

На правах рукописи



Марков Виктор Андреевич

**ДИФФУЗИЯ МОНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В ЩЕЛОЧНЫХ
НИОБОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена на кафедре прикладной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: **Соколов Иван Аристидович** доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мурин Игорь Васильевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твёрдого тела федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Альмяшева Оксана Владимировна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)».

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»

Защита состоится **10 декабря 2019 г. в 15:45** на заседании диссертационного совета Д212.230.11 в ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ) по адресу 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 и на сайте института: <http://technolog.edu.ru/university/dissowet/autoreferats/file/6977-...html>

Отзывы на автореферат направлять в двух экземплярах, заверенных печатью, на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, СПбГТИ(ТУ)

Для справок: тел.: (812) 494-93-75, факс (812) 712-77-91, dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Малков Анатолий Алексеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одной из задач химии твердого тела является изучение миграционных процессов в жидких и твердых конденсированных средах. Изучение процессов, связанных с миграцией различных ионов в кристаллических и стеклообразных материалах обеспечивает теоретические основы для создания твердых электролитов для различных источников питания, конденсаторов сверхбольшой емкости, а также создания градиентных структур в объеме оптически прозрачных материалов для нужд оптоэлектроники посредством локального изменения химического состава, и, как следствие, изменения оптических параметров этих материалов.

В литературе описано несколько основных методик создания в стеклообразных материалах, содержащих подвижные ионы (в основном катионы щелочных металлов), градиентных оптических структур посредством:

1. Введения ионов серебра из внешнего источника (ионный обмен, бомбардировка в вакууме ионами серебра);
2. Термической поляризации с последующим охлаждением (градиент показателя преломления создается за счёт градиента концентрации щелочных ионов);
3. Обработки непрерывным лазерным излучением (градиент показателя преломления образуется за счёт уплотнения структуры и образовании механических напряжений, в вследствие локальной реорганизации структуры);
4. Обработки непрерывным фемтосекундным лазерным излучением (градиент показателя преломления образуется за счёт диффузии подвижного компонента, вызванной локальным разогревом и наведенным потенциалом электрического поля, без разрушения структуры).

Во всех перечисленных способах наблюдается диффузия щелочных ионов, вызванная градиентом концентрации, наложением электрического поля (кроме ионного обмена и обработки непрерывным лазерным излучением) или градиентом температуры.

В научной литературе представлен целый ряд работ, связанных с модификацией локальных областей стеклообразных материалов с целью получения элементов градиентной оптики посредством использования фемтосекундного лазерного излучения относительно небольшой мощности, что позволяет изменять состав и структуру локальных областей материала и, как следствие, оптические параметры этих областей без разрушения структуры стекла в целом.

Согласно литературным данным, при обработке стекла фемтосекундным лазерным излучением возникают две основные движущие силы, обуславливающие диффузионные процессы относительно слабо закрепленных в структуре стекла щелочных ионов. Это градиент температуры между точкой фокуса и относительно холодными границами области воздействия и наведенная лазером разность потенциалов в той же области.

Необходимым шагом к фундаментальному описанию миграционных процессов, обусловленных взаимодействием фемтосекундного лазерного излучения со стеклообразным материалом, является изучение процессов самодиффузии щелочных ионов, а также их термо- и электростимулированной диффузии. Результаты такого рода исследований позволят произвести моделирование диффузионных процессов, происходящих с подвижными ионами в результате воздействия фемтосекундного лазерного излучения с целью получения оптических материалов с наперед заданными физико-химическими (в т.ч. и оптическими) свойствами. Кроме этого, сведения об электро- и термостимулированных миграционных процессах в стеклах позволят существенно дополнить существующие базы данных, что представляет несомненный академический интерес для создания новых моделей и теорий диффузионных процессов в неупорядоченных твердых средах.

Согласно литературным данным, среди всех известных оксидных стекол наибольшими миграционными характеристиками щелочные ионы обладают в щелочных фосфатных стеклах, что делает их наиболее перспективными материалами для последующей модификации фемтосекундным лазерным излучением. Для улучшения относительно невысокой химической устойчивости и достижения лучших оптических параметров, щелочные фосфатные стекла легируются многовалентными ионами (в частности, оксидом ниобия (V)), которые в значительных количествах органично встраиваются в структуру стекла, что приводит к ее укреплению, и, как следствие, увеличению химической устойчивости и повышению показателя преломления. Кроме этого, введение оксида ниобия (V) перспективно с точки зрения возможной локальной кристаллизации (в т.ч. и посредством лазерного излучения) метаниобата лития [1], имеющего высокие нелинейно-оптические характеристики. Стекла системы $\text{Li}(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ с высоким содержанием щелочных оксидов в настоящий момент вызывают стабильный интерес исследователей, о чем говорит постоянное появление новых работ по указанной системе.

Степень разработанности темы исследования

В литературе электрические свойства щелочных фосфатных стекол хорошо и подробно изучены; для щелочных фосфатных стекол, содержащих оксид ниобия, электрические свойства изучены не так полно, но ряд публикаций на эту тему существует.

Литературных данных по исследованию термодиффузии (эффекта Core) щелочных ионов в твердых телах практически нет вследствие его крайне слабого проявления и значительных экспериментальных затруднений. Обнаружены единичные публикации по термической диффузии в силикатных стеклах, металлических стеклах и некоторых суперионных проводниках, но данные по проявлению этого эффекта в фосфатных (ниобофосфатных) стеклах в литературе отсутствуют. В этой связи представляет интерес обнаружение и описание эффекта термодиффузии (определение коэффициентов Core и коэффициентов термодиффузии) в ниобофосфатных стеклах как одной из причин изменения состава и структуры стекла в области воздействия лазерного излучения.

Коэффициенты электрической подвижности, характеризующие процесс вынужденной диффузии ионов под воздействием электрического поля в стеклах, определены для многих стеклообразных систем, в основном, на основе SiO_2 и B_2O_3 . Встречаются отдельные публикации по их определению и в фосфатных системах, однако для системы $\text{Li}(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ таких публикаций не обнаружено.

В связи с этим, представляет интерес изучить миграционные свойства моновалентных ионов (особенно наиболее подвижных – ионов лития и серебра) в щелочных ниобофосфатных стёклах в условиях наложения внешнего электрического поля, как еще одной движущей силы диффузии подвижного компонента в локальной области воздействия лазерного пучка.

Прямым и самым распространенным методом измерения таких коэффициентов является экспериментальное определение концентраций ионов, диффундирующих из внешнего источника. В случае с исследуемыми стеклами в качестве источника ионов рационально использовать амальгаму, т.к. в расплавах солей (нитратах) исследуемые стекла растворяются. Косвенным методом оценки коэффициента электрической подвижности иона является его расчет из данных о изотермической проводимости.

Публикации по электрическим свойствам щелочных ниобофосфатных стеклообразующих расплавов обнаружены не были. Наибольший интерес для изучения вызывает электрическая проводимость, т.к. по ней можно судить о коэффициентах диффузии щелочных ионов, являющимися носителями заряда, в расплаве.

Цель и задачи исследования

Целью работы является изучение миграционных характеристик моновалентных ионов в щелочных ниобофосфатных стеклах систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в связи с их структурными особенностями при условиях наложения внешнего электрического поля или в условиях температурного градиента.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Синтезировать стекла систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) с суммарным содержанием щелочных оксидов 50 мол.%;
2. Исследовать набор физико-химических свойств изучаемых стёкол в связи с их структурными особенностями;
3. Измерить электропроводность этих стекол и определить коэффициенты самодиффузии щелочных ионов в твердых стеклах и соответствующих стеклообразующих расплавах в широком интервале температур;
4. Исследовать и описать проявление полищелочного эффекта в твердых стеклах (расплавах) систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при эквивалентном замещении одного щелочного иона другим;
5. Изучить и описать термическую диффузию щелочных ионов в исследуемых стеклах при наличии градиента температуры;

6. Изучить электродиффузию ионов серебра в стекле состава $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ и щелочных ионов в стёклах систем $\text{Li}(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$;
7. Провести сравнение миграционных характеристик щелочных ионов в стеклах исследуемых систем и провести математическое моделирование процессов диффузии в условиях действующих совместно градиентов концентрации и электрического поля.

