридно-молибдатных стекол из оксидов теллура(IV) и молибдена(VI) выполняется их совместным плавлением при высокой температуре. Приступая к работе включите первую муфельную печь для синтеза стекла и при помощи регулятора установите температуру 800 °С, вторую муфельную печь настройте на температуру 315 °С и поместите в нее собранную металлическую форму для отжига образцов стекол.

Для получения стекла состава $(\text{TeO}_2)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ рассчитывают массы навесок исходных веществ на основании уравнения образования стеклообразующего расплава:



Расчет выполняется исходя из стехиометрического соотношения реагентов, участвующих в реакции, по формуле:

$$\Delta\chi = \frac{m}{xM} \Big|_{\text{TeO}_2} = \frac{m}{(1-x)M} \Big|_{\text{MoO}_3} = \frac{m}{M} \Big|_{\text{стекло}},$$

где x – мольная доля диоксида теллура в стекле, m – исходная масса диоксида теллура, триоксида молибдена или стекла, M – их молярные массы.

Молярная масса стекла определяется с учетом вклада каждого из оксидов в соответствии с их мольной долей по формуле:

$$M_{\text{стекла}} = xM_{\text{TeO}_2} + (1-x)M_{\text{MoO}_3}.$$

Масса стекла указывается преподавателем и ее рекомендуемое значение составляет 12 г.

По приведенным выше уравнениям выполните расчет массы навесок диоксида теллура и триоксида молибдена для получения четырех образцов стекла состав которых представлен в таблице 4.

Таблица 4. Расчет масс навесок для получения теллуридных стекол.

Состав стекла	Масса TeO_2 , г	Масса MoO_3 , г
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$		

Полученные значения проверьте у преподавателя и используйте для приготовления навесок. Для этого на аналитических весах отвесьте порции диоксида теллура и триоксида молибдена, далее при помощи ступки и пестика тщательно перемешайте соответствующие пары навесок оксидов и пометите их в четыре пронумерованных фарфоровых тигля необходимой емкости. Образцы в тиглях должны представлять собой порошок с равномерной окраской по всему объему без крупных кусков и камней. После прогревания муфельных печей до нужной температуры при помощи держателя с удлиненными ручками поместите тигли в печь, нагретую до $800\text{ }^\circ\text{C}$, в определенной последовательности. Будьте предельно осторожны и внимательны. Не прикасайтесь к нагретым частям печи и держателя во избежание ожогов и травм.

По истечении одного часа извлеките тигли из печи и вылейте стеклообразующий расплав в соответствующий отсек формы для отжига. После чего вновь поместите форму в печь и проведите ее выдержку при температуре $315\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа. Далее выключите ее и дождитесь ее полного остывания при закрытой дверце (режим выключенной печи)! После полного остывания извлеките образцы из формы и выполните их шлифовку и полировку.

2.1.2. Задание 2.

Синтез из ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония

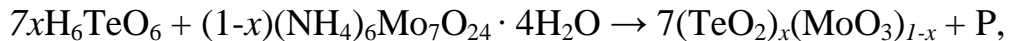
Цель работы: Получение теллуритно-молибдатных стекол из теллуровой ортокислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония.

Приборы и материалы: Две муфельные печи, фарфоровые тигли, форма для отжига стекла, перчатки, держатель.

Реактивы: Ортотеллуровая кислота, тетрагидрат гептамолибдата аммония.

Ход работы:

Получение теллуритно-молибдатных стекол из неорганических кислот и солей основано на совместном плавлении смеси ортотеллуровой кислоты и гептамолибдата аммония. Процесс превращения исходных соединений в стеклообразующий расплав, можно отобразить следующим уравнением реакции:



где P – условное обозначение, включающее в себя продукты термического распада исходных соединений, x – мольная доля диоксида теллура в стекле.

Расчет масс навесок ортотеллуровой кислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония выполняется по формуле:

$$\Delta\chi = \frac{m}{7xM} \Big|_{\text{H}_6\text{TeO}_6} = \frac{m}{(1-x)M} \Big|_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{7M} \Big|_{\text{стекло}},$$

где x – мольная доля диоксида теллура в стекле, m – масса ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония или стекла, M – их молярные массы.

Молярная масса стекла определяется с учетом вклада каждого из оксидов в соответствии с их мольной долей по формуле:

$$M_{\text{стекла}} = xM_{\text{TeO}_2} + (1-x)M_{\text{MoO}_3}.$$

Масса стекла указывается преподавателем и ее рекомендуемое значение составляет 12 г.

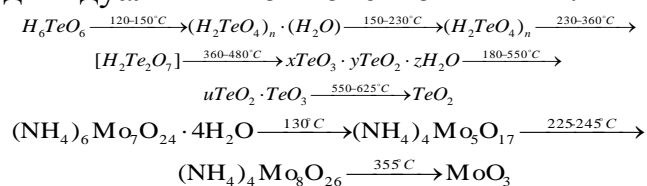
По приведенным уравнениям выполните расчет массы навесок ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония для получения четырех образцов стекла состав которых представлен в таблице 5.

