



На правах рукописи

УИ -

Чилясов Алексей Викторович

Получение высокочистых теллуритных стекол
систем $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$
с низким содержанием гидроксильных групп

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

30 ЯНВ 2009

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии высокочистых веществ РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук

Моисеев Александр Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук

Ширяев Владимир Семенович

Доктор химических наук

Козюхин Сергей Александрович

Ведущая организация:

Нижегородский исследовательский физико-технический институт при ННГУ им. Н.И.Лобачевского

Защита состоится "30 января 2009 г. в 10 час

на заседании диссертационного совета Д 002.104.01 по химическим наукам при Институте химии высокочистых веществ РАН по адресу:

г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии высокочистых веществ РАН

Автореферат разослан "29" января 2008 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

доктор технических наук



Кириллов Ю.П.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Теллуридные стекла представляют собой класс неорганических стекол, характеризующихся высокими значениями показателя преломления ($n_d = 1.82-2.27$), широкой областью пропускания (0,4 – 5,0 мкм), высокой стабильностью и химической устойчивостью.

Возросший в конце прошлого века интерес к теллуридным стеклам объяснялся высокими значениями нелинейных оптических свойств этих стекол, возможностью введения в них больших концентраций ионов редкоземельных элементов, низкими энергиями фононов, что обеспечивало возможность их эффективного применения в оптоэлектронике и волоконной оптике [1, 2].

В 1994 году Wang J.S. с сотрудниками [3] впервые был получен волоконный структурированный световод на основе теллуридного стекла состава $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$. В дальнейшем с применением теллуридных стекол были получены волоконные [4, 5] и рамановские волоконные усилители [6], продемонстрирован волоконный лазер [4]. Преимуществами волоконных усилителей на основе теллуридных стекол, по сравнению с традиционными, на основе кварцевого стекла, являются более высокие коэффициент и ширина полосы усиления, что актуально для широкополосных волоконно-оптических систем связи.

Однако, несмотря на перспективы, широкому применению теллуридных стекол в волоконной оптике до сих пор препятствует высокий уровень оптических потерь [3], который обусловлен прежде всего высоким содержанием примесей металлов и гидроксильных групп в стеклах.

Способы получения и очистки основного компонента теллуридных стекол - TeO_2 - представлены методами «мокрой» химии [7], которые или многостадийны или не обеспечивают необходимую степень его чистоты. Несмотря на высокую летучесть TeO_2 , данные о дистилляционных методах его очистки в литературе не приводятся. Заметный выигрыш в чистоте могло дать использование газофазных методик осаждения (CVD) исходных оксидов и/или теллуридных стекол.

Данные о влиянии условий получения на концентрацию примесей OH-групп в теллуридных стеклах на низком уровне содержания ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мол.%) в литературе отсутствуют.

Цель работы заключалась в разработке физико-химических основ получения высокочистых TeO_2 и стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ и $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$. Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать способ очистки TeO_2 методом вакуумной дистилляции;
- исследовать газофазный способ получения смеси высокочистых оксидов $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ из паров металлоорганических соединений соответствующих элементов;
- изучить влияние концентрации паров воды в газовой атмосфере над расплавом и условий синтеза на содержание OH-групп в теллуридных стеклах систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ и $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$.

Научная новизна.

- Разработаны физико-химические основы очистки диоксида теллура методом вакуумной дистилляции. Определены оптимальные условия проведения очистки. Показана высокая эффективность очистки TeO_2 от примесей переходных металлов. Получены образцы высокочистого диоксида теллура с содержанием примесей Mn, Fe и Cu на уровне $n \cdot 10^{-6}$ масс.%, Ni, V и Co $< n \cdot 10^{-6}$ масс.%

- Разработан способ получения высокочистых оксидов TeO_2 и ZnO и их смесей газофазным осаждением из паров МОС теллура и цинка в пламени водород-кислородной горелки внешнего смешения. Изучено влияние технологических параметров на скорость осаждения и выход продукта. Показано, что фазовый состав осадка при совместном осаждении оксидов определяется температурой подложки.

- Изучено влияние концентрации паров воды над расплавом, температуры и времени плавки на содержание примеси OH-групп в теллуритных стеклах. Показано, что концентрация OH-групп в интервале $10^2 - 10^4$ мол.% в стекле пропорциональна $P^{1/2}(\text{H}_2\text{O})$ над расплавом.

- Получены стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ с содержанием примесей Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, V, Co ниже предела обнаружения прямого спектрального метода анализа и концентрацией примеси OH-групп - $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ мол.%.

Практическая значимость работы.

Разработана эффективная методика очистки диоксида теллура методом вакуумной дистилляции от примесей металлов и газообразующих примесей. Суммарное содержание примесей переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, V, Co) в очищенном TeO_2 не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ масс.%

Разработаны физико-химические основы получения высокочистых стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ с содержанием OH-групп $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ мол.%

На защиту выносятся:

- Способ получения высокочистого TeO_2 методом вакуумной дистилляции.
- Методика получения высокочистой аморфной и кристаллической смеси оксидов TeO_2 и ZnO из паров металлоорганических соединений теллура и цинка.
- Результаты исследования зависимости содержания OH-групп от условий проведения процесса обработки стекол.
- Методика получения высокочистых стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ и $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ с низким содержанием OH-групп.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на втором международном семинаре по аморфным и наноструктурным халькогенидам (ANC-2, г. Синая, Румыния, июнь 2005 г.); на XIII Всероссийской конференции по химии высокочистых веществ (г. Н. Новгород, май 2007 г.); на Международной конференции по химической технологии ХТ'2007 (г.

Москва, июнь 2007 г.); на XXI Международном конгрессе по стеклу ICG 2007 (г. Страсбург, Франция, июль 2007 г.); на Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам ISNOG 2008 (г. Монпелье, Франция, апрель 2008 г.); на симпозиуме «Новые высококачественные материалы» (г. Н. Новгород, декабрь 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, тезисы 12 докладов на конференциях, получены 2 патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 140 стр. машинописного текста, состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы (186 наименований) и содержит 31 таблицу, 46 рисунков.

Содержание работы

В первой главе, являющейся литературным обзором, приводятся основные физико-химические свойства диоксида теллура, стеклообразующих теллуридных систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$.

Показано, что стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ и $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ обладают широким диапазоном составов и высокими коэффициентами нелинейно-оптических свойств. Теллуридные стекла $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ отличаются большей нелинейностью оптических свойств, а $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ — большей устойчивостью к кристаллизации. Для получения оптических световодов ведутся поиски более стойких к кристаллизации сложных составов стекол как на основе системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ [8], так и на основе $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ [9].

Несмотря на предсказанный минимум оптических потерь в теллуридных стеклах на уровне $\sim 0,005$ дБ/км [3], достигнутые потери в световодах составляют 100–2000 дБ/км [3, 10]. Одним из факторов, определяющим высокие оптические потери, является поглощение на примесях ионов 3d-переходных металлов и РЗЭ, а также ОН-групп. Для получения световодов с потерями не более 100 дБ/км ($\lambda = 1\div 2$ мкм) суммарное содержание примесей переходных металлов и РЗЭ в зависимости от матрицы стекла не должно превышать $(2\div 10) \cdot 10^{-5}$ масс.% [11].

Гидроксильные группы в теллуридных стеклах имеют интенсивные полосы поглощения в области 3.0–3.2 мкм, для снижения которых предлагается добавка фторидов [12], однако этот метод не всегда оправдан, поскольку приводит к снижению химической и кристаллизационной стойкости стекол. О получении теллуридных стекол с низким содержанием примеси ОН-групп ($\leq 1 \cdot 10^{-4}$ мольн.%) в литературе не сообщается.

