

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Кафедра химической технологии стекла и ситаллов



**«ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА –  
КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ УЛУЧШЕННОЙ ОПТИКИ»**

Ассистент, ведущий инженер, к.т.н. – Роман Алексеев

**Москва - 2024**

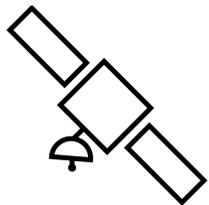
# Применение высокопреломляющих оптических стекол



Широкоугольные  
фото- и кинообъективы  
высокого разрешения



Световедущие жилы  
оптического волокна



Оптические системы объективов  
малых космических аппаратов ДЗЗ  
и БПЛА



Современные системы дополненной  
реальности (Augmented Reality)

# Нобелевская премия по физике 2019 года за открытие экзопланет

10.12.2019, Mainz, Germany

Specialty glass helps to discover exoplanets

Swiss Nobel Prize Winners in Physics 2019 use spectrometers to measure star movements/ optical glasses are from SCHOTT

Each year, the Nobel Prizes are awarded on December 10, the anniversary of the death of the benefactor Alfred Nobel. This year's Nobel Prize in Physics has been split: It goes to James Peebles for his theoretical contributions to cosmology as well as to the Swiss astrophysicists Michel Mayor and Didier Queloz. The reason is that the researchers at the University of Geneva have succeeded in discovering the first exoplanet around a sun-like star using the so-called radial velocity method. This was achieved by using special high-resolution spectrometers, whose precise measurements are performed using highly refractive optical glasses from SCHOTT.



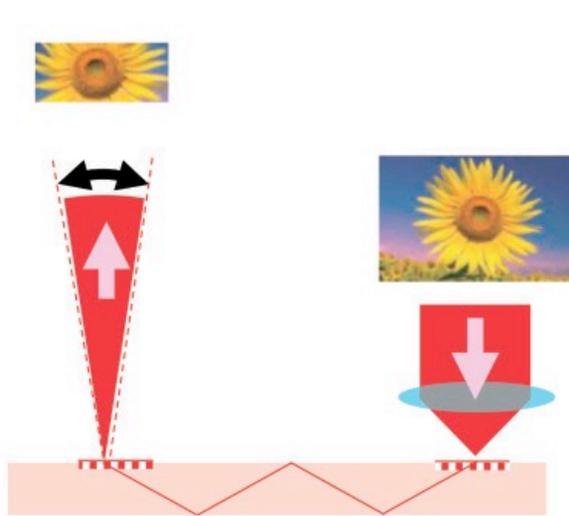
Swiss 1.2-m Leonhard Euler Telescope  
CORALIE spectrograph