Табл. 5. Расчет масс навесок для получения теллуритных стекол.

Состав стекла	Масса H_6TeO_6	Масса $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$		

Полученные значения проверьте у преподавателя и используйте для приготовления навесок. Для этого на аналитических весах отвесьте порции реактивов, при помощи ступки и пестика тщательно перемешайте соответствующие пары навесок и пометите их в четыре пронумерованных фарфоровых тигля необходимой емкости. Образцы в тиглях должны представлять собой порошки с равномерной окраской по всему объему без крупных кусков и камней. Поместите тигли в необходимом порядке в первую муфельную печь и при помощи встроенного регулятора задайте ее температуру равной 800 °С и время нагрева 2 часа. Вторую муфельную печь настраивают для разогрева до температуры 310 °С в течение 1 час. Также в нее помещают собранную форму для отжига стекла.

В начале нагревания данной шихты происходит выделение некоторого количества воды; она входит в состав кристаллогидрата гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты, а при дальнейшем повышении температуры выделяется диоксид азота и кислород. Превращения теллуровой ортокислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония можно представить в виде схемы, на которой отражены температура и продукты основных химических превращения, протекающих при нагревании индивидуальных компонентов шихты.



Объем выделяющихся газов многократно превышает объем исходной шихты, благодаря этому улучшается перемешивание и гомогенизация расплава, но при этом происходит вспенивание шихты. Образующаяся пена может выйти через край тигля, если изначально тигель был до верха заполнен шихтой. В связи с этим, иногда синтез стеклообразующего расплава проводят используя в начале тигель большого размера, а после выделения газов и вспенивания шихты, ее перетирают и далее пересыпают в тигель меньшего размера. При дальнейшем повышении температуры происходит быстрое образование жидкой фазы и это приводит к захвату стекломассой воздуха, который первоначально занимал пространство между частицами плавящейся шихты, и образованию пузырьков в самом расплаве стекла. Быстрый нагрев такого расплава ведет к увеличению объема пузырьков и вспениванию уже самого расплава.

После полного расплавления содержимого тиглей выполняют температурную выдержку при 800 °С в течение часа, а далее при помощи держателя и зажима извлекают тигли из печи и выливают стеклообразующий расплав в соответствующий отсек формы для отжига. После чего вновь помещают форму в печь и проводят ее выдержку при температуре 315 °С в течение одного часа. Далее ее выключают и дальнейшее охлаждение протекает при закрытой дверце (режим выключенной печи). После полного остывания извлекают образцы из формы и выполняют их шлифовку и полировку.

2.2. Исследование оптических свойств стекол

2.2.1. Задание 3.

Исследование коротковолнового края поглощения стекол

Цель работы: Исследование зависимости положения коротковолновой границы пропускания теллуритно-молибдатных стекол от состава стекла и способа его получения.

Приборы и материалы: УФ спектрометр UV-3600 Shimadzu, держатель для образцов.

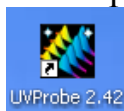
Реактивы: Образцы теллуритно-молибдатных стекол, полученных по предыдущим заданиям.

Ход работы:

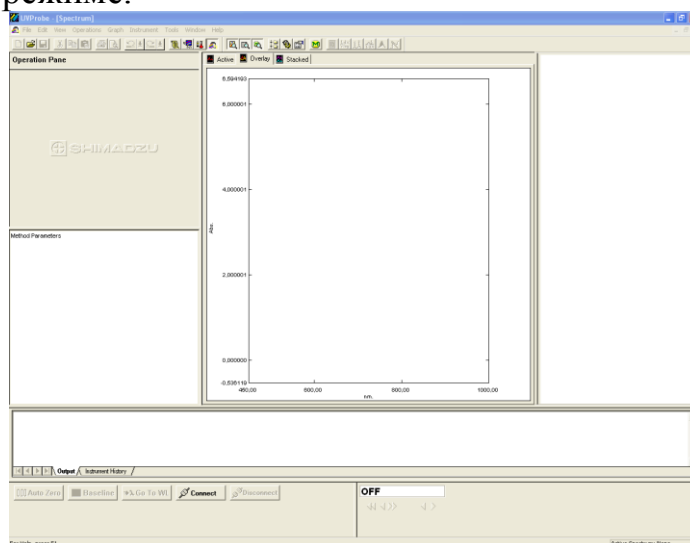
Зависимость положения коротковолновой границы пропускания теллуритных стекол от состава можно охарактеризовать по спектрам поглощения, зарегистрированным на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в диапазоне 450 – 1500 нм.

Подготовка прибора к работе.

Включите прибор в электрическую сеть и с правой стороны прибора переведите кнопку включения в положение «ON». При этом должна загореться зеленая подсветка выключателя. Далее включите монитор, а затем компьютер. После чего выполните запуск программы «UVProbe» версии 2.42, через которую будет выполняться измерение и настройка прибора, дважды щелкнув на ярлык «UVProbe» на рабочем столе.