Научная новизна работы:

1. Получены новые экспериментальные данные об электростимулированной диффузии щелочных ионов в ниобофосфатных стеклах.
2. Получены новые экспериментальные данные о термодиффузии щелочных ионов в ниобофосфатных стеклах.
3. Обнаружено проявление полищелочного эффекта (эффекта двух щелочей) в ионной термо-ЭДС в щелочных ниобофосфатных стеклах.
4. Обнаружено проявление полищелочного эффекта в твердых стеклах и соответствующих расплавах систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.
5. Получены новые экспериментальные данные об электрической проводимости стеклообразующих расплавов $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе экспериментальные результаты представляют интерес для создания моделей, описывающих локальное изменение химического состава (и, как следствие, физико-химических и оптических параметров) в стеклах при условии внешних воздействий (градиентов потенциала, температуры или концентрации), что необходимо при разработке и изготовлении элементов градиентной оптики.

В ходе работы, посредством сканирования в объёме исследуемых стекол фемтосекундным лазерным излучением, были изготовлены экспериментальные образцы трёхмерных калибровочных элементов для оптических когерентных томографов.

Методология и методы исследования

Объекты исследования - моно- и биметаллические стекла и стеклообразующие расплавы в системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Образцы стёкол были синтезированы из твердых карбонатов соответствующих щелочных металлов (квалификации «ЧДА»), оксида ниобия (V) («ОСЧ») и ортофосфорной кислоты («ОСЧ»). Структурные особенности стекол (в некоторых случаях частично или полностью закристаллизованных) изучались при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), инфракрасной спектроскопии (ИК), рентгенофазового анализа (РФА). Для определения электрических характеристик были использованы: спектроскопия импеданса, кондуктометрия стёкол и расплавов, потенциометрия. Для получения концентрационных профилей серебра (и других элементов) в прианодных областях стекол после проведения электролиза была применена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) совмещенная со сканирующей электронной микроскопией (SEM). Для определения физико-химических свойств исследуемых стёкол были использованы: дифференциально-термический анализ (ДТА),

дилатометрия, комплекс методов измерения физико-химических характеристик (плотность, микротвёрдость и др.). Для моделирования диффузии ионов лития в условиях действующих совместно градиентов концентрации и электрического поля в исследуемых стеклах был применен программный пакет Wolfram Mathematica 10.4. Для обработки экспериментальных данных и визуализации были использованы программные пакеты MS Office 2007 и Origin pro 9.0.

Вклад соискателя заключается в формулировке цели, определении задач исследования, проведении аналитического обзора литературы, проведении синтеза щелочных ниобофосфатных стекол, планировании и проведении экспериментальных работ, анализе и обобщении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций. Часть исследования, связанная с обработкой исследуемых стекол фемтосекундным лазерным излучением, записью спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских дифрактограмм проводилась в ресурсных центрах «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Положения, выносимые на защиту

1. Описание влияния структурных особенностей стекол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; содержания оксида ниобия (V) и типа щелочного иона на миграционные процессы моновалентных ионов в исследуемых стёклах.
2. Результаты определения коэффициентов самодиффузии ионов лития, натрия и калия в ниобофосфатных стеклах (и соответствующих расплавах) системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ в широком интервале температур.
3. Результаты исследования процессов термодиффузии щелочных ионов и ионной термо-ЭДС в стёклах систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).
4. Результаты определения электрической подвижности щелочных ионов и ионов серебра в исследованных стёклах.
5. Описание и объяснение проявления полищелочного эффекта в стеклах (и соответствующих расплавах) системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ при эквивалентном замещении одного щелочного иона другим.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов определяется использованием комплекса независимых современных сертифицированных методов физико-химического анализа, удовлетворительной воспроизводимостью полученных данных, сравнением и отсутствием противоречий собственных данных с данными, имеющимися в литературе, а также проведением статистического анализа полученных результатов.

Основные результаты были доложены на следующих всероссийских и международных конференциях: XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014) Международная научная конференция «Наука современности-2015» (Москва, 2015), Международный Форум-Конкурс Молодых Ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2015), IX международной конференции «Менделеев-2015», III конференция для

молодых специалистов, кандидатов наук, аспирантов и студентов оптической отрасли «Будущее оптики» (Санкт-Петербург, 2015), международная научная конференция «Наука молодых - интеллектуальный потенциал» (Москва, 2015), Пятая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2015), 16 международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (Москва, 2015), сборник тезисов конференции «Научная ассоциация ученых» (Москва, 2015), международная научная конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2017), Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2017» (Санкт-Петербург, 2017)

Результаты работы опубликованы в 16 печатных работах: 5 статей, 2 из которых в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, и 3 - в рецензируемых научных журналах, индексируемых реферативными базами данных Scopus и Web of Science; тезисы 11 докладов на конференциях, 6 из которых международные.

Диссертационная работа (объемом 145 машинописных страниц, 20 таблиц и 43 рисунка) состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы (138 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлен обзор литературы, рассмотрено влияние оксида ниобия (V) и оксидов щелочных металлов на структуру фосфатных стёкол в контексте проводимости и миграционных характеристик. Установлено, что введение оксида ниобия положительно сказывается на проводимости, миграционных характеристиках и химической устойчивости щелочных фосфатных стекол.

Представлено теоретическое обоснование расчетов коэффициентов самодиффузии, термодиффузии и коэффициентов электрической подвижности.

Из анализа литературных данных следует, что процессы термодиффузии в твердых телах, тем более в стеклообразных материалах, мало исследованы. Небольшое число публикаций связано с трудностью регистрации слабо проявляющегося эффекта и с механическим разрушением образцов, связанным со значительным температурным градиентом, прикладываемым к образцам.

Процессы электродиффузии ионов щелочных металлов с использованием активного анода достаточно хорошо исследованы для боратных, боросиликатных и силикатных стекол, но сведения об электродиффузии в фосфатных стеклах малочисленны, а для исследуемой ниобофосфатной системы литературные данные не обнаружены.

В главе 2 описана методика синтеза щелочных ниобофосфатных стёкол, приведены данные об используемых приборах и описаны условия проведения: рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа, дилатометрического анализа, импедансной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, кондуктометрии, электронной микроскопии и

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; описаны методики измерения физико-химических параметров.

Приведены схемы оригинальных, изготовленных в ходе проведения исследования, ячеек и условия проведения экспериментов для: электростимулированной диффузии ионов из активного электрода, измерения электрической проводимости стеклообразующих расплавов, регистрации эффекта термо-ЭДС.

В главе 3 приведены результаты исследования электрической (ионной) проводимости образцов в системе $\text{Li}(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, содержащих 50 мол.% Li, Na и K при 10 – 20 мол.% Nb_2O_5 в температурном интервале 298 – 673K для стёкол и 873 – 1173K для соответствующих стеклообразующих расплавов. Используя уравнение Нернста-Эйнштейна были определены коэффициенты самодиффузии щелочных ионов; был проведен анализ полученных коэффициентов самодиффузии в стеклах и стеклообразующих расплавах, рассчитаны энергия активации электропроводности и показатель предэкспоненты.