Известные методы получения и очистки TeO_2 [7] имеют низкую эффективность отделения примесей и потому зачастую не обеспечивают необходимый уровень чистоты.

На основании литературных данных сделан вывод о необходимости разработки и исследования новых способов очистки диоксида теллура, о перспективности газофазного способа получения исходных оксидов и/или

теллуридных стекол, о необходимости исследования влияния условий получения на содержание гидроксильных групп в теллуридных стеклах в области низких концентраций.

Во второй главе описана аппаратура и методика очистки диоксида теллура методом вакуумной дистилляции.

Высокая летучесть TeO_2 и низкие давления паров оксидов 3d- переходных металлов (ПМ) (кроме оксидов CrO_3 и V_2O_5) [13] в температурном диапазоне 700-800 °С предполагают высокие коэффициенты разделения TeO_2 – примесь ПМ. Наиболее трудноудалимой примесью по нашим оценкам является более летучая примесь MoO_3 ($\alpha_{\text{ил}} = 6 \div 25$ в данном температурном интервале) и менее летучая – PbO ($\alpha_{\text{ил}} = 25 \div 30$). Основной трудностью процесса вакуумной дистилляции является термическая неустойчивость и сложный состав пара над TeO_2 – при 700 °С в паре присутствуют Te_2 , Te_2O_2 , TeO в количестве 10-15 % от общего числа молекул [13].

Экспериментальная установка для вакуумной дистилляции (рис. 1) представляла собой кварцевый разборный реактор (1) с охлаждаемыми фланцами, в который помещался платиновый тигель (2) с исходным диоксидом теллура на кварцевом держателе. Нагрев осуществлялся внешней резистивной печью (3). Конденсация TeO_2 производилась на ампулу (4) из платины или кварцевого стекла, расположенную выше тигля и охлаждаемую изнутри потоком воздуха. Температура платинового тигля поддерживалась с точностью не хуже ± 1 °С при помощи прецизионного регулятора температуры «Протерм-100». Температура конденсатора могла изменяться в некоторых пределах путем изменения потока охлаждающего воздуха, управляемого электронным регулятором расхода, что позволяло поддерживать температуру конденсатора с точностью ± 5 °С. Вся система откачивалась через охлаждаемую жидким азотом ловушку (5) при помощи вакуумного поста с турбомолекулярным насосом (6) до давления 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст.

После прокаливания исходного TeO_2 при температуре 600 °С, температуру тигля поднимали до 700-800 °С, а температуру конденсатора понижали до температуры 500-600 °С и начинали процесс испарения двуокиси теллура в вакууме.

Использование более высоких температур поверхности конденсации понижало выход очищенного TeO_2 и приводило к взаимодействию осадка TeO_2 с материалом конденсатора. Использование более низких температур – менее 500 °С было нецелесообразно ввиду возможности осаждения на конденсаторе элементарного теллура. При этом выход чистого диоксида теллура практически не зависел от скорости испарения и составлял 85-90 % (от количества вещества, испарившегося из тигля).

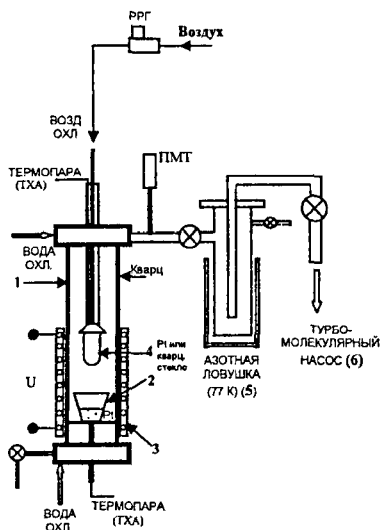


Рис. 1. Схема установки для очистки диоксида теллура методом вакуумной дистилляции

Температурная зависимость скорости испарения в координатах $\log(D\sqrt{T})$ от обратной температуры (рис. 2) имеет излом при температуре 1009 К ($\sim 736^\circ\text{C}$), связанный с переходом испарения из твердой фазы к испарению из жидкой, что хорошо согласуется с температурой плавления TeO_2 (733°C). По

данным наших экспериментов энергии активации процессов испарения – $\Delta E_{\text{тв} \rightarrow \text{пар}}$ составляет $(80,6 \pm 11,4)$ ккал/моль, а $\Delta E_{\text{жидк} \rightarrow \text{пар}}$ – $(34,2 \pm 3,6)$ ккал/моль. Значение $\Delta E_{\text{тв} \rightarrow \text{пар}}$ чуть выше приводимых в литературе значений процесса равновесного испарения твердого TeO_2 ($54,9 - 67,3$ ккал/моль) [13], а значение $\Delta E_{\text{жидк} \rightarrow \text{пар}}$ в наших экспериментах гораздо ниже теплоты равновесного испарения жидкого TeO_2 ($51,7 - 58,9$ ккал/моль) [13]. Это можно объяснить заметной неравновесностью процесса испарения в наших условиях, увеличивающейся с повышением температуры, и уменьшением коэффициента конденсации на поверхности конденсатора.

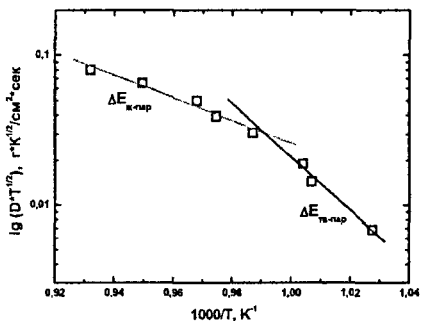


Рис. 2. Зависимость скорости испарения диоксида теллура от температуры

Содержание примесей в исходном, очищенном в зависимости от температуры испарения TeO_2 и тигельном

остатке представлены в табл. 1. Конденсация паров TeO_2 проводилась на кварцевую ампулу с температурой $550 - 600^\circ\text{C}$.

Табл. 1. Содержание примесей в образцах диоксида теллура, очищенных при различных температурах испарения, и в тигельном остатке по результатам прямого и химико-спектрального методов анализа

Примесь	Содержание примеси, масс. %				
	Образцы TeO ₂				
	Исходный «Ч» (*)	сублимат 700 °С Цвет осадка - белый	дистиллят 750 °С Цвет осадка - белый	дистиллят 800 °С Цвет осадка - серый	тиг. остаток (10 % исх. загрузки) 750 °С (*)
Mn	5×10^{-5}	1×10^{-6}	6×10^{-7}	6×10^{-7}	$(4 \div 5) \times 10^{-4}$
Cr*	2×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$(2 \div 3) \times 10^{-2}$
Fe	9×10^{-3}	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	1×10^{-1}
Cu	2×10^{-4}	6×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-3}
Ni	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 3 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-6}$	1×10^{-3}
V	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-4}$
Co	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-4}$
Ag	2×10^{-4}	3×10^{-7}	$(1 \div 2) \times 10^{-6}$	3×10^{-6}	$(1 \div 2) \times 10^{-3}$
Na*	8×10^{-1}	$(1 \div 5) \times 10^{-3}$	1×10^{-2}	$(3 \div 5) \times 10^{-2}$	4 ÷ 6
Ca	2×10^{-3}	$< 8 \times 10^{-6}$	$< 8 \times 10^{-6}$	$< 8 \times 10^{-6}$	$(1 \div 4) \times 10^{-2}$
Mg	2×10^{-4}	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	7×10^{-4}
Al	2×10^{-2}	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	0,3 ÷ 2
Si*	2×10^{-4}	$(2 \div 3) \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	$(1 \div 3) \times 10^{-4}$	2×10^{-3}
Ti	$< 6 \times 10^{-4}$	4×10^{-6}	3×10^{-6}	2×10^{-6}	2×10^{-3}
Sn	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$(1 \div 2) \times 10^{-3}$
Pb	1×10^{-4}	$(1 \div 2) \times 10^{-5}$	$(1 \div 2) \times 10^{-5}$	$(1 \div 2) \times 10^{-5}$	1×10^{-3}
Mo*	6×10^{-3}	$(10 \div 20) \times 10^{-4}$	$\leq 7 \times 10^{-4}$	$(7 \div 10) \times 10^{-4}$	$(5 \div 6) \times 10^{-2}$
Pt	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$(1 \div 5) \times 10^{-2}$