В появившемся окне выберите в меню «Window»→«Spectrum», если он не выбран был изначально. При этом появиться окно измерения в спектральном режиме.



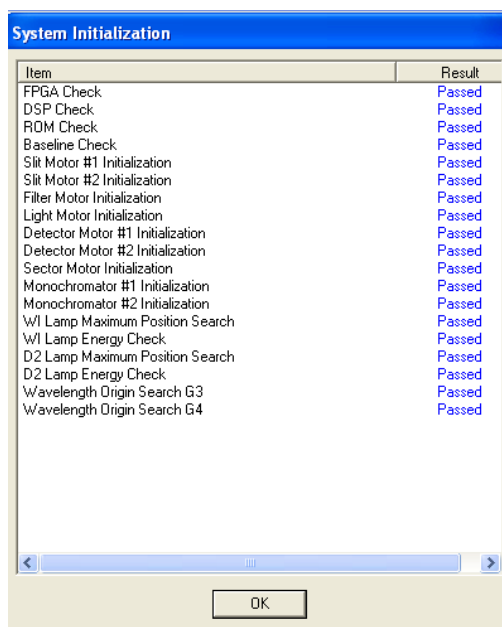
Основной целью спектрального модуля является сканирование по диапазону длин волн с регистрацией поглощения, пропускания, отражения или энергии на каждой длине волны. Панель инструментов в нем выглядит как показано на рисунке:



После этого необходимо провести полную инициализацию прибора. До ее начала убедитесь, что ничего не закрывает оптический путь в кюветном отделении. Нажмите «Connect» на панели управления прибором, при этом произойдет соединение ПК с UV-3600.



Откроется окно инициализации и начнется проверка показателей (таких как источники света, детектор и т.д.). Процесс проверки занимает около 5 мин.

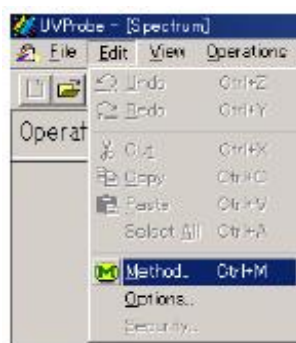


Инициализация считается завершенной, когда все параметры отмечены как «Passed», после чего нажмите «ОК». После инициализации подождите приблизительно 2 часа перед началом измерений для получения стабильных результатов.

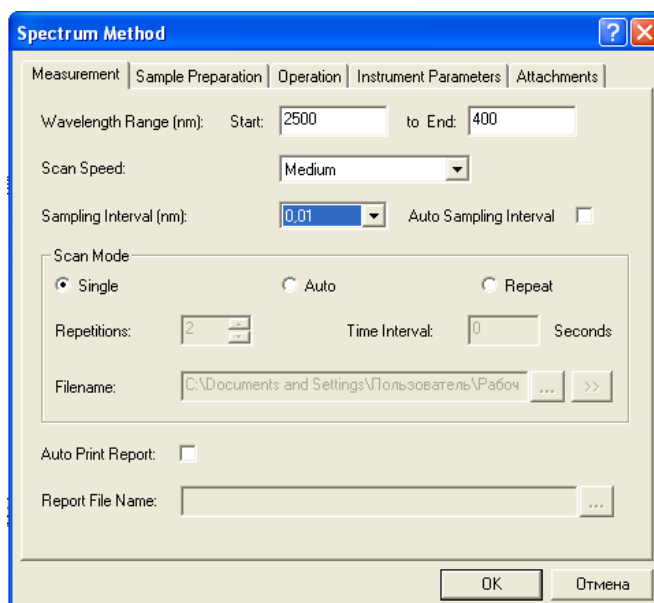
По истечении двух часов приступайте к измерению. Эта процедура состоит из следующих шагов:



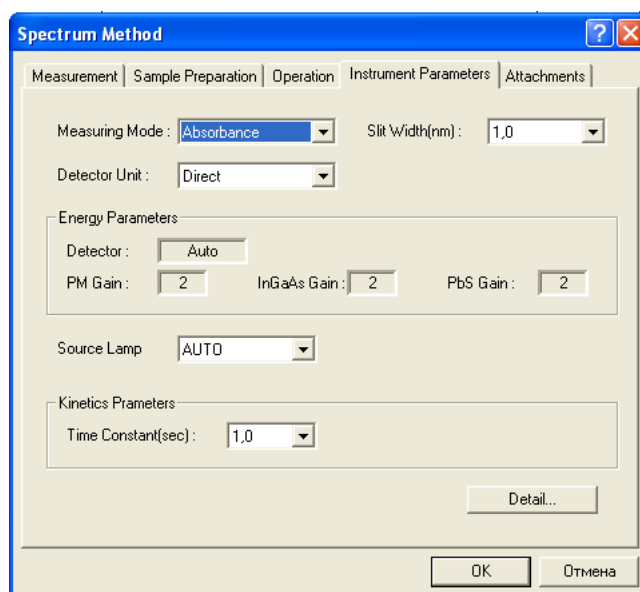
Для выбора параметров измерения нажмите «Edit» → «Method».