# Стекла для дополненной реальности

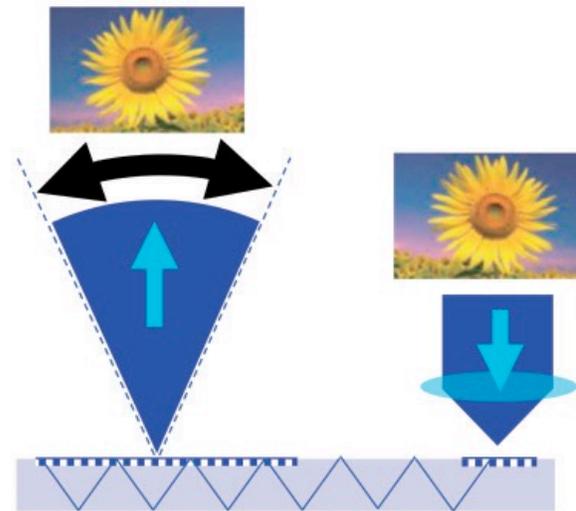
\*1

**Conventional glass  
with narrow grating area**

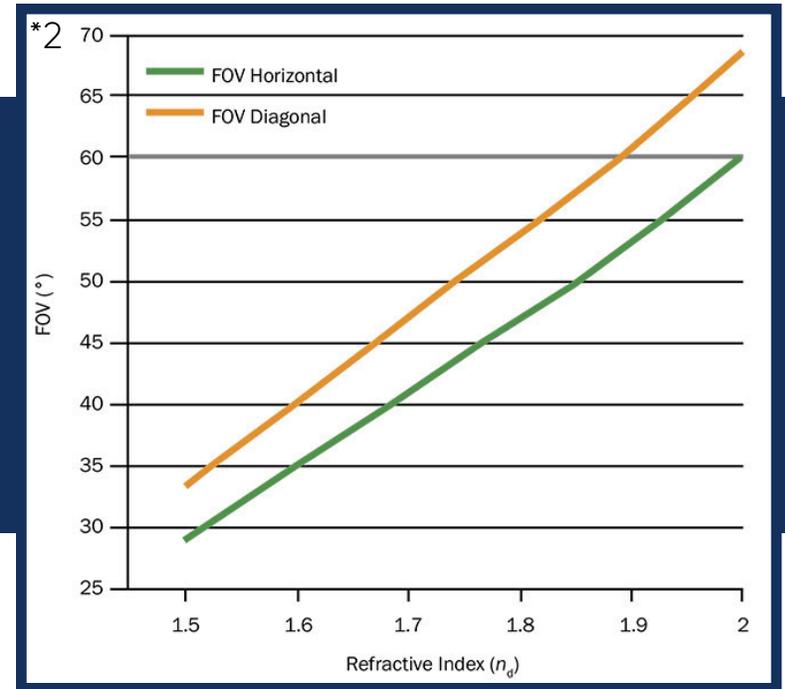


**output only part  
of the image**

**High refractive index glass  
with wide grating area**



**output the whole image  
in a large eye box**



\*1. Amma S. et al. Development of glass wafer with high refractive index for AR/MR glasses // AGC research report. 2019. Vol. 69. P. 8–12.

\*2. Sprengard R. Full-Immersion AR: The Path to Consumer-Friendly Devices // URL: <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=65320>. Photonics Spectra. Sep 2023

# Актуальность работы

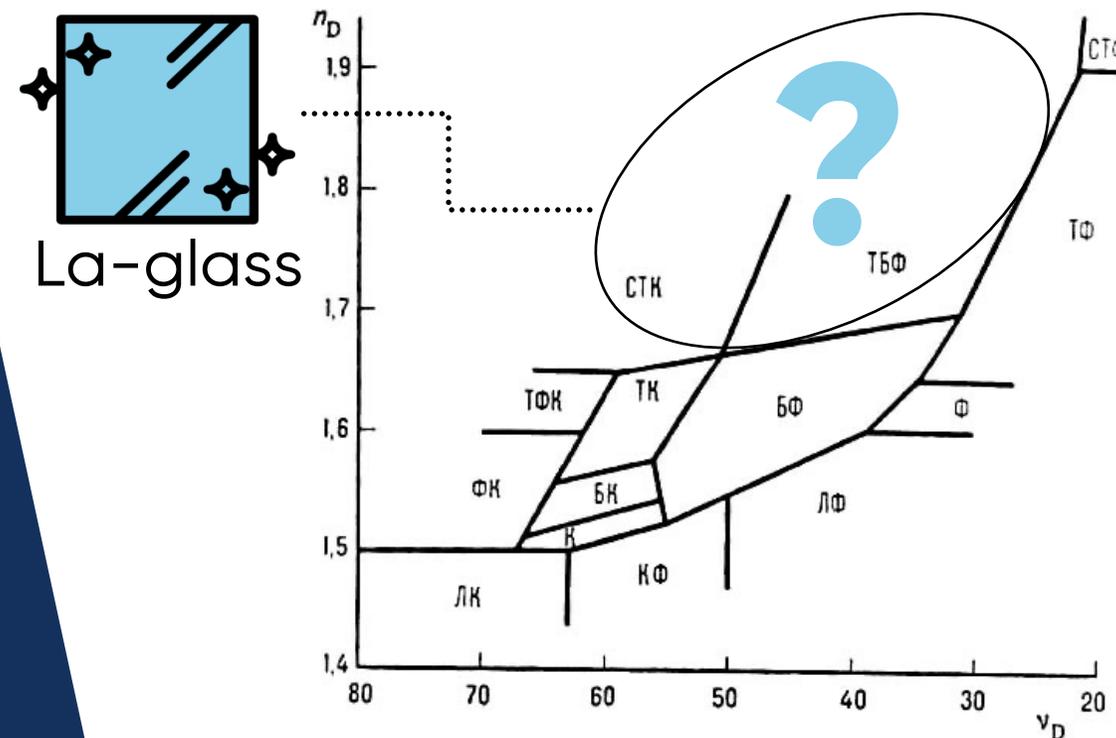
## Основные направления исследований\*

- стекла с высоким  $n_d$  ( $>1,7$ );
- стекла с высоким  $\nu_d$  ( $>60$ );
- стекла с высоким  $n_d$  и высоким  $\nu_d$ ;
- стекла с высоким  $n_d$  и низким  $\nu_d$ ;
- стекла с особым ходом частной дисперсии;
- стекла с пониженной плотностью  $\rho$ ;
- стекла прозрачные в УФ области;
- стекла с низким значением  $T_g$  ( $<600$  °C).

\* Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, № 16. P. 157–176.

# Задача

Расширение номенклатуры оптических стекол с высоким показателем преломления



# Структура научного доклада

7-11

■ **Стекла в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

12-20

■ **Стекла в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$**

21-24

■ **Лазерное модифицирование  
высокопреломляющих стекол**