С использованием структурно-чувствительных методов (спектроскопии КРС, типичный спектр представлен на рисунке 1, ИК спектроскопии, данных рентгенофазового анализа частично и полностью закристаллизованных образцов, высокотемпературного рентгенофазового анализа) – было определено влияние введения оксида ниобия на структуру щелочных фосфатных стекол.

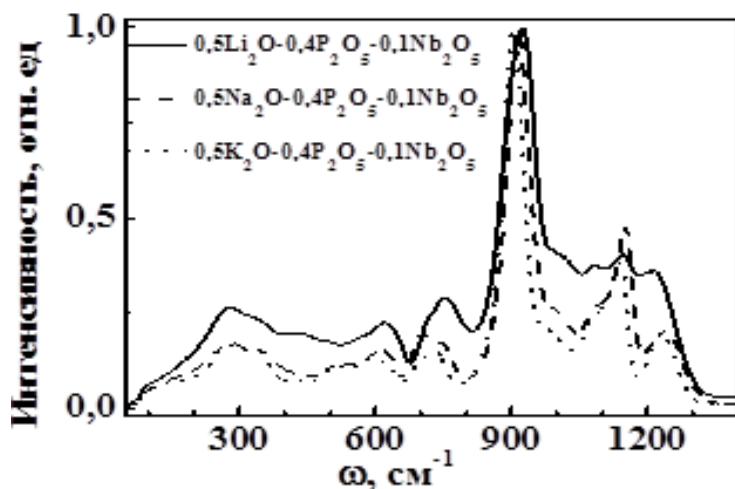


Рисунок 1 – Спектры КРС стекол системы $0.5\text{Me}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me = Li, Na, K)

На основании анализа спектров КРС, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод, что структуры исследуемых стёкол, содержащих различные щелочные оксиды в количестве ок. 50 мол.%, подобны. Самая интенсивная линия в спектре в области 910 см^{-1} , отвечает колебаниям связи Nb-O в октаэдрах $[\text{NbO}_6]^{7-}$. Полосы в области частот 260 и 635 см^{-1} относятся к колебаниям O-Nb-O и Nb-O в NbPO_5 соответственно. В результате анализа спектров КРС и литературных данных следует, что ниобий встраивается в структуру метафосфатов (в виде октаэдров $[\text{NbO}_6]^{7-}$, и, в зависимости от содержания Nb_2O_5 , образует фрагменты типа $\text{Nb}(\text{OP})_x (\text{ONb})_{(6-x)} (1 \leq x \leq 5)$ (что согласуется с [2]) и не образует, в значительной степени, структурных единиц с щелочными металлами. Для подтверждения этого вывода в дополнение к спектральным исследованиям были проведены рентгеновские исследования частично и полностью закристаллизованных образцов, а также

высокотемпературный рентген нескольких литий и натрий содержащих составов, один из которых представлен на рисунке 2.

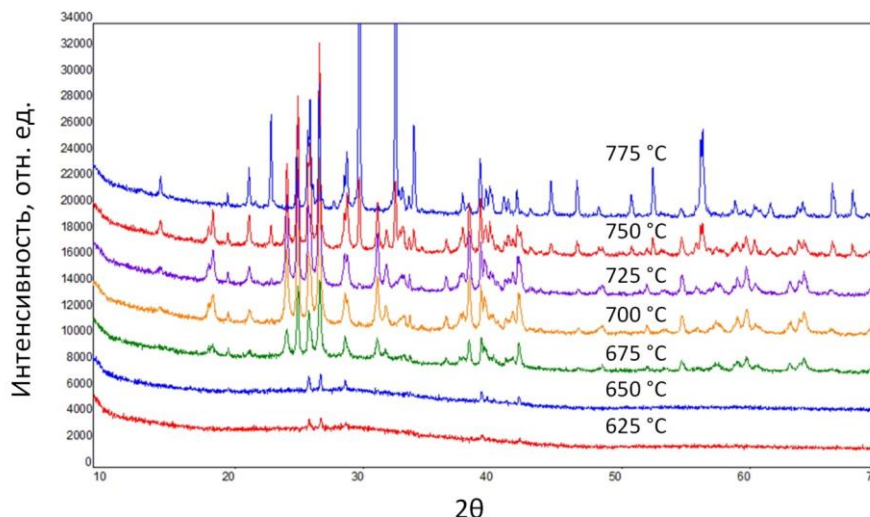


Рисунок 2 – Высокотемпературная рентгенограмма образца $0.5\text{Li}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.1\text{Nb}_2\text{O}_5$

Анализ высокотемпературных рентгенограмм литиевых ниобофосфатных стёкол (одна из таких приведена на рисунке 2) свидетельствует о том, что с повышением температуры, начиная с $\sim 600^\circ\text{C}$, наряду с рентгеноаморфной фазой начинает появляться кристаллическая фаза, соответствующая Li_3PO_4 ; при $650-670^\circ\text{C}$ к ней присоединяется ромбическая фаза NbOPO_4 ; в интервале $700-715^\circ\text{C}$ появляются еще две – тетрагональная NbOPO_4 и фаза $\text{Li}_{2.667}\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ (вероятно, это твердый раствор первых двух с искаженной решеткой); с $\sim 750^\circ\text{C}$ появляется еще одна сложная фаза – $\text{Li}_{3.04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$; при температурах свыше $820-825^\circ\text{C}$ появляется рентгеноаморфная фаза за счет исчезновения ортофосфата лития, обоих форм NbOPO_4 и $\text{Li}_{2.667}\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ и в системе идентифицируется лишь фаза $\text{Li}_{3.04}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$, которая существует вплоть до $925-930^\circ\text{C}$. При более высоких температурах существует рентгеноаморфный расплав.

Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре показывает схожие результаты: в закристаллизованном при 700°C в течение 5 часов образце $0.5\text{Li}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.1\text{Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены кристаллические фазы, соответствующие NbOPO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и NbPO_5 . Увеличение содержания оксида ниобия за счет уменьшения содержания фосфорного ангидрида в литиевых образцах к существенным изменениям в составе кристаллических фаз не приводит.

При переходе к натриевым стеклам, кристаллизация стекла состава $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (отжиг при 750°C , 5 час.) дает более сложный набор кристаллических фаз: идентифицированы $\text{Nb}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$, NbOPO_4 , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$.

Таким образом, анализ высокотемпературных рентгенограмм и рентгенограмм частично и полностью закристаллизованных образцов показал, что доминирующими фазами при кристаллизации являются сложные фосфаты щелочных металлов и ниобия; ниобатов щелочных металлов не обнаружено.

Следовательно, на основании результатов спектральных и рентгеновских исследований щелочных ниобофосфатных стекол (и соответствующих кристаллов) можно утверждать, что в их составе нет щелочных полярных (ионогенных) ниобий содержащих фрагментов; за наличие относительно высокой ионной проводимости в этих стеклах отвечают фосфор-кислородные фрагменты, содержащие щелочные металлы, которые образуют сплошную неразрывную сетку во всем объеме стекла. Увеличение проводимости с увеличением содержания оксида ниобия можно объяснить увеличением соотношения $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ при замещении P_2O_5 на Nb_2O_5 .

По мере введения Nb_2O_5 , образованные ими октаэдры $[\text{NbO}_6]^{7-}$ встраиваются в фосфатную матрицу, но дальнейшее увеличение содержания Nb_2O_5 , начиная с ~ 20 мол.% [3], приводит к кластеризации ниобиевых фрагментов, что препятствует движению щелочных ионов и приводит к снижению электрической проводимости и диффузионной способности щелочных ионов из-за затруднения миграции по ниобиевым фрагментам. В этой связи такие составы в рамках настоящей работы не исследовались.