Появляется диалоговое окно «Spectrum Method» [Спектральный метод]. Выберите «Measurement» и установите необходимые параметры - диапазон длин волн от 400 до 2500 нм, скорость сканирования Medium.



Во вкладке «Instrument Parameters» введите необходимые параметры прибора – «Absorbance», ширина щели - 2.0, в качестве источника света выберите галогенную лампу, поскольку у теллуритно-молибдатных стекол нет пропускающей способности в ближнем УФ – диапазоне.



Для сохранения параметров текущего измерения выберите «File» → «Save as...». Откроется диалоговое окно, в нем укажите место для сохранения настроек.

После чего проводят коррекцию базовой линии. При этом система корректирует ее так, что устанавливает 0 (ноль) поглощения или 100% пропускания (отражения) в выбранном диапазоне длин волн. Для этого проверьте, чтобы кюветное отделение было пустым, крышка кюветного отделения плотно прикрыта. Выберите кнопку «Baseline» на панели управления прибором, при этом появятся параметры коррекции базовой линии, проверьте, чтобы начальное и конечное значение длин волн совпадало со значениями в окне «Measurement» и диапазон коррекции был таким, чтобы в него входили все измеряемые длины волн и нажмите «OK».

Далее следует провести автоматическую установку нуля. Эта операция устанавливает 0 Abs или 100% T. Для этого убедитесь в отсутствии образца в кюветном отделении, нажмите кнопку «Go To WL» на панели управления прибором и введите нужное значение. Выберите величину около 500 нм для измерения в видимой области и величину около 1500 нм для измерения в ИК области. Нажмите кнопку «Auto Zero» на панели управления прибором.

После подготовительных операций проводят измерения и записывают спектр поглощения всех образцов теллуритно-молибдатных стекол. Для этого откройте крышку кюветного отделения и поместите образец в держатель в канал образца. Закрепите его так, чтобы образец полностью попадал в поток светового луча.

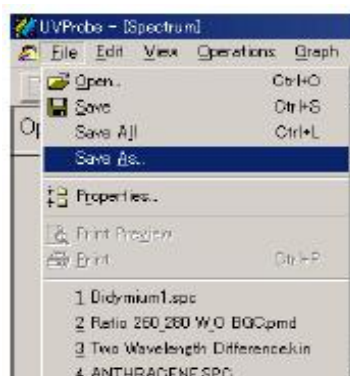


Далее закройте крышку кюветного отделения и создайте метод сбора данных. Выберите «Edit» → «Method», появится диалоговое окно «Spectrum Method». Введите 2500 в строку «Start» и 400 в строку «End». Выберите скорость «Medium». Выберите интервал измерения 1.0 нм (если не включен Авто интервал измерения). В Режиме сканирования выберите «Single». Перейдите на вкладку «Instrument Parameters» при этом появится следующее диалоговое окно. Выберите «Absorbance» в строке «Measuring Mode». Нажмите «ОК» для установки параметров прибора. В окне «Статус прибора» быстро промелькнет надпись «Настройка прибора». Все остальные установки метода оставьте по умолчанию.

После чего прибор готов для начала записи спектра поглощения теллуричного стекла с использованием выбранного метода. Во время сбора данных программа автоматически переходит в режим Наложение и устанавливает масштаб по оси X в пределах выбранного диапазона длин волн. Однако масштаб по оси Y можно установить вручную для удобного изображения данных.

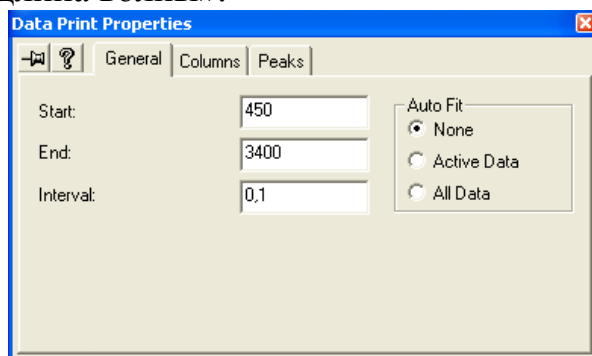
Для начала записи спектра нажмите «Start» на панели прибора. После завершения сканирования введите имя файла в диалоговом окне «New Data Set». Введите имя папки и нажмите «ОК».

К данному моменту собранные и названные данные находятся в памяти, но не сохранены на диске. Если программу закрыть, то эти данные будут потеряны. Чтобы этого не произошло, следует сохранить данные в файле. Для этого выбрать «File» → «Save as...».