химико-спектральный метод анализа (автоклавное вскрытие проб в среде XeF₂)
доверительный интервал результатов анализа – 0,3

* - примеси, содержание которых определялось только прямым спектральным методом

Изменение температуры испарения в диапазоне 700 – 800 °С не сильно влияет на содержание контролируемых примесей. Значимое отличие в содержании наблюдалось лишь для примеси Ag, Na и Mo, более слабое – для Mn, Cu и Ti. Содержание серебра и натрия в очищенном продукте увеличивалось с увеличением температуры испарения, а примесь молибдена имела минимум содержания при температуре испарения – 750 °С. Содержание примеси кремния в очищенном TeO₂ определялось загрязняющим действием материалом конденсатора из кварцевого стекла.

Понижение температуры испарения диоксида теллура <700 °С значительно уменьшало скорость очистки (до <0,1 г/мин). При повышении температуры до 800 °С осадок диоксида теллура имел серый оттенок вследствие загрязнения его теллуrom. Оптимальной температурой проведения очистки являлась температура тигля в диапазоне 740 – 760 °С.

Содержание примесей в очищенном TeO_2 в зависимости от чистоты исходного оксида теллура и экспериментальная степень очистки при дистилляции TeO_2 представлены в табл. 2.

Табл. 2. Содержание примесей в исходном и очищенном TeO_2 .

Примесь	Содержание примеси, масс.%				Экспер. степень очистки (при 750 °С)
	Образцы TeO_2				
	Исходный «Ч» (*)	дистиллят 750 °С (**)	Исходный «ОСЧ7-4» (*)	дистиллят 750 °С (**)	
Mn	5×10^{-5}	6×10^{-7}	3×10^{-5}	6×10^{-7}	50 ÷ 100
Cr *	2×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	> 20
Fe	9×10^{-3}	$(1 \div 3) \times 10^{-6}$	7×10^{-4}	1×10^{-6}	700 ÷ 3000
Cu	2×10^{-4}	1×10^{-6}	$\leq 1 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-7}$	200
Ni	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 3 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-6}$	-
V	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-6}$	-
Co	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-6}$	-
Ag	2×10^{-4}	$(1 \div 2) \times 10^{-6}$	2×10^{-4}	3×10^{-6}	70 ÷ 200
Na *	8×10^{-1}	$(0,5 \div 2) \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$	40 ÷ 160
Ca	$\leq 2 \times 10^{-3}$	$< 8 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-3}$	$< 8 \times 10^{-6}$	≥ 250
Mg	2×10^{-4}	$\leq 5 \times 10^{-6}$	8×10^{-5}	$\leq 5 \times 10^{-6}$	≥ 40
Al	2×10^{-2}	3×10^{-6}	3×10^{-3}	6×10^{-6}	~ 10 000
Ti	$< 6 \times 10^{-4}$	3×10^{-6}	$< 6 \times 10^{-4}$	6×10^{-6}	< 100
Sn	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 8 \times 10^{-7}$	-
Pb	1×10^{-4}	$(1 \div 2) \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-4}$	6×10^{-6}	5 ÷ 10
Sb	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-5}$	-
Mo *	6×10^{-3}	$\leq 7 \times 10^{-4}$	5×10^{-3}	$\leq 7 \times 10^{-4}$	7 ÷ 9
Pt	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	-

* - примеси, содержание которых определялось только прямым спектральным методом

** - химико-спектральный метод анализа (автоклавное вскрытие проб в среде XeF_2) доверительный интервал результатов анализа – 0,3

Проведение очистки TeO_2 описанным способом приводило к значительному снижению содержания большинства контролируемых примесей. Наиболее трудноудаляемыми данным методом очистки, как и ожидалось, являются примеси свинца и молибдена, степень очистки которых находилась в диапазоне 5-10 и 7-9, соответственно.

Содержание примесей ПМ в очищенном TeO_2 находилось: Mn, Fe и Cu 6×10^{-7} - 3×10^{-6} масс.%, Ni, V, Co $< (4 \div 6) \cdot 10^{-6}$ масс.%, Cr $< 1 \times 10^{-4}$ масс.%.

В третьей главе приведены результаты разработки методики газофазного осаждения исходных оксидов и их смесей для получения теллуридных стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ и исследования их свойств.

Применение парофазного осаждения может повысить чистоту получаемых оксидов и обеспечить получение в едином технологическом процессе смеси

оксидов заданного состава. Использовали водород-кислородную горелку внешнего смешения. Для осаждения TeO_2 и ZnO из паровой фазы были выбраны алкильные соединения теллура (диметилтеллур - $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$) и цинка (диметилцинк - $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$), которые обладают заметной летучестью и высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и парам воды, присутствующим в пламени горелки.

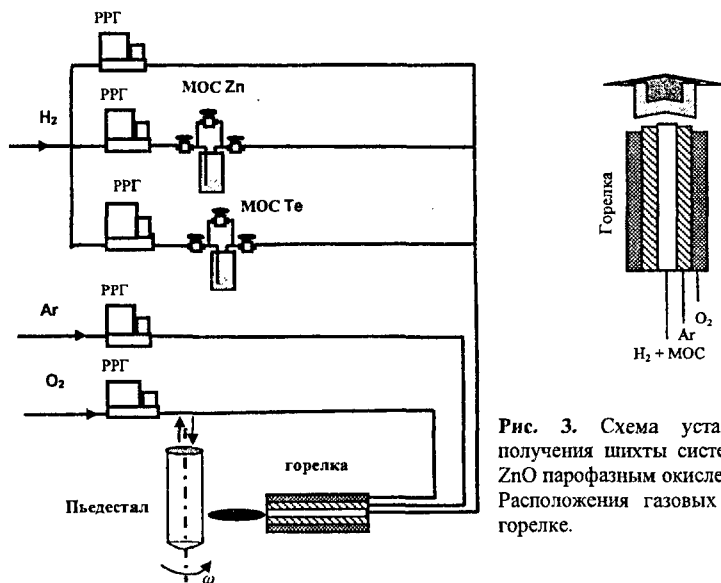
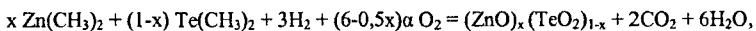


Рис. 3. Схема установки для получения шихты системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ парофазным окислением МОС. Расположения газовых потоков в горелке.