В процессе обработки объема стекла фемтосекундным лазерным излучением, в точке фокуса температура достигает, по разным оценкам, $\sim$ от 1000 до 3000°C (в зависимости от условий эксперимента и стеклообразующей матрицы), чего вполне достаточно для плавления стекла в локальном объеме. В этой связи возникла необходимость исследовать миграционные характеристики щелочных ионов не только в твердых стеклах, но и в соответствующих расплавах.

В рамках настоящей работы была измерена электрическая проводимость на переменном токе составов, содержащих 50 мол. % Li, Na и K и 10 – 20 мол.% Nb_2O_5 в интервале температур 300 - ~ 600 K (стёкла) и 873 – 1173 K (соответствующие расплавы). Показано, что характер зависимости электрической проводимости от содержания Nb_2O_5 для стекол аналогичен характеру зависимости для стеклообразующих расплавов: электропроводность стеклообразующих расплавов растет с увеличением содержания Nb_2O_5 вплоть до 20 мол.% и снижается при содержании Nb_2O_5 свыше 20 мол.%.

В целом же, щелочные ниобофосфатные стекла демонстрируют сравнительно высокие характеристики ионного транспорта, соизмеримую с известными кристаллическими суперионными проводниками. В частности, коэффициент самодиффузии иона лития в стекле, содержащем 20 мол.% Nb_2O_5 превышает по величине на два порядка аналогичный коэффициент для хорошо известного кристаллического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) твердого электролита при комнатной температуре ($D_{\text{стекла}} = 8.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{LLZO}} = 9.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ при 300 K).

На рисунке 3 представлена зависимость электрической проводимости и энергии активации электропроводности стекол (при температуре 573 K) и соответствующих стеклообразующих расплавов (при 1073 K) от химического состава при эквивалентном замещении одного щелочного иона другим. Указанное замещение приводит к появлению экстремумов на зависимостях удельной электропроводности (энергии активации) от состава,

далеко выходящих за пределы погрешности эксперимента, т.е. к проявлению полищелочного эффекта.

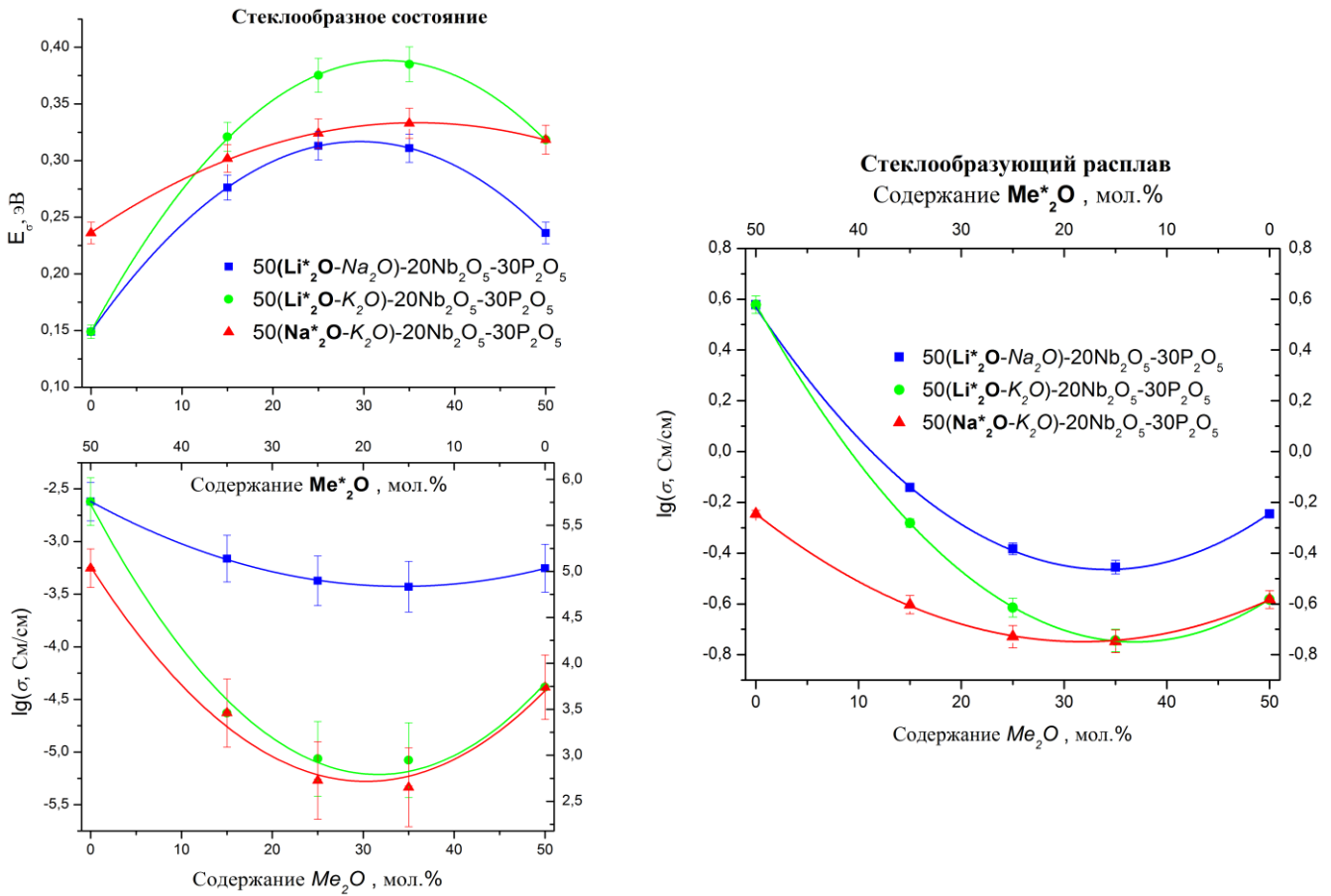


Рисунок 3 – Проявление полищелочного эффекта в ниобофосфатных стёклах (электрическая проводимость (σ) и энергия активации электропроводности (E_a): $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ при 573 К (слева) и соответствующих расплавах (проводимость) при 1073 К (справа)

Для стекол концентрационные зависимости электропроводности биметаллических составов удовлетворительно описываются аддитивной схемой $\sigma_{\Sigma Me_i^+ Me_{II}^+} = \sigma_{Me_i^+} + \sigma_{Me_{II}^+}$, где $\sigma_{Me_i^+}$ и $\sigma_{Me_{II}^+}$.

Анализируя зависимости, представленные на рисунке 3 можно заключить, что обнаруженное проявление полищелочного эффекта в стеклообразующих расплавах, проявляется не так ярко, в сравнении со стёклами аналогичного состава.

Полищелочной эффект проявляется в боратных, боросиликатных, силикатных и чисто фосфатных стеклах, силикатных расплавах и даже в расплавах солей, но его проявление в щелочных ниобофосфатных стеклообразующих расплавах обнаружен впервые.

Для более полного описания миграционных процессов в ниобофосфатных стеклах (и соответствующих расплавах), из данных по электрической проводимости с использованием уравнения Нернста-Эйнштейна, были рассчитаны коэффициенты диффузии щелочных ионов, при условии, что единственными носителями электричества в них являются щелочные ионы (т.е. истинные числа переноса щелочных ионов-носителей тока равны единице; значение корреляционного фактора (f), согласно литературным данным, для стекол принимался равным 0.5, для расплавов $f=1$) (рисунок 4).