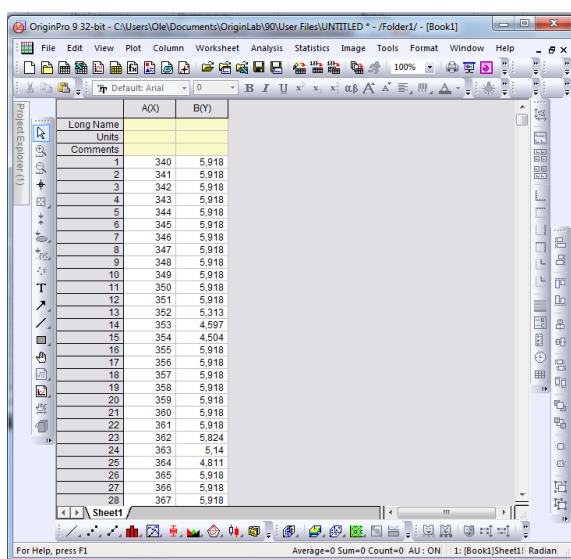


Выбрать подходящую директорию в верхней части диалогового окна. Ввести имя файла выбрать .spc как тип файла и нажать «Save».

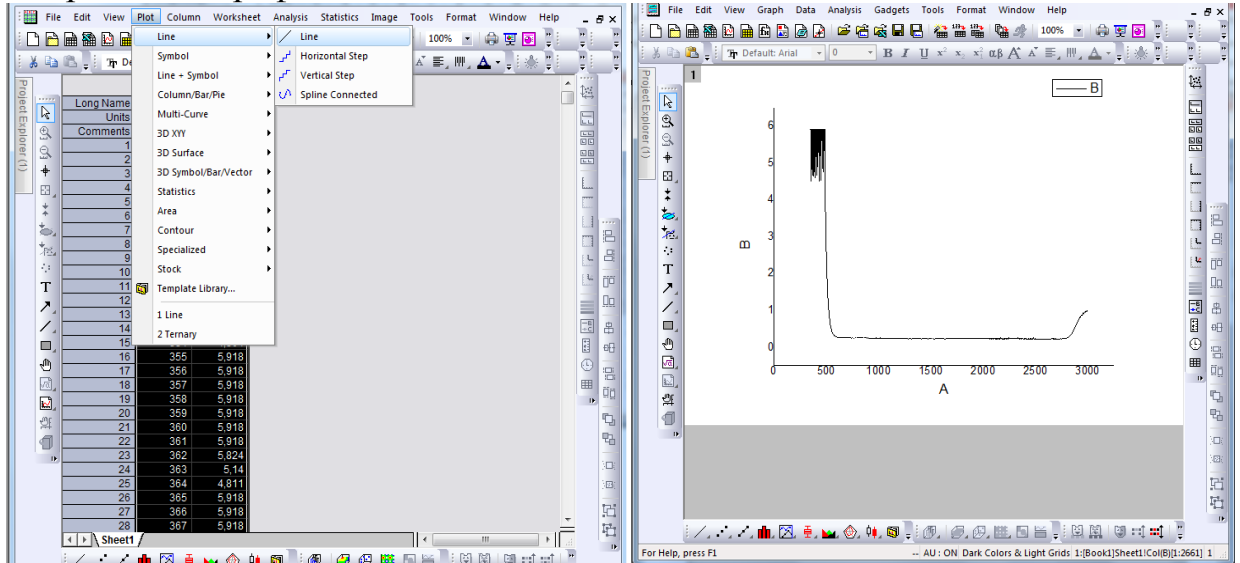
После записи спектров поглощения всех образцов стекол необходимо провести их обработку при помощи пакета «Origin». Для этого нужно перенести данные спектров(поглощение-длина волны) всех образцов из программы UV-Probe. Для этого на верхней панели нажать кнопку «Data print», изображенной в виде свитка бумаги. При этом появиться на панели операция набор числовых данных. Нажатием правой кнопки мыши на них и выбрав параметр «Properties» указываем рабочий диапазон спектра, цену деления шкалы «длина волны».



Далее выделяем все данные и копируем их в окно программы Origin. Для простоты приведем дальнейшую обработку на примере одно спектра стекла.

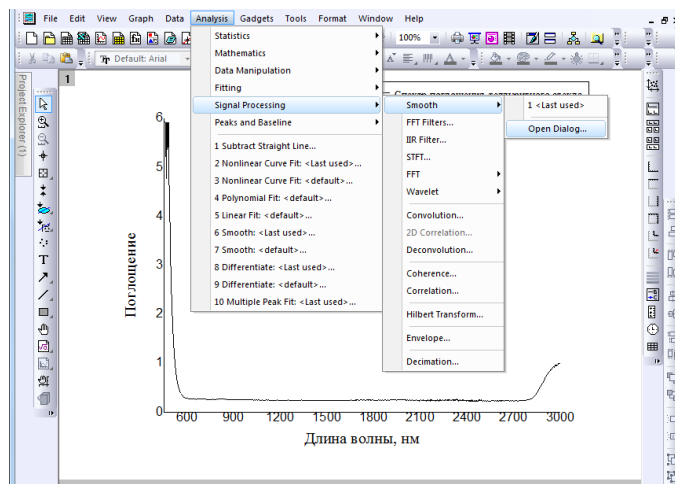


Построим график исходного спектра, выделив две колонки и выбрав в меню «Plot» → «Line» → «Line». При этом откроется новое окно с построенным графиком.