Термодинамический анализ реакции совместного окисления МОС теллура и цинка



показал кардинальное влияние коэффициента избыточности кислорода - α - на состав продуктов в газовой и конденсированных фазах. В случае избытка кислорода ($\alpha = 1.1$) основными продуктами в газовой фазе являются вода, углекислый газ, избыточный кислород, а также диоксид и монооксид теллура (TeO_2 , TeO). Основными конденсированными продуктами являются оксиды цинка и теллура. В случае недостатка кислорода ($\alpha = 0.8$) картина резко меняется - в паровой фазе появляются неокисленные соединения - водород, метан, и появившиеся вследствие термораспада МОС - Te , Te_2 , Te_3 , Zn , а в конденсированной фазе - Te .

Установка для осаждения смеси оксидов $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ из паров МОС и расположение потоков в горелке представлена на рис. 3. Установка состоит из системы подачи реагентов, кварцевой горелки и подвижного держателя образца. Система подачи реагентов включает газовые линии, прецизионные электронные регуляторы расхода и термостатируемые барботёры с МОС. Для переноса МОС в зону реакции, использовался водород, очищенный пропусканием через палладиевую мембрану. В качестве окислителя использовался кислород медицинский (ГОСТ 5583-78), в качестве отсекающего потока использовался аргон высшей степени очистки (ГОСТ 10157-89), дополнительно очищенных от примесей взвешенных частиц фильтрацией через фильтры Петрянова.

Осаждение твердого осадка проводили на боковую поверхность вращающегося (90 об/мин) и перемещающегося возвратно-поступательно (125 см/мин) цилиндрического пьедестала, исполненного в виде трубки из кварцевого стекла. Температура поверхности пьедестала, которую контролировали пирометром IMPAC IN 5 Plus, задавалась изменением потока водорода в диапазоне 40 – 100 л/час. Типичный поток кислорода в условиях осаждения составлял 160 л/час. Минимальное значение отсекающего потока аргона, не приводившего к осаждению продуктов термораспада МОС на торце горелки, составляло 50 л/час.

Состав осадка $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ задавался изменением соотношения потоков МОС в горелке, для чего предварительно выращивались отдельно оксиды цинка и теллура и по скорости их осаждения рассчитывались необходимые потоки МОС для их совместного осаждения.

Для получения осадка с максимальной скоростью и выходом были получены зависимости скорости осаждения TeO_2 от расстояния до торца горелки (рис. 3) и от диаметра опорной кварцевой трубки (рис. 4). Наибольшая скорость осаждения TeO_2 соответствует расстоянию ~ 25 мм, однако, оксид теллура, полученный на таком и меньшем расстоянии от торца горелки, загрязнён тёмными полосами неокисленного теллура. Это может объясняться отклонением состава пламени от стехиометрического вблизи торца горелки и кинетическими ограничениями окисления паров МОС. Зависимость скорости осаждения имеет максимум, обусловленный уменьшением степени окисления МОС при приближении к горелке и увеличением рассеяния частиц окислов в пламени при удалении от неё.

Максимальная скорость осаждения диоксида теллура, не загрязненного примесью элементарного теллура, в условиях наших экспериментов составляла ~ 6,5 г/час, что соответствует выходу около 60 % по теллуру.

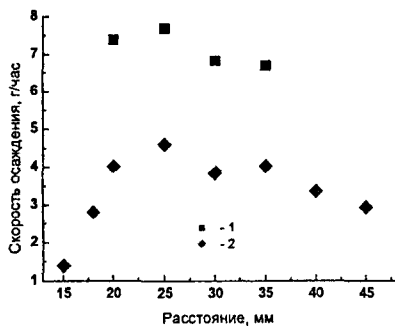
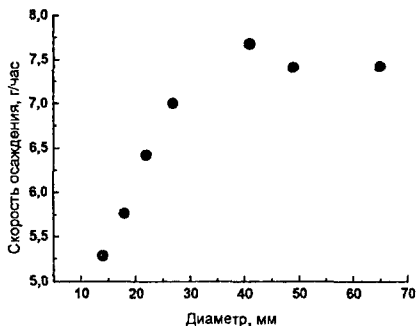


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения TeO_2 от расстояния до горелки на кварцевую трубку диаметром 40 мм (1) и 14 мм (2).

Потоки: H_2 - 80 л/час, O_2 - 160 л/час, Ar - 50 л/час, ДМТ - 1,47 л/час (0,0655 моль/час)

Рис. 5. Зависимость скорости осаждения TeO_2 от диаметра кварцевой трубки.



Потоки - H_2 - 80 л/час, O_2 - 160 л/час, Ar - 50 л/час, ДМТ - 1,47 л/час (0,0655 моль/час);

Расстояние от горелки - 25 мм

Соотношение окислов цинка и теллура в осадке отличалось от соотношения МОС цинка и теллура в паровой фазе (рис. 6), что было обусловлено, предположительно, большим рассеянием частиц оксида цинка и потому несколько меньшим его выходом в данных условиях эксперимента.

Фазовый состав и свойства осадков смеси оксидов зависели от температуры пламени и поверхности осаждения. В табл. 3 приведен фазовый состав осадков оксидов в зависимости от температуры поверхности осаждения в соответствии с данными различных методов исследований. Проведение процесса осаждения TeO_2 - содержащих слоёв на относительно холодную оправку ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$) из пламени всегда приводило к загрязнению материала элементарным теллуrom вследствие пересыщения им газовой фазы относительно поверхности осаждения. Осадки, полученные при температуре оправки $300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$, всегда содержали долю аморфной фазы.

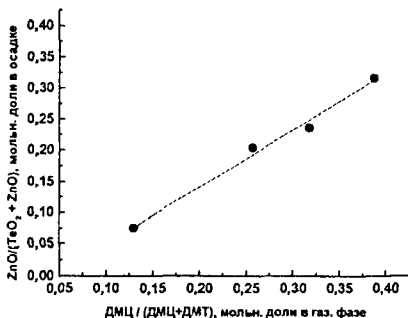


Рис. 6. Зависимость состава осадка ZnO-TeO₂ от соотношения ДМЦ и ДМТ в пламени горелки

Расстояние от торца горелки до пьедестала – 35 мм;
 Поток: H₂ – 80 л/час, O₂ – 160 л/час, Ar – 50 л/час, ДМТ – 0,04 моль/час, ДМЦ – 0,026 моль/час

Табл. 3. Температура подложки при осаждении и структура осадка оксидов теллура-цинка с содержанием ZnO 20-30 мол. %

	Температура подложки, °С			
	< 300 °С	300-350 °С	350-500 °С	500-600 °С
Внешний вид осадка	Серый рыхлый порошок	Белый упругий полимерообразный	Промежуточные продукты, состоящие из аморфной и кристаллических фаз	Белый кристаллический
Данные спектров КР	Стеклообразный, примесь Te _{крис.}	Стеклообразный		Кристаллические фазы α-TeO ₂ и Zn ₂ Te ₃ O ₈
Данные рентгенострук. анализа	Аморфный, примесь Te _{крис.}	Крис. фаза отсутствует		Кристаллические фазы α-TeO ₂ , Zn ₂ Te ₃ O ₈

На рис. 7 приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) осадков TeO₂-ZnO (~20 мольн. % ZnO), полученных при разных температурах боковой поверхности кварцевой трубки. Для сравнения внизу приведен КР-спектр кристаллического α-TeO₂ [14]. КР-спектр осадка, полученного на оправке с температурой 350 °С не отличается от приведенного для сравнения спектра стекла TeO₂-ZnO. В образце, осажденном при температуре подложки 420 °С, помимо аморфной фазы отмечается присутствие пиков, характерных для кристаллического α-TeO₂. Образец, полученный на оправке с температурой 600 °С – кристаллический, в нем присутствуют фазы α-TeO₂ и Zn₂Te₃O₈. Данные спектров комбинационного рассеяния подтверждаются результатами дифференциально-термического и рентгеноструктурного методов анализа.