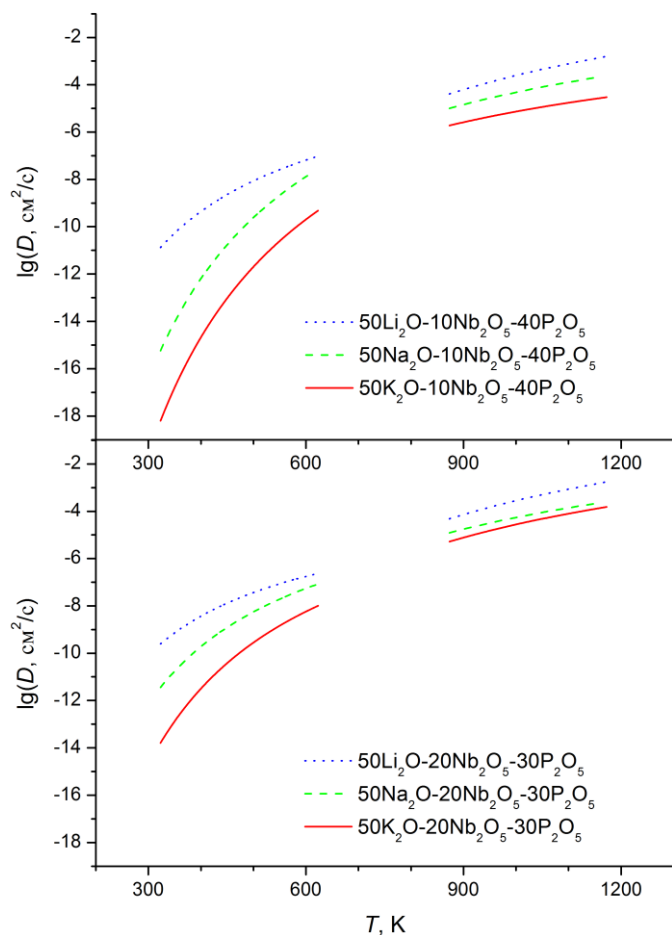


Рисунок 4 – Температурная зависимость коэффициентов диффузии стекол и стеклообразующих расплавов

Из рисунка 4 следует, что как в стеклах, так и в соответствующих расплавах по величине коэффициенты диффузии при переходе от лития к калию снижаются. Вероятно, основной причиной этого, является увеличение ионного радиуса в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$, что приводит к увеличению и стерических затруднений, которые необходимо преодолевать мигрирующим ионам.

Относительно стерических затруднений при миграции щелочных ионов в стеклах, следует отметить, что по сравнению, например, с силикатными стеклами, ниобофосфатные составы имеют более рыхлую структуру.

Об этом свидетельствуют рассчитанные по данным микротвердости объемы флуктуационных микропустот (V_h) для ниобофосфатных составов. Согласно литературным данным, для многих типов стекол (в т.ч. и фосфатных) объемы флуктуационных микропустот очень близки к активационным объемам миграции ионов-носителей тока ($V^\#$): это важная характеристика миграционных процессов, которая получается из данных по влиянию высокого гидростатического давления на электропроводность, учитывающая в том числе и стерические затруднения. Для литиевых, натриевых и калиевых ниобофосфатных стекол объемы флуктуационных микропустот соответственно равны 6.5 ± 0.8 , 5.3 ± 0.7 и 5.2 ± 0.7 см³/моль. С учетом ионных радиусов лития ($r_{\text{Li}} = 0.60 \text{ \AA}$), натрия ($r_{\text{Na}} = 0.95 \text{ \AA}$) и калия ($r_{\text{K}} = 1.33 \text{ \AA}$) собственные объемы их миграции (V_{Me^+}) составляет соответственно 0,55; 2,16 и 5,93 см³/моль. Поскольку для исследованных стекол $V^\# \approx V_h \geq V_{\text{Me}^+}$, то процесс миграции этих ионов в ниобофосфатных стеклах напоминает скорее миграцию в жидкостях, чем в

кристаллических телах, для которых $V^{\#} \approx V_{Me^+}$, причем в случае миграции ионов K^+ в калиевых составах стерические затруднения максимальны.

В главе 4 представлены результаты исследования термически стимулированной диффузии (эффекта Соре) щелочных ионов в ниобофосфатных стёклах.

Считается, что для описания процесса термической диффузии ионов в веществах с ионной проводимостью оптимальным методом исследования является измерение термо-ЭДС, в связи с чем в настоящей работе получены зависимости термо-ЭДС при различных разностях температур (ΔT) между противоположными поверхностями образцов. Во всех случаях потенциал «горячего» электрода имел отрицательный знак, соответственно «холодный» – положительный.

Результаты экспериментов по измерению температурной зависимости ионной термо-ЭДС (α) и расчета теплоты переноса щелочных ионов (Q^*) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты экспериментов по проявлению эффекта Соре в ниобофосфатных стеклах

$\Delta T, K \rightarrow$	300 K		350 K		400 K	
Состав, мол.% ↓	α , мВ/К	Q^* , кДж/моль	α , мВ/К	Q^* , кДж/моль	α , мВ/К	Q^* , кДж/моль
50Li ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	0,218	12,5	0,276	17,2	0,334	22,4
50Na ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	0,206	11,9	0,268	16,7	0,330	22,2
50K ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	0,129	7,4	0,158	9,8	0,187	12,6
25Li ₂ O-25K ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	-	-	0,021	1,3	0,075	5,0
50Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	0,111	6,4	0,136	8,5	0,161	10,8
50Na ₂ O-10Nb ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	0,111	6,4	0,185	11,5	0,259	17,4

Из анализа данных, представленных в таблице 1, следует, что теплота переноса зависит от температуры. Аналогичная ситуация описана и в литературе в отношении силикатных стекол, однако, полученные в данной работе величины теплоты переноса для щелочных ионов в ниобофосфатной матрице, значительно ниже, в некоторых случаях на порядок.

Вероятно, различие в величинах теплоты переноса можно объяснить большими затруднениями при движении щелочных ионов в силикатной матрице, нежели в фосфатной. В пользу этого утверждения свидетельствуют и значения коэффициентов самодиффузии, которые на 2–3 порядка ниже в силикатных стеклах, в сравнении с ниобофосфатными.

Коэффициенты Соре (S_i) для каждого образца были определены из данных о теплоте переноса ионов: поскольку S_i является отношением коэффициента термодиффузии к коэффициенту самодиффузии, то коэффициент термодиффузии можно рассчитать, зная коэффициент Соре и коэффициент самодиффузии мигрирующего иона в исследуемом стекле ($D_i = S_i \cdot D$).

Были определены коэффициенты S_{ore} для каждого образца и оценены коэффициенты термодиффузии (D_t), значения коэффициентов самодиффузии (D) были ранее определены в третьей главе. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения коэффициентов S_{ore} (S_t) и коэффициентов термодиффузии (D_t) щелочных ионов в ниобофосфатных стеклах

$\Delta T, K \rightarrow$	300 K		350 K		400 K	
Состав, мол.% ↓	$D_t, \text{см}^2/\text{с}$	$S_t, [10^{-3}/K] (573K)$	$D_t, \text{см}^2/\text{с}$	$S_t, [10^{-3}/K] (623K)$	$D_t, \text{см}^2/\text{с}$	$S_t, [10^{-3}/K] (673K)$
50Li ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	$2,2 \cdot 10^{-10}$	1,9	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2,3	$1,0 \cdot 10^{-9}$	2,6
50Na ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	$5,7 \cdot 10^{-11}$	1,8	$1,9 \cdot 10^{-10}$	2,2	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2,6
50K ₂ O-20Nb ₂ O ₅ -30P ₂ O ₅	$3,3 \cdot 10^{-12}$	1,2	$1,4 \cdot 10^{-11}$	1,3	$4,5 \cdot 10^{-11}$	1,5
50Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	$4,1 \cdot 10^{-11}$	-	$1,1 \cdot 10^{-10}$	-	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,4
50Na ₂ O-10Nb ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	$3,5 \cdot 10^{-12}$	1,2	$2,1 \cdot 10^{-11}$	1,5	$9,7 \cdot 10^{-11}$	1,8

Анализируя данные, представленные в таблице 2 можно сделать вывод, что коэффициенты S_{ore} слабо зависят от температуры, что даёт основания полагать, что температура практически одинаковым образом влияет на процессы термодиффузии и самодиффузии. Однако относительно медленный рост коэффициента S_{ore} с температурой говорит о немного большей скорости роста коэффициента термодиффузии.