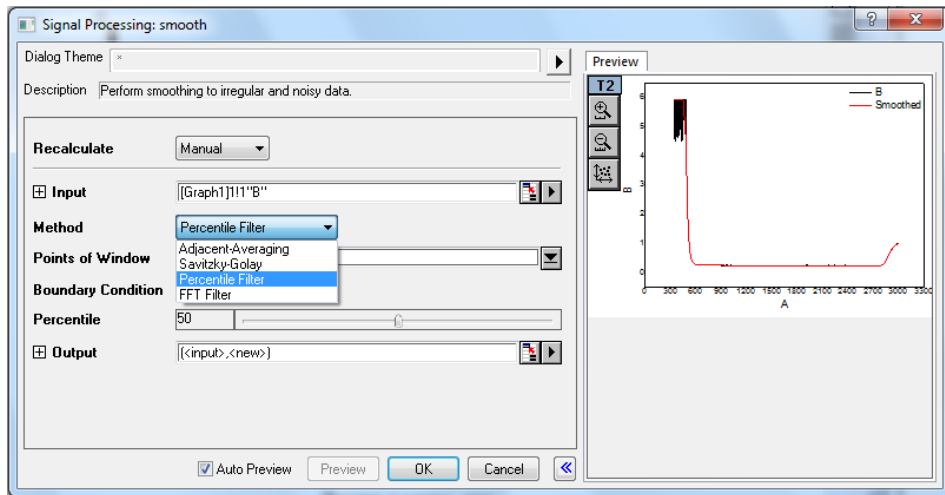


Двойным щелчком мыши по каждой из оси координат позволит установить ее, а двойной щелчок по ее названию, позволит назвать ее должным образом.

Далее при необходимости проводится процедура сглаживания спектра. Для этого выделив две колонки со значениями в меню «Analysis» выберем «Signal Processing», далее «Smooth» и «Open dialog...»

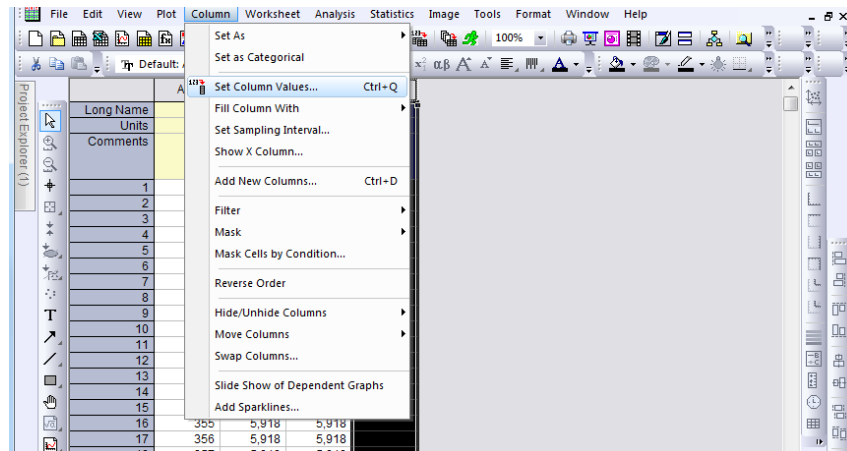


В появившемся окне выбираем нужный фильтр и указываем число точек для сглаживания.

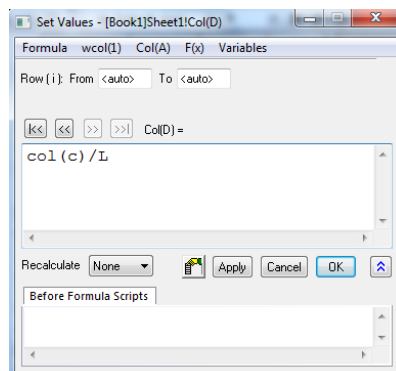


В соседнем окне отображается вид промежуточного сглаживания по выбранным параметрам. После выходим из процедуры нажатием клавишу «OK».