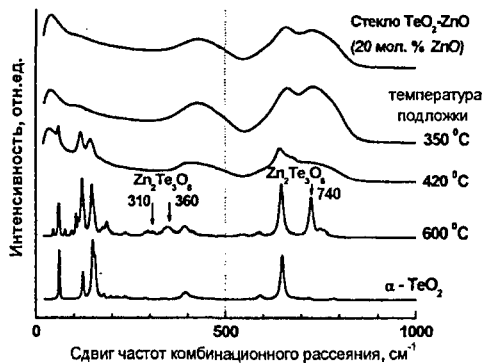


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния осадков $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ (20 мол. % ZnO), полученных при разных температурах подложек

Табл. 4. Результаты анализа осадков TeO_2 , ZnO и $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (25 мольн.% ZnO), полученных химическим осаждением из паров МОС, масс.%

Примесь	TeO_2	$\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$	ZnO	TeO_2 «Alfa Aesar» 5N5 (99.9995%)
Si	$<1 \times 10^{-4}$	$\leq 1 \times 10^{-4}$	$\leq 1 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}
Cu	$<8 \times 10^{-6}$	$<8 \times 10^{-6}$	$<8 \times 10^{-6}$	3×10^{-6}
Al	$<8 \times 10^{-5}$	$<8 \times 10^{-5}$	$<8 \times 10^{-5}$	1×10^{-5}
Mn	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}
Cr	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	7×10^{-6}
Ni	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	1×10^{-5}
Sn	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	1×10^{-6}
Ca	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}
Cd	$<6 \times 10^{-4}$	$<6 \times 10^{-4}$	$<6 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-6}$
Fe	$<5 \times 10^{-5}$	$\leq 5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$	7×10^{-5}
Mg	$<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$	$\leq 1 \times 10^{-5}$	1×10^{-5}
V	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$	$<4 \times 10^{-6}$
Mo	$<7 \times 10^{-4}$	$<7 \times 10^{-4}$	$<7 \times 10^{-4}$	$<7 \times 10^{-4}$
Ag	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	7×10^{-7}
Co	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-6}$

Обнаружено, что при плавлении образцов, содержащих аморфную фазу, выделяется элементарный теллур. Таким образом, для дальнейшего

использование в качестве исходных для получения теллуридных стекол подходят кристаллические слои, полученные при температурах опрaвки 500-600 °С.

Результаты атомно-эмиссионного анализа образцов TeO_2 , ZnO и TeO_2 - ZnO (25 мол. % Zn), полученных осаждением из газовой фазы на кварцевую подложку с температурой 550-600 °С, представлены в табл. 4. Диоксид теллура, полученный окислением МОС теллура в газовой фазе, не уступает по чистоте наиболее чистому TeO_2 производства фирмы «Alfa-Aesar» (TeO_2 квалификации 5N5 (Puratronic®)), а по отдельным примесям (Fe, Si, Mg) превосходит.

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния содержания паров воды над расплавом и условий получения на содержание ОН-групп в теллуридных стеклах систем TeO_2 - ZnO и TeO_2 – WO_3 и разработке методики получения высокочистых теллуридных стекол с низким содержанием ОН-групп.

В нашей работе теллуридные стекла были получены в кварцевом реакторе сплавлением исходных компонентов в платиновом тигле в потоке очищенного кислорода. Сплавление шихты проводилось при температуре 800-850 °С в течении 2-4 часов, чему предшествовала ее осушка в безмасляном вакууме 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст. при температуре 500-600 °С. Система очистки кислорода состояла из каталитической очистки от примесей углеводородов на основе палладированного силикагеля марки ПАЛ-1, очистки от паров воды на основе цеолита NaX и фильтрующего элемента из ткани Петрянова для очистки от взвешенных частиц. Содержание примесей углеводородов после очистки по данным газохроматографического анализа было ниже $(2-4) \cdot 10^{-6}$ мол.%. Концентрация паров воды на входе в реактор находилась на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ мол.% (точка росы ~ -90 °С).

Составы исследованных в работе стекол представлены в табл. 5.

Табл. 5. Некоторые составы теллуридных стекол, изученных в работе

Образец	Состав стекла
TZO	0,75 TeO_2 – 0,25 ZnO
TWO	0,78 TeO_2 – 0,22 WO_3
TWLO	0,70 TeO_2 – 0,22 WO_3 – 0,08 La_2O_3
TWLBO	0,70 TeO_2 – 0,22 WO_3 – 0,06 La_2O_3 – 0,02 Bi_2O_3
TWLEY1	0,66 TeO_2 – 0,25 WO_3 – 0,05 La_2O_3 – 0,01 Er_2O_3 – 0,03 Yb_2O_3
TWLEY2	0,7175 TeO_2 – 0,25 WO_3 – 0,02 La_2O_3 – 0,0025 Er_2O_3 – 0,01 Yb_2O_3

В качестве исходных веществ для получения стекол TeO_2 – ZnO использовалась высокочистая шихта заданного состава, полученная газофазным осаждением оксидов из паров МОС по вышеописанной

методике. Для получения стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ использовались высокочистые TeO_2 , очищенный методом вакуумной дистилляции, и WO_3 , полученный гидролизом гексафторида вольфрама [15]. Целью добавки оксида лантана (La_2O_3 ; 2-8 мол.%) служило снижение скорости кристаллизации стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$. Для изменения показателя преломления и исследования люминисцентных свойств стекол в их состав добавляли также Bi_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 (0,5-4,0 мол.%). Суммарное содержание оксидов висмута, лантана, эрбия и иттербия в этих стеклах не превышало 8 мол.% и поэтому требования к их чистоте были как минимум на порядок ниже, чем для TeO_2 . В своей работе мы использовали La_2O_3 и Bi_2O_3 квалификации ОСЧ, Er_2O_3 и Yb_2O_3 марок «ЧДА».

Содержание всех контролируемых примесей металлов в стеклах составов $0,75\text{TeO}_2 - 0,25\text{ZnO}$ и $0,78\text{TeO}_2 - 0,22\text{WO}_3$, кроме платины, не превышало пределов обнаружения прямого АЭС метода анализа (табл. 6).

Табл. 6. Содержание примесей в стеклах систем $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ по результатам прямого АЭС метода анализа.
(Температура синтеза 800°C , продолжительность – 2 часа)

Примесь	Концентрация примеси, масс.%	
	$0.8\text{TeO}_2 - 0.2\text{ZnO}$ (*)	$0.78\text{TeO}_2 - 0.22\text{WO}_3$ (*)
Si	$< 1 \times 10^{-4}$	$\leq 1 \times 10^{-4}$
Cu	$< 1 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-5}$
Ti	$< 6 \times 10^{-4}$	$< 6 \times 10^{-4}$
Al	$< 8 \times 10^{-5}$	$\leq 8 \times 10^{-5}$
Mn	$< 2 \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-5}$
Cr	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Pb	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Ni	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$
Sn	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Ca	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Cd	$< 6 \times 10^{-4}$	$< 6 \times 10^{-4}$
Fe	$\leq 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$
Mg	$\leq 1 \times 10^{-5}$	$\leq 1 \times 10^{-5}$
V	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-4}$
Sb	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Mo	$< 7 \times 10^{-4}$	$\leq 7 \times 10^{-4}$
Ag	$< 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$
Co	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-4}$
Bi	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$
Pt	1×10^{-2}	5×10^{-3}

Типичное содержание примеси платины в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ выше, чем в стеклах $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ (100 ± 30 ppm против 50 ± 15 ppm). Эти значения близки к пределам растворимости платины в стеклах данного состава при температуре синтеза – 800°C [16]. По результатам лазерной ультрамикроскопии гетерофазные металлические включения ($d > 200$ нм) в этих стеклах не обнаружены. Платина в них, вероятнее всего, находится в растворенной форме (Pt^{4+}) и потому не оказывает влияния на оптическое поглощение в ИК-диапазоне.