Для всех стекол указанных выше составов, были рассчитаны коэффициенты термодиффузии. Полученные значения на 2-3 порядка меньше коэффициентов самодиффузии. Что ожидаемо, учитывая, что диффузию вследствие наличия градиента температуры относят к «слабым» эффектам и в твердых телах его проявление часто остается незамеченным.

В главе 5 представлены результаты расчета коэффициентов электрической подвижности щелочных ионов в ниобофосфатных стеклах. Расчет проводился двумя способами:

- через определение подвижности ионов серебра (из анализа концентрационного профиля ионов Ag^+ в стекле после проведения электролиза с активным анодом);
- по данным электрической проводимости при постоянной температуре.

Поскольку существующие экспериментальные методы не позволяют напрямую определить изменение концентрации «лёгкого» лития в стекле после проведения электролиза, в настоящей работе проводилось изоструктурное замещение лития на серебро, согласно многочисленным литературным данным по различным системам, в том числе и фосфатным, ионы Ag^+ обладают соизмеримой подвижностью с ионами Li^+ , и уже по подвижности ионов серебра оценивалась подвижность ионов лития. Для этого образцы стекол состава 50Li₂O-20Nb₂O₅-30P₂O₅ параллельных варок (E1 – E5) подвергались

электролизу с использованием активного анода (амальгама серебра) при различных температуре (100, 200°C) и времени (4, 8, 16 часов), после чего посредством рентгеноспектрального анализа определялось изменение концентрации ионов Ag^+ в прианодных областях стекла (рисунок 5) из чего рассчитывалась подвижность этих ионов.

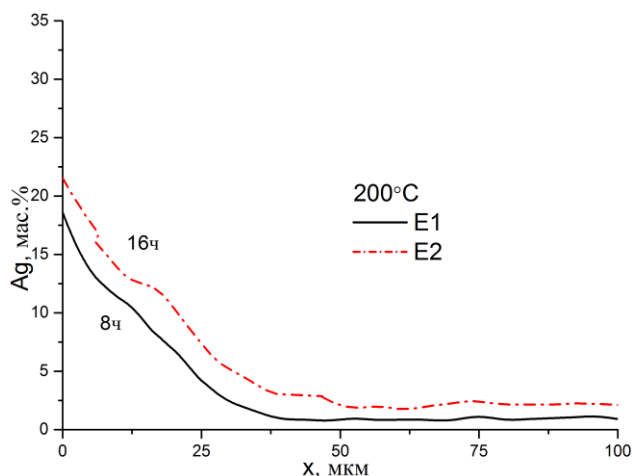


Рисунок 5 – Концентрационные профили серебра в стеклах состава $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ после проведения электролиза с серебряным анодом

По изменению концентрации серебра в прианодной области были рассчитаны коэффициенты электролитической подвижности (μ) ионов серебра в этих стеклах (таблица 3).

Таблица 3 – Коэффициенты электрической подвижности (μ_{Ag}), энтальпия активации диффузии (ΔH) ионов Ag^+ для стекол состава $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$.

(Все эксперименты проведены при напряженности поля 7,1 В/см)

Образец	T , К	t , ч	μ_{Ag^+} , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$-\lg \mu_{\text{Ag}^+}$	ΔH , кДж/моль
E1	473	8	$8,2 \cdot 10^{-7}$	6,1	55
E2	473	16	$5,0 \cdot 10^{-7}$	6,3	57
E3	373	4	$3,3 \cdot 10^{-7}$	6,5	46
E4	373	8	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,7	48
E5	373	16	$1,9 \cdot 10^{-7}$	6,7	48

Коэффициенты электрической подвижности щелочных ионов (μ) также рассчитывались из данных по электрической проводимости при изотермических условиях и коэффициентов самодиффузии с использованием уравнения Нернста-Эйнштейна (рисунок 6).

Из данных таблицы 3 и рисунка 6 следует, что в щелочных ниобофосфатных стеклах (с различным содержанием оксида ниобия) электрическая подвижность щелочных ионов падает в ряду литий – натрий – калий: при этом подвижность ионов серебра в литийсодержащем стекле в пределах погрешности эксперимента совпадает с подвижностью ионов лития.

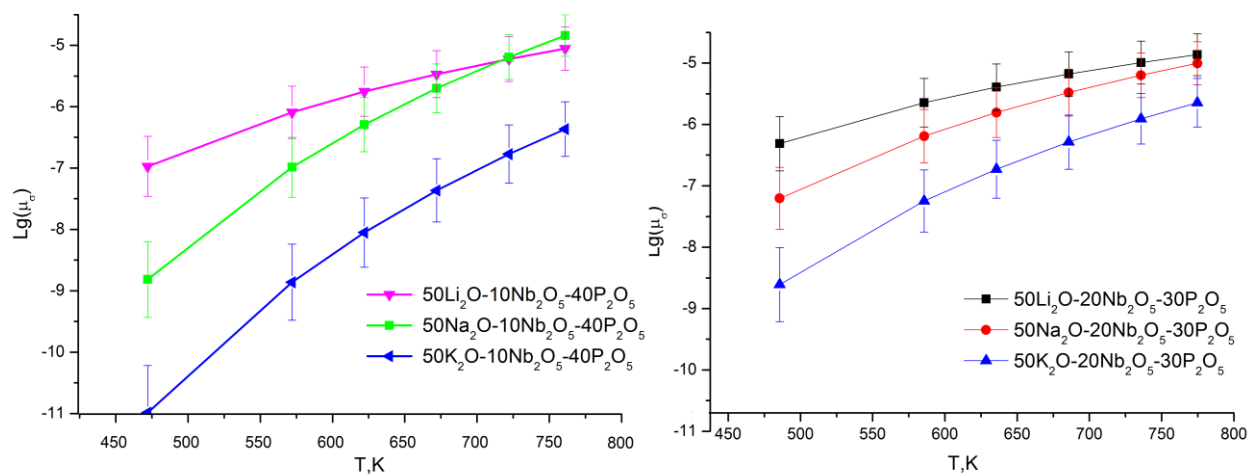


Рисунок 6 – температурная зависимость коэффициентов электрической подвижности щелочных ионов в стеклах системы $\text{Li}(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, рассчитанные по данным электрической проводимости

Полученные коэффициенты электрической подвижности щелочных ионов (и иона Ag^+) в ниобофосфатных стеклах по величине согласуются как между собой, так и с немногочисленными литературными данными по чисто щелочным фосфатным стеклам.

Следует отметить, что коэффициенты электрической подвижности незначительно увеличиваются с температурой и снижаются с увеличением времени эксперимента.

В главе 6 проведено сравнение полученных коэффициентов диффузии щелочных ионов и ионов Ag^+ (рисунок 7).