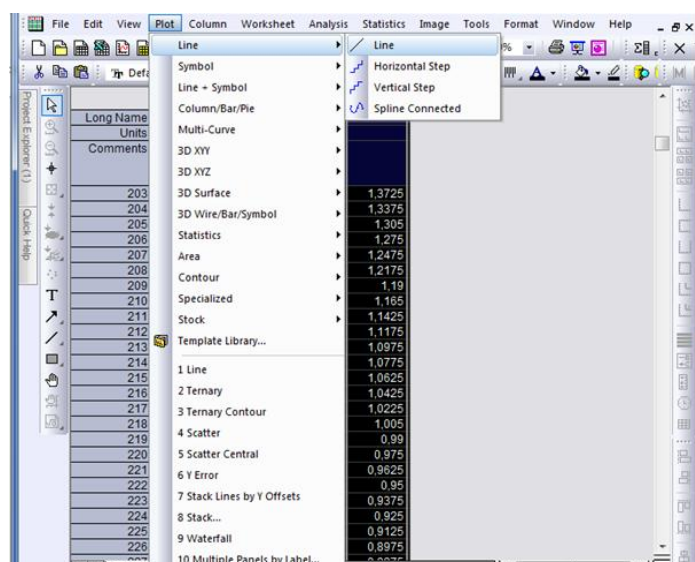
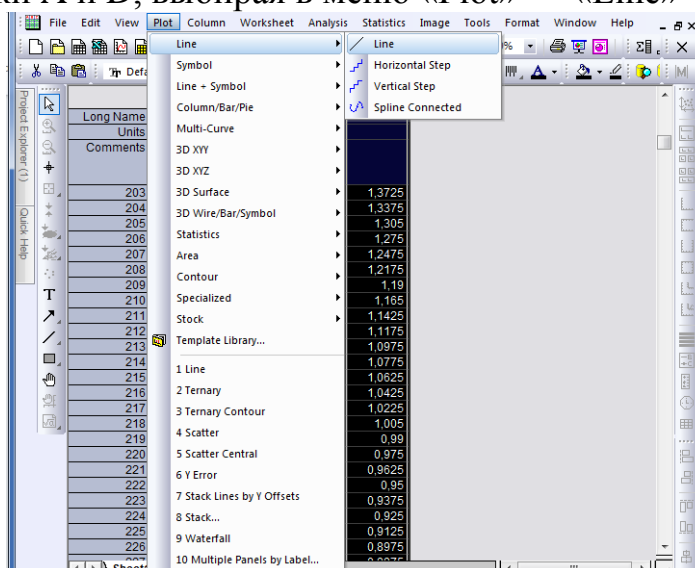
После чего, в окне данных создаем одну дополнительную колонку, выбором в меню «Column» → «Add New Columns...». В этой колонке будут размещаться значения поглощения, приведенные к единице длины образца. Для этого нужно каждое значение столбца «C» поделить на соответствующую длину образца, выраженную в сантиметрах. Выделяем колонку и в меню «Column» выбираем «Set Column Values...».



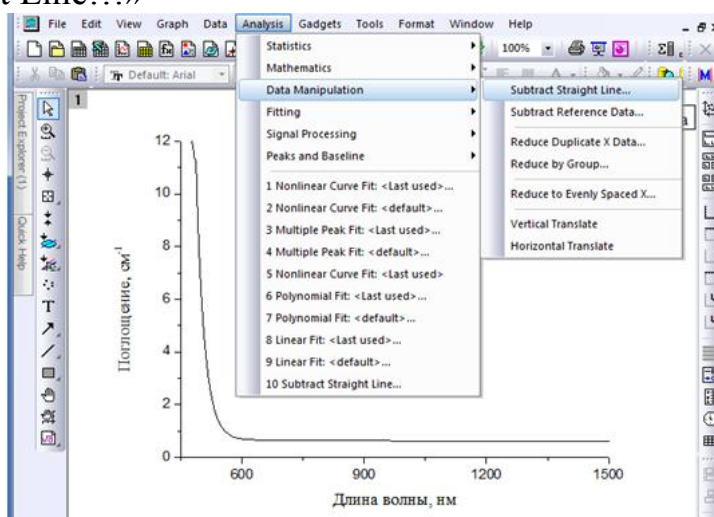
В открывшемся новом окне в поле «Col(D)=» указываем колонку и математическое действие, которое нужно произвести со значениями в ее ячейках. В данном случае это будет: «col(C)/L», где L – длина образца в сантиметрах.



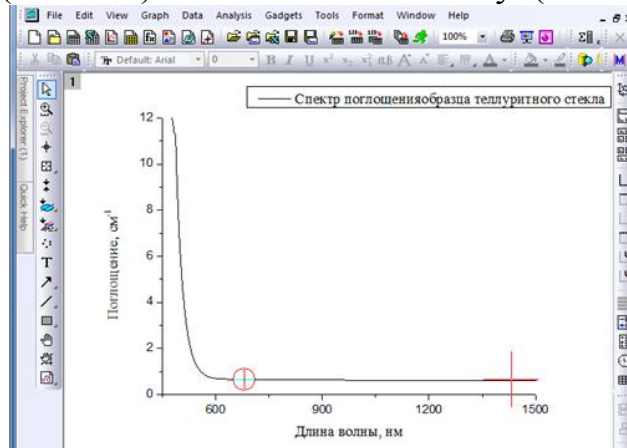
Когда спектр поглощения приведен к единице длины образца необходимо привести его к нулю поглощения. Для этого строим график, используя колонки A и D, выбирая в меню «Plot» → «Line» → «Line».