Исследование влияния содержания паров воды над расплавом стекла на оптическое поглощение ОН-групп проводилось на стеклах состава $0,78\text{TeO}_2 - 0,22\text{WO}_3$ (температура синтеза – 800°C , время 2 ч., рис. 8). Различное давление паров воды создавалось за счет окисления примеси метана разной концентрации в кислороде в горячей зоне синтеза стекол. Объемная концентрация паров воды контролировалась сорбционным гигрометром ИВА-8 на выходе из реактора с погрешностью не более 15 %.

Контур полосы поглощения ОН-групп в стеклах имеет сложную структуру. Разложение полосы поглощения функциями Гаусса дает положение составляющих пиков при 2900, 3170 и 3370 см^{-1} (рис. 9). С уменьшением содержания гидроксильных групп интенсивность полос при 2900 и 3170 см^{-1} уменьшается. Полоса поглощения при $3350-3370\text{ см}^{-1}$, которая доминирует в наиболее «сухих» стеклах $0,78\text{TeO}_2 - 0,22\text{WO}_3$ (рис. 8), по литературным данным связана с колебаниями «свободной» (не связанной водородной связью) связи Те-ОН.

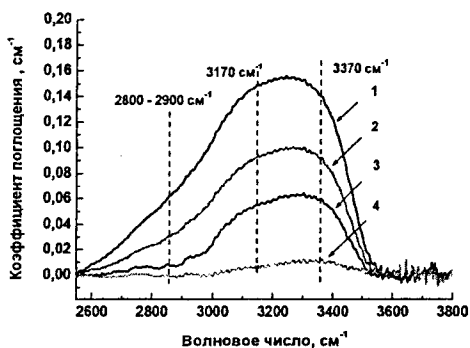


Рис. 8. Зависимость контура полосы поглощения гидроксильных групп в стекле $0,78\text{TeO}_2 - 0,22\text{WO}_3$ от концентрации паров воды над расплавом

1. $C(\text{H}_2\text{O}) = 5 \times 10^{-3}$ мольн.%;
2. $C(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \times 10^{-3}$ мольн.%;
3. $C(\text{H}_2\text{O}) = 8 \times 10^{-4}$ мольн.%;
4. $C(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-4}$ мольн.%

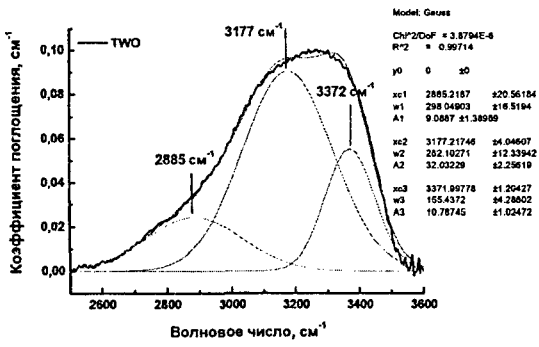


Рис. 9. Разложение полосы поглощения OH-групп в стекле 0,78 TeO₂ – 0,22 WO₃ на составляющие функции Гаусса

Сравнительная форма полос поглощения теллуридных стекол составов 0,75TeO₂ – 0,25ZnO, 0,78TeO₂ – 0,22WO₃ и 0,70TeO₂ – 0,22WO₃ – 0,08La₂O₃ с низким содержанием гидроксильных групп представлена на рис. 10. Добавка La₂O₃ к вольфрам-теллуридным стеклам не приводит к существенному изменению формы и смещению полос поглощения OH-групп. Для стекол системы TeO₂ – ZnO, в отличие от стекол TeO₂ – WO₃, характерна более широкая полоса поглощения, полоса при 2940 см⁻¹ наблюдается даже при низких концентрациях OH-групп.

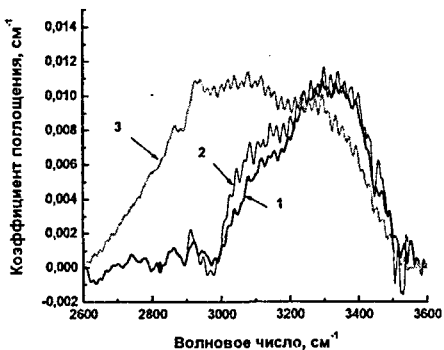
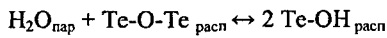


Рис. 10. Полоса поглощения OH-групп в теллуридных стеклах в зависимости от их состава

1. TWO - 0,78TeO₂–0,22WO₃
2. TWLO - 0,74TeO₂ – 0,22WO₃ – 0,04La₂O₃
3. TZO - 0,75TeO₂ – 0,25ZnO

Линейная зависимость величины коэффициента поглощения OH-групп от квадратного корня давления паров воды над расплавом стекол при их синтезе (рис. 11) говорит о протекании реакции гетерогенного взаимодействия паров воды с расплавом теллуридного стекла:



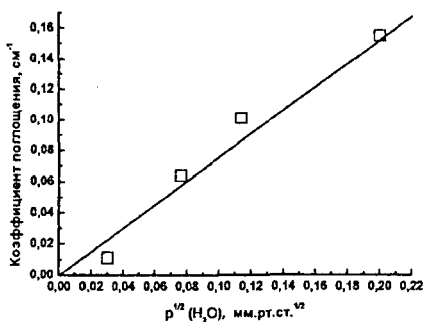
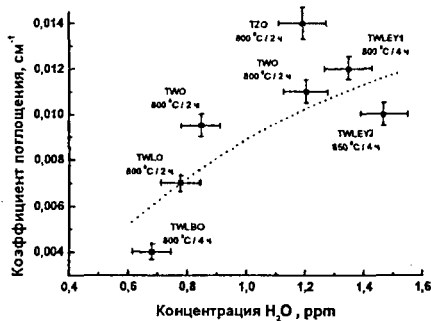


Рис. 11. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения гидроксильных групп в стекле $0,78\text{TeO}_2 - 0,22\text{WO}_3$ от $p^{1/2}$ воды над расплавом



гидроксильных групп теллуридных стекол различного состава (табл. 5) с давлением паров воды над расплавом и условиями его обработки (температура и время синтеза)

Рис. 12. Корреляция коэффициента поглощения в максимуме полосы

Зависимость величины поглощения в максимуме полосы ОН-групп в теллуридных стеклах от содержания воды на выходе из реактора, состава стекол, времени и температуры синтеза представлены на рис. 12. Содержание воды в стеклах в первую очередь определяется фоновым содержанием ее в атмосфере окружающего кислорода над расплавом. Обнаружено, что увеличение продолжительности и температуры плавления шихты приводит к снижению концентрации гидроксильных групп в стеклах.