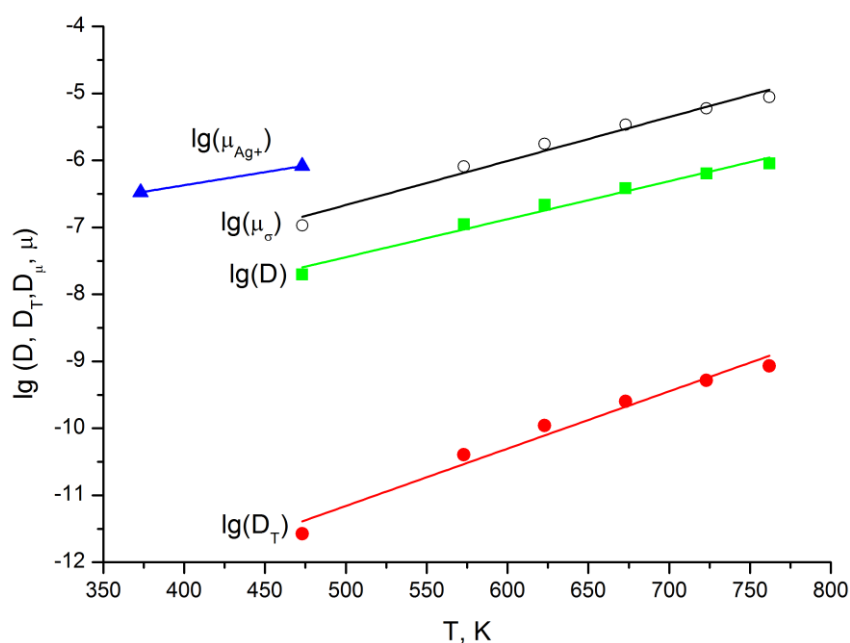


Рисунок 7 – Температурная зависимость логарифмов коэффициентов электрической подвижности ионов Li^+ (μ_σ) и Ag^+ (μ_{Ag^+}), логарифмов коэффициентов само- (D) и термодиффузии (D_T) ионов Li^+ для стекол состава $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$

Из анализа данных, представленных на рисунке 7 следует, что коэффициенты электрической подвижности и самодиффузии ионов Li^+ отличаются на несколько порядков

от коэффициентов термодиффузии ионов Li^+ ; процессы само-, термо- и электродиффузии этих ионов имеют практически одинаковую энергию активации.

Следовательно, определяющими миграцию щелочных ионов в стеклах при воздействии фемтосекундного лазерного излучения факторами являются:

- Электродиффузия, из-за наведенной лазером разности потенциалов между точкой фокуса и границами области воздействия;
- Самодиффузия тех же ионов, вызванная возникновением градиента концентрации в результате электродиффузии, незначительно меньше (встречный процесс).

Вклад эффекта Соре в миграцию щелочных ионов пренебрежимо мал.

Математическое моделирование совместных процессов электро- и самодиффузии щелочных ионов проводилось с использованием программного пакета Wolfram Mathematica по уравнению Нернста-Планка, устанавливающего зависимость между плотностью диффузионного потока от концентрации ионов и напряжённости электрического поля:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(-D\nabla C - z \cdot \mu \cdot C\nabla\phi),$$

где C – концентрация ионов в конкретной точке пространства, D – коэффициент самодиффузии, z – заряд мигрирующего иона, μ – его подвижность, ϕ – потенциал электрического поля в конкретной точке.

На рисунке 8 представлен концентрационный профиль распределения ионов лития из точки фокуса лазерного луча в стеклах состава $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$, полученный в результате эксперимента и расчетные кривые.

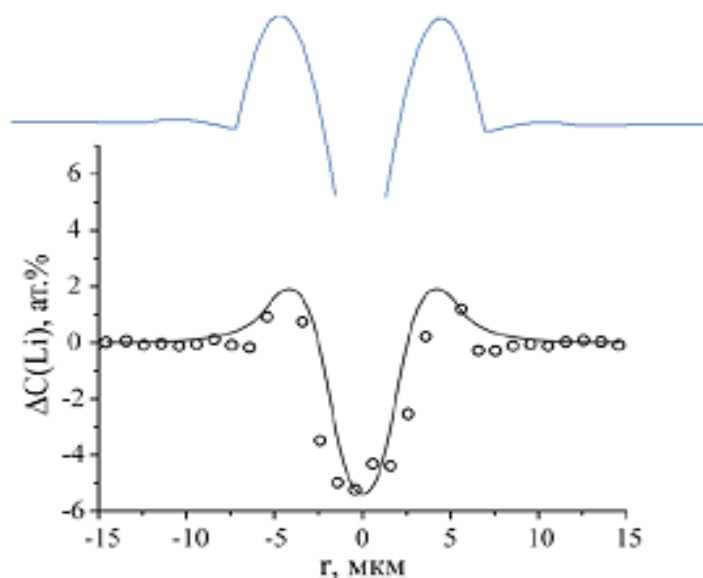


Рисунок 8 – Сверху - результат математического моделирования распределения концентрации лития в градиенте электрического поля и возникающем градиенте концентрации на основании данных о D и μ ионов лития в стекле $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$; снизу – график, иллюстрирующий экспериментально определенное распределение лития после обработки стекла $50\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ фемтосекундным лазерным излучением (взяты из [4])

Из рисунка 8 видно, что при тех формах напряженности электрических полей, которые возникают при облучении стеклообразных материалов фемтосекундным лазерным излучением (формы напряженности электрических полей были взяты из [4], величина напряженности даны только в условных единицах) качественные расчеты локального изменения концентрации подвижных ионов удовлетворительно согласуются с экспериментом, описанным в литературе.

Экспериментальные образцы градиентных структур в объёме щелочных ниобофосфатных стекол были получены при помощи лазерного воздействия в рамках настоящего исследования, пример электронного изображения представлен на рисунке 9.

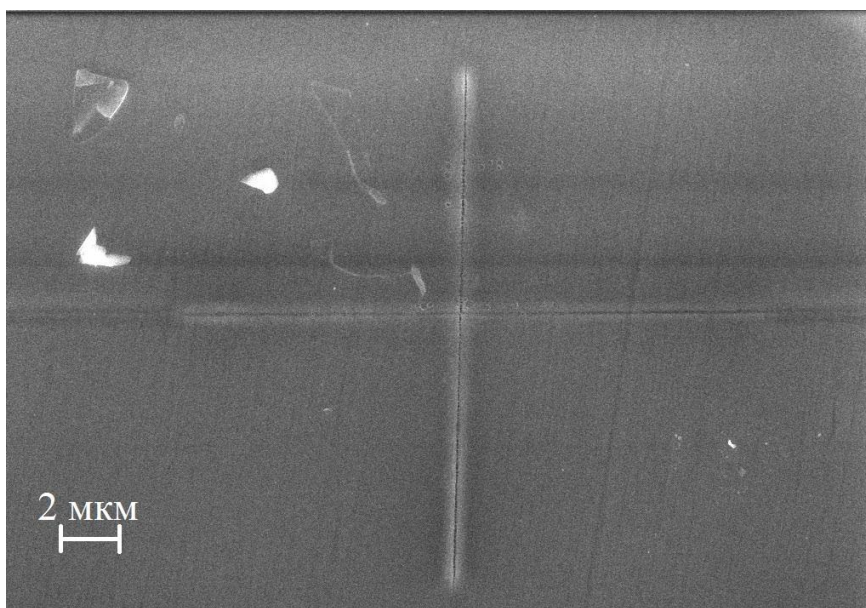


Рисунок 9 – Микрофотография волноводных структур, полученных путем лазерной записи в объеме стекла состава $50\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интересах создания новых элементов градиентной оптики, в том числе и посредством обработки стеклообразного материала фемтосекундным лазерным излучением, были исследованы процессы миграции моновалентных ионов в щелочных ниобофосфатных стёклах составов $50\text{Me}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $x=10, 20$. Определены основные физико-химические свойства стекол, диффузионные характеристики одновалентных ионов в них; установлено влияние структуры на диффузионные процессы в исследуемых стёклах.

Экспериментально определены коэффициенты самодиффузии ионов лития, натрия и калия в твердых ниобофосфатных стеклах и соответствующих стеклообразующих расплавах системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Обнаружено и объяснено проявление полищелочного эффекта в стёклах (и соответствующих расплавах) системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Исследована ионная термо-ЭДС стёкол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$., определены характеристики термической диффузии щелочных ионов, составлена база данных по коэффициентам термодиффузии и коэффициентам $\text{C}_{\text{оре}}$ щелочных ионов.