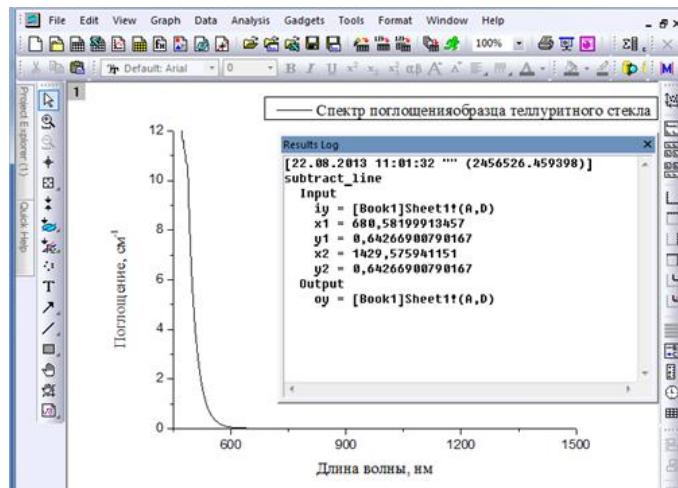
После построения графика в меню «Analysis» → «Data manipulation» «Subtract Straight Line...»



Появившись курсором на горизонтальном линейном участке спектра нужно кликнуть дважды двойным щелчком в двух местах - до начала «подъема» спектра (~700 нм) и ближе к его «хвосту» (~1400 нм).



При этом появится диалоговое окно в котором отображает результат приведения графика. Одновременно с этим изменяются числовые значения в колонке D.



После этого нужно перейти во вкладку данных «Book1» и в колонке D найти значение близкое к единице. В колонке A определить значение длины волны ему соответствующее. Это значение (в данном случае 535 нм) примерно соответствует значению коротковолновой границы поглощения данного стекла.

	A(λ)	B(Y)	C(Y)	D(Y)
Long Name			Smoothed	
Units				
Comments	Длина волны, нм		127 pts PF smooth of B	Поглощения е, см-1
188	527	0.859	0.859	1.50483
189	528	0.832	0.832	1.43733
190	529	0.805	0.805	1.36983
191	530	0.778	0.778	1.30233
192	531	0.752	0.752	1.23733
193	532	0.727	0.727	1.17483
194	533	0.706	0.706	1.12233
195	534	0.685	0.685	1.06983
196	535	0.665	0.665	1.01983
197	536	0.646	0.646	0.97233
198	537	0.627	0.627	0.92483
199	538	0.608	0.608	0.87733
200	539	0.592	0.592	0.83733
201	540	0.577	0.577	0.79983
202	541	0.563	0.563	0.76483
203	542	0.549	0.549	0.72983
204	543	0.535	0.535	0.69483
205	544	0.522	0.522	0.66233
206	545	0.51	0.51	0.63233
207	546	0.499	0.499	0.60483
208	547	0.487	0.487	0.57483
209	548	0.476	0.476	0.54733
210	549	0.466	0.466	0.52233

Это величина является достаточно условной и позволяет сравнить стекла между собой по их поглощающей способности в рассматриваемом диапазоне спектра.

Описанные выше манипуляции необходимо провести с данным всех записанных спектров и установить зависимость положения границы поглощения от состава стекла для образцов одной серии и зависимость положения границы от способа получения для образцов одного состава. В отчете по работе приводятся значения границы поглощения исследованных стекол в виде таблицы. Делается вывод о влиянии состава стекла и способа получения стеклообразующего расплава на положение коротковолновой границы пропускания.

Табл.6. Представление данных в отчете по работе.

Состав стекла	Граница поглощения теллуридных стекол, полученных из (нм)	
	бинарных оксидов	кислот и солей
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$		
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$		

Список используемой и рекомендуемой литературы

1. А.А. Аппен Химия стекла. Из-во «Химия», 1974, 352с.
2. Дж.Шелби. Структура, свойства и технология стекла. Пер.с англ. Е.Ф.Медведева. –М.: Мир, 2006.– 288 с.
3. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы. Под. ред. Р.И.Красновой / Г.Роусон. – М.: Химия, 1970. – 195 с.
4. Ivan S. Gutzow, Jörn W.P. Schmelzer. The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization, Second Edition // Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2013, P. 523.
5. Мазурин, О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. / О.В.Мазурин, М.В.Стрельцина, Т.П.Швайко-Швайковская // Из-во. «Наука», Ленинградское отделение, Л.– 1975.– С. 1 – 632.
6. Минаев, Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970, 312 с.
7. Яхкин А.К. //Структура и физико – химические свойства неорганических стекол/Под ред. Власова А.Г., Флоринской В.А. Л.: химия, 1974. С. 949.
8. El-Mallawany, R.A.F. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition // CRC Press, Boca Raton Florida, 2011. P. 532.
9. H. Bach. The Properties of Optical Glass / H. Bach, N. Neuroth. Berlin etc.: Springer, 1995, P.410.
10. I. Fanderlík, Optical properties of glass / Elsevier, 1983 P.320.
11. Donald R. Uhlmann. Optical properties of glass / Donald R. Uhlmann, N. J. Kreidl. American Ceramic Society, 1991 P. 266.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКЛ В КОРТКОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Олег Андреевич Замятин

Алексей Алексеевич Сибиркин

Электронное учебно-методическое пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского"
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.