Было установлено, что приповерхностная диффузия воды при отжиге стекол в лабораторной атмосфере приводит к увеличению содержания ОН-групп в стеклах (рис. 13). Для уменьшения влияния этого эффекта отжиг наиболее сухих образцов проводили в потоке очищенного кислорода, а измерение оптических потерь одного и того же образца проводили при разных длинах оптического пути. Последнее позволяло разделить объемные и поверхностные составляющие оптического поглощения (D):

$$D = \alpha \cdot L + 2\beta,$$

где L – геометрический размер образца (см), α – коэффициент объемного оптического поглощения (см^{-1}), β – безразмерный коэффициент, учитывающий поглощение, обусловленное поверхностью.

Зависимость оптического поглощения ($D = \ln I_0/I$, относительные единицы) наиболее «сухого» из полученных нами теллуридных стекол

состава 0,78 TeO₂ – 0,22 WO₃ от длины оптического пути представлены на рис. 14.

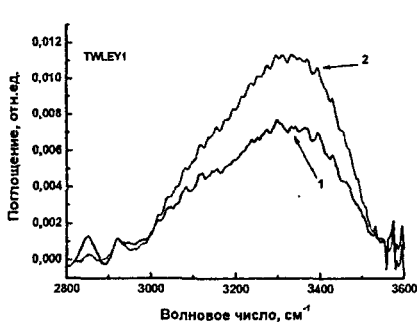


Рис. 13. Спектр полосы поглощения ОН-групп образца TWLEY1 до и после проведения отжига в атмосфере лабораторного воздуха
1 – до отжига образца
2 – после отжига образца

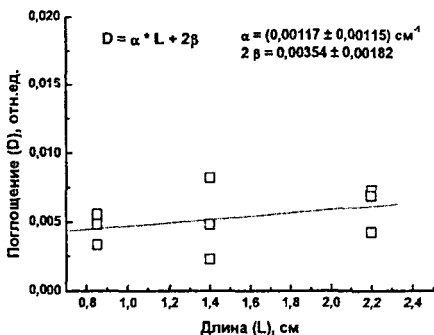


Рис. 14. Зависимость поглощения образца стекла 0,78 TeO₂ – 0,22 WO₃ от длины образца.

Значение коэффициента объемного поглощения α в диапазоне 3000–3300 см⁻¹ находится на уровне предела обнаружения метода ИК Фурье-спектроскопии – 0.001 – 0.002 см⁻¹. Содержание примеси гидроксильных групп в таком стекле, в соответствии с литературным значением коэффициента экстинкции [17], не превышает 5·10⁻⁵ мольн.%, что находится на наиболее низком из описанных в литературе для теллуридных стекол уровне.

Оптические потери некоторых из образцов полученных стекол определялись методом лазерной калориметрии в ИЦВО РАН (табл. 7).

Табл. 7. Оптические потери образцов теллуридных стекол

Состав стекла	Кэфф. поглощения, дБ/км
0,75 TeO ₂ – 0,25 ZnO	150 (λ = 1.06 мкм)
0,70 TeO ₂ – 0,22 WO ₃ – 0,08 La ₂ O ₃	60 (λ = 1.56 мкм)
0,70 TeO ₂ – 0,22 WO ₃ – 0,06 La ₂ O ₃ – 0,02 Bi ₂ O ₃	43 (λ = 1.56 мкм)

С использованием полученных высокочистых стекол в лаборатории ХВБС ИХВВ РАН изготовлены теллуридные световоды с оптическими потерями, не превышающими 150 дБ/км в диапазоне 1.4 – 2.2 мкм.

Выводы

1. Разработан способ очистки диоксида теллура методом вакуумной дистилляции. Изучена зависимость степени очистки по примесям металлов от условий проведения дистилляции. Обнаружено, что наиболее трудноудаляемыми являются примеси молибдена и свинца (экспериментальная степень очистки $7\div 9$ и $5\div 10$, соответственно). Показана высокая эффективность очистки TeO_2 этим методом от примесей переходных металлов - Mn, Fe, Cu, St. Получены образцы высокочистого диоксида теллура с содержанием примесей: Mn, Fe, Cu $\leq n \cdot 10^{-6}$ масс.%; Ni, V, Co $< n \cdot 10^{-6}$ масс.%.
2. Разработан способ получения высокочистых оксидов TeO_2 и ZnO газофазным осаждением из паров МОС теллура и цинка в пламени кислород-водородной горелки внешнего смешения. Исследовано влияние технологических параметров на скорость осаждения, фазовый состав, выход продукта. Основное влияние на фазовый состав осадка смеси оксидов оказывает температура подложки осаждения. Получены оксиды и их смеси заданного состава с содержанием примесей металлов ниже предела обнаружения прямого спектрального метода анализа и выходом до 70 %. На основе полученных оксидов изготовлены стекла $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ с потерями 150 дБ/км на длине волны 1.06 мкм.
3. Исследовано влияние концентрации паров воды над расплавом, температуры и времени плавки на содержание примеси ОН-групп в теллуридных стеклах. Показано, что концентрация ОН-групп в интервале $10^{-2} - 10^{-3}$ мол.% в стекле пропорциональна $\sqrt{P(H_2O)}$ над расплавом. Положение и контур полосы поглощения ОН-групп зависят как от состава стекол, так и от концентрации гидроксильных групп.
4. Получены стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ с содержанием примесей St, Mn, Fe, Cu, Ni, V, Co ниже предела обнаружения прямого спектрального метода анализа ($< n \cdot 10^{-5}$ % масс.) и концентрацией примеси ОН-групп - $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ мол.%. С использованием полученных стекол изготовлены волоконные световоды с потерями не более 150 дБ/км в диапазоне длин волн 1.4 – 2.2 мкм

Список цитируемой литературы

1. Reisfeld R., Eyal M., Jørgensen C.K. Comparison of laser properties of rare earths in oxide and fluoride glasses // *J. Less Comm. Metals.* - 1986. - Vol. 126. - P. 187-194.
2. Sae-Hoon Kim, Toshinobu Yoko, and Sumio Sakka. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1993. - Vol.76, № 10. - P. 2486-2490.
3. Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices // *Opt. Mater.* - 1994. - Vol. 3, № 3. - P. 187-203.
4. Mori A., Ohishi Y., Sudo S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier // *Electron. Lett.* - 1997. - Vol. 33, № 10. - P. 863-864.
5. Ohishi Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Nishida Y., Oikawa K. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5-µm broadband amplification // *Opt. Lett.* - 1998. - Vol. 23, № 4. - P. 274-276.
6. Mori A., Masuda H., Shikano K., Shimizu M. Ultra-wideband tellurite-based fiber Raman amplifier // *J. Lightwave Techn.* - 2003. - V. 21, № 5. - P. 1300-1305.
7. Клымкин А.В., Калашник О.Н., Особа Л.П., Ференсович М.М., Саенко О.А., Скуина М.Б., Руденко О.С. Способ очистки диоксида теллура // *А.с. СССР № 1747381*, опубл. 15.07.92 г., бюл. № 26.
8. Ohishi Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Kanamori T., Shimada T. Tellurite glass, optical amplifier, and light source // *Пат. США № 6266181*, 24.07.2001.
9. Xian Feng, Changhong Qi, Fengying Lin, Hefang Hu. Tungsten- tellurite glass: a new candidate medium for Yb³⁺ - doping // *J. Non-Cryst. Solids.* - 1999. - Vol. 256-257. - P. 372-377.
10. Zhang J., Dai S., Xu S., Wang G., Hu L. Fabrication and amplified spontaneous emission spectrum of Er³⁺-doped tellurite glass fiber with D-shape cladding // *J. Alloys and Comp.* - 2005. - Vol. 387, № 1-2. - P. 308-312.
11. Сорокин Ю.М., Ширяев В.С. Оптические потери в световодах. - Н.Новгород: Изд-во ННГУ. 2000. - 324 с.
12. Татаринцев Б.В., Яхкин А.К. Обезвоживание теллуридных стекол с использованием фторидного метода // *Физ. химия стекла.* - 1976. - Т. 2, № 4. - С. 356-360.
13. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. - 543с.
14. Champagnaud-Mesjard J.-C., Blanchandin S., Thomas P. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : γ - TeO₂ // *J. Phys. Chem. Solids.* - 2000. Vol. 61. - P. 1499-1507.
15. Краев И.А., Монсеев А.Н. Получение оксида вольфрама (VI) высокой чистоты из гексафторида вольфрама // XIII Конф. «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 28-31 мая 2007 г. - Тез. докл. - Н.Новгород. 2007, - С. 112-113.
16. Краев И.А., Монсеев А.Н., Пименов В.Г., Липатова М.М. Определение растворимости платины в диоксиде теллура и теллуридно-вольфраматном стекле // XIII Конф. «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение,