Исследованы процессы диффузии щелочных ионов и ионов серебра под действием электрического поля; получена сводная база данных по коэффициентам электродиффузии этих ионов.

Проведен сравнительный анализ полученных результатов с целью выявления факторов, определяющих локальное распределение щелочных ионов стекле после воздействия фемтосекундного лазерного излучения.

На основе сопоставления характеристик разных диффузионных процессов щелочных ионов, было установлено, что в результате воздействия фемтосекундного лазерного излучения наиболее значимыми будут процессы само – и электродиффузии щелочных ионов, а влияние эффекта $\text{C}_{\text{оре}}$ (термодиффузионная составляющая) пренебрежимо мало.

Проведено математическое моделирование распределения щелочных ионов в условиях действующих совместно градиентах электрического поля и концентрации.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Маньшина, А.А. О структуре литиевых ниобий содержащих фосфатных стекол, как материала для создания оптических фазовых элементов под воздействием фемтосекундного лазерного излучения / А.А. Маньшина, А.В. Поволоцкий, П.К. Ольшин, А.А. Васильева, В.А. Марков, И.А. Соколов // Физика и химия стекла. –2015.–Т. 41.–№ 6.–С. 572–578.

2. Ольшин, П.К. оптические свойства ниобиевофосфатных стекол, содержащих оксиды лития, натрия и калия/ П.К. Ольшин, А.В. Поволоцкий, А.А. Маньшина, В.А. Марков, И.А. Соколов // Физика и химия стекла. –2017. –Т. 43. –№ 4. –С. 294–297.

3. Markov, V.A. Electrodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses and glass-forming melts /V.A. Markov, I.A. Sokolov, M.V. Kurushkin, A.V. Povolotskiy // Int. J. Appl. Glas. Sci. 2019. V. 10. № 1. P. 69–74.

4. Markov, V.A. Structural Features and the Effect of Two Alkalies in Chalco-genide and Phosphate Glasses / V.A. Markov, I.A. Sokolov, A. V. Povolotskii // Key Eng. Mater. – 2019. – V.822. – P. 824–833.

5. Markov, V.A. Ionic Seebeck Effect in Alkali Niobophosphate Glasses / V.A. Markov, I.A. Sokolov, M. Bozhko, E.K. Kovalenko // Key Eng. Mater. – 2019. – V.822. – P. 824–833.

Тезисы докладов:

1. Соколов, И.А. Формирование оптических фазовых структур в объеме фосфатных стекол за счет термической диффузии, вызванной воздействием фемтосекундного лазерного излучения / И.А. Соколов, М.В. Курушкин, В.А. Марков // «XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Санкт-Петербург: 2014. С. 169–171.
2. Марков, В.А. Влияние оксида ниобия (V) на структуру щелочных фосфатных стекол как материала для создания высококонтрастных фазовых элементов при помощи лазерной записи / В.А. Марков, И.А. Соколов, А.А. Маньшина // сборник трудов 16 международной научно-практической конференции «Современные концепции научных исследований». Москва: 2015. С. 157.
3. Марков, В.А. Теоретическая оценка контраста показателя преломления в щелочных ниобофосфатных стеклах, в области воздействия ультракороткого лазерного излучения / В.А. Марков, И.А. Соколов, А.А. Маньшина // сборник тезисов конференции в научной ассоциации ученых. Москва: 2015. С. 56–58.
4. Ольшин, П.К. Технология Создания Щелочных ниобофосфатных стекол для фемтосекундной лазерной записи / П.К. Ольшин, В.А. Марков, И.А. Соколов, А.А. Маньшина, М.В. Курушкин // Международный Форум-Конкурс Молодых Ученых «Проблемы недропользования». Санкт-Петербург: 2015. С. 180–181.
5. Соколов, И.А. Свойства щелочных ниобий-фосфатных стекол и диффузионные процессы в результате воздействия фемтосекундным лазером / И.А. Соколов, М.В. Курушкин, В.А.Марков, А.А. Маньшина // Международная научная конференция «Наука современности-2015». Москва: 2015. С. 42–45.
6. Markov, V.A. The Structure And Properties Of Alkali Niobophosphate Glasses As A Material For Creation Of High-Contrast Phase Elements By Means Of Laser Recording / V.A. Markov, I.A. Sokolov, A.A. Manshina, P.K Olshin. // Book of abstracts IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015”. St.Petersburg: 2015. P. 83.
7. Markov, V.A Theoretical investigation of the optical properties of high-contrast phase structures inscribed by femtosecond laser radiation in lithium niobophosphate glasses / V.A. Markov, M.V. Kurushkin, I.A. Sokolov // Пятая международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика». Великий Новгород: 2015. P. 288–289.
8. Марков, В.А. Использование щелочных ниобофосфатных стекол для создания высококонтрастных структур воздействием фемтосекундного лазерного излучения / В.А. Марков, И.А. Соколов, М.В. Курушкин // «Наука молодых - интеллектуальный потенциал» международная научная конференция. Москва: 2015. С. 21–23.
9. Марков, В.А. Теоретический расчет показателя преломления в высококонтрастных структурах, полученных воздействием фемтосекундного лазерного излучения в литиевых ниобофосфатных стеклах / В.А. Марков, И.А. Соколов, М.В. Курушкин, А.А. Маньшина, П.К. Ольшин // сборник трудов III конференции «будущее оптики» для молодых

специалистов, кандидатов наук, аспирантов и студентов оптической отрасли и смежных дисциплин. Санкт-Петербург: 2015. –С. 136–138.

10. Марков, В.А. Взаимосвязь физико-химических свойств щелочных ниобофосфатных и ниобосиликатных стекол с их структурными особенностями / В.А. Марков, А.В. Поволоцкий, И.А. Соколов // международная научная конференция «Стекло: наука и практика» GlasSP2017. Санкт-Петербург: 2017. С. 75–77.

11. Марков, В.А. Миграционные процессы в щелочных ниобофосфатных стеклах при воздействии фемтосекундного лазерного излучения / В.А. Марков, А.В. Поволоцкий, И.А. Соколов // X Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2017» Санкт-Петербург: 2017. –С. 121–122.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stunda-Zujeva, A. Glass Formation and Crystallization in P_2O_5 - Nb_2O_5 - CaO - Na_2O System / A. Stunda-Zujeva [et al.] // Mater. Sci. Appl. Chem. – 2017. – V.34, – № 1. – P. 24.
2. Flambard, A. ^{93}Nb and ^{17}O NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds / A. Flambard [et al.] // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2007. – V.32, – № 2. – P. 34–43.
3. Attafi, Y. et al. Conductivity and dielectric properties of Na_2O - K_2O - Nb_2O_5 - P_2O_5 glasses with varying amounts of Nb_2O_5 / Y. Attafi, S. Liu // J. Non. Cryst. Solids. – 2016. – V.447. – P. 74–79.
4. Поволоцкий, А.В. Процессы, обусловленные лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией в системах с дискретным и зонным энергетическим спектром : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.21 / Поволоцкий Алексей Валерьевич. –СПБ., 2008. –210 с.

Автор выражает благодарность:

Соколову Ивану Аристидовичу;
 Сеньюшину Александру;
 Курушкину Михаилу Вячеславовичу;
 Сахарову Владимиру Алексеевичу;
 Свиридову Сергею Ивановичу;
 Демидову Александру Ивановичу;
 Дудину Кириллу Алексеевичу;
 Шамшурину Алексею Игоревичу;
 Глумову Олегу Владимировичу;
 Паршину Сергею Георгиевичу;
 Поволоцкому Павлу Валерьевичу;
 Марфе и Афанасию Марковым.