анализ, применение», 28-31 мая 2007 г. - Тез. докл. - Н.Новгород, 2007. - С. 215-216.

17. Татаринцев Б.В., Яхкин А.К. Влияние воды на инфракрасное пропускание высокопреломляющих теллуридных стекол и метод ее количественного определения // Оптико-механическая промышленность. - 1972. - №10. - С. 72-73.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

1. Moiseev A.N., Chilyasov A.V., Dorofeev V.V., Vostrukhin O.A., Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Production Of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses by chemical vapor deposition from organo-metallic compounds // J. Optoelectr. Advanced Mater. – 2005. - Vol. 7, № 4. - P. 1875-1879.

2. Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилиясов А.В., Кутын А.М., Пименов В.Г., Плотниченко В.Г., Колташев В.В. Получение высокочистой шихты для варки стекол системы $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ // Неорганические материалы. – 2007. - Т. 43, №6. - С. 762-768.

3. Churbanov M.F., Moiseev A.N., Chilyasov A.V., Dorofeev V.V., Kraev I.A., Lipatova M.M., Kotereva T.V., Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Kryukova E.B. Production of high-purity $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses with the reduced content of OH-groups // J. Optoelectr. Advanced Mater. – 2007. - Vol. 9, № 10. - P. 3229-3234.

4. Churbanov M.F., Moiseev A.N., Snopatin G.E., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V. et al. Production and properties of high purity glasses of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ systems // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2008. - Vol. 49, № 6. - P. 297-300.

5. Моисеев А.Н., Чилиясов А.В., Дорофеев В.В., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Краев И.А., Пименов В.Г., Липатова М.М. Способ получения диоксида теллура // Пат. РФ № 2301197, приоритет от 11.07.2006 г., опубл. 20.06.2007 г. Бюл. № 17.

6. Моисеев А.Н., Чилиясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А. Способ получения высокочистого оксида вольфрама (VI) // Пат. РФ № 2341461, приоритет от 24.10.2007 г., опубл. 20.12.2008 г., Бюл. № 35.

7 Moiseev A.N., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V., Vostruhin O.A., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Composition and properties of residues in $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ system produced by chemical vapor deposition // Second International Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-2), Sinaia, Romania, June 20-24, 2005. - Abstr. Book. P. 32-33.

8. Moiseev A.N., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V., Vostruhin O.A., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Production of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glass by OVD-method // Second International Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-2), Sinaia, Romania, June 20-24, 2005. - Abstr. Book. P. 33-34.

9. Churbanov M.F., Moiseev A.N., Snopatin G.E., Dorofeev V.V., Pimenov V.G., Chilyasov A.V. et al. Production and properties of high-purity $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$,

TeO₂ – ZnO systems // ICG 2007 XXIst International Congress on Glass. Strasbourg, July 1-6, 2007. – Abstracts J51. - P. 127.

10. **Моисеев А.Н., Чилиясов А.В., Пименов В.Г., Липатова М.М.** Получение высокочистого диоксида теллура // XIII Конф. «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 28-31 мая 2007 г. - Тез. докл. - Н.Новгород. 2007. - С. 98-99.

11. **Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилиясов А.В.** Получение высокочистых TeO₂ и ZnO химическим осаждением из паров металлоорганических соединений // XIII Конф. «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 28-31 мая 2007 г. - Тез. докл. - Н.Новгород. 2007. - С. 100-101.

12. **Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилиясов А.В., Краев И.А., Пименов В.Г., Котерева Т.В.** Получение стекол систем TeO₂-ZnO и TeO₂-WO₃ высокой чистоты с пониженным содержанием ОН-групп // XIII Конф. «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 28-31 мая 2007 г. - Тез. докл. - Н.Новгород. 2007. - С. 212-213.

13. **Дорофеев В.В., Чилиясов А.В., Моисеев А.Н.** Получение теллуритного стекла системы TeO₂-ZnO химическим осаждением из газовой фазы // Междун. конф. «Химическая технология, ХТ 07», 17-23 июня 2007 г. - Тез. докл. – Москва, 2007. – Т. 1. - С. 93-95.

14. **Чилиясов А.В., Моисеев А.Н.** Получение высокочистого диоксида теллура методом вакуумной дистилляции // Междун. конф. «Химическая технология, ХТ 07», 17-23 июня 2007 г. - Тез. докл. – Москва, 2007. – Т. 1. - С. 272-273.

15. **Moiseev A.N., Snopatin G.E., Churbanov M.F., Dorofeev V.V., Chilyasov A.V. et al.** Development of physical and chemical fundamentals for production of tellurite glasses and optical fibers // XVIth International Symposium on Non-Oxide and New Optical glasses (ISNOG 2008), April 20-25, 2008, France, Montpellier. - Delegate manual. - OC-11.

16. **Pimenov V.G., Lipatova M.M., Moiseev A.N., Chilyasov A.V.** Determination of impurities of transition metals in the oxides of tellurium (IV), tungsten (VI) and tellurite glasses on their basis for fiber optics by atomic emission spectrometry method // XVIth International Symposium on Non-Oxide and New Optical glasses (ISNOG 2008), April 20-25, 2008, France, Montpellier. - Delegate manual. - P-9.

17. **Моисеев А.Н., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Дорофеев В.В., Чилиясов А.В. и др.** Получение высокочистых теллуритных стекол и волоконных световодов на их основе // Симпозиум «Новые высококачественные материалы», 1-2 декабря 2008 г. - Тез. докл. - Н.Новгород: Изд. Ю.А.Николаев. 2008. - С. 40-41.

18. **Краев И.А., Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилиясов А.В.** Оксиды теллура, вольфрама, цинка и молибдена высокой чистоты для оптического стекловарения // Симпозиум «Новые высококачественные материалы», 1-2 декабря 2008 г. - Тез. докл. - Н.Новгород: Изд. Ю.А.Николаев. 2008. - С. 107-109.

ЧИЛЯСОВ Алексей Викторович

**Получение высокочистых теллуридных стекол
систем $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$
с низким содержанием гидроксильных групп**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 07.10.08. Формат 60x84/16
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 574.



Отпечатано «Издательский салон» ИП Гладкова О.В.
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 501, тел. (831) 439-45-11
603005, Нижний Новгород, Алексеевская, 26, оф. 201, тел. (831) 218-27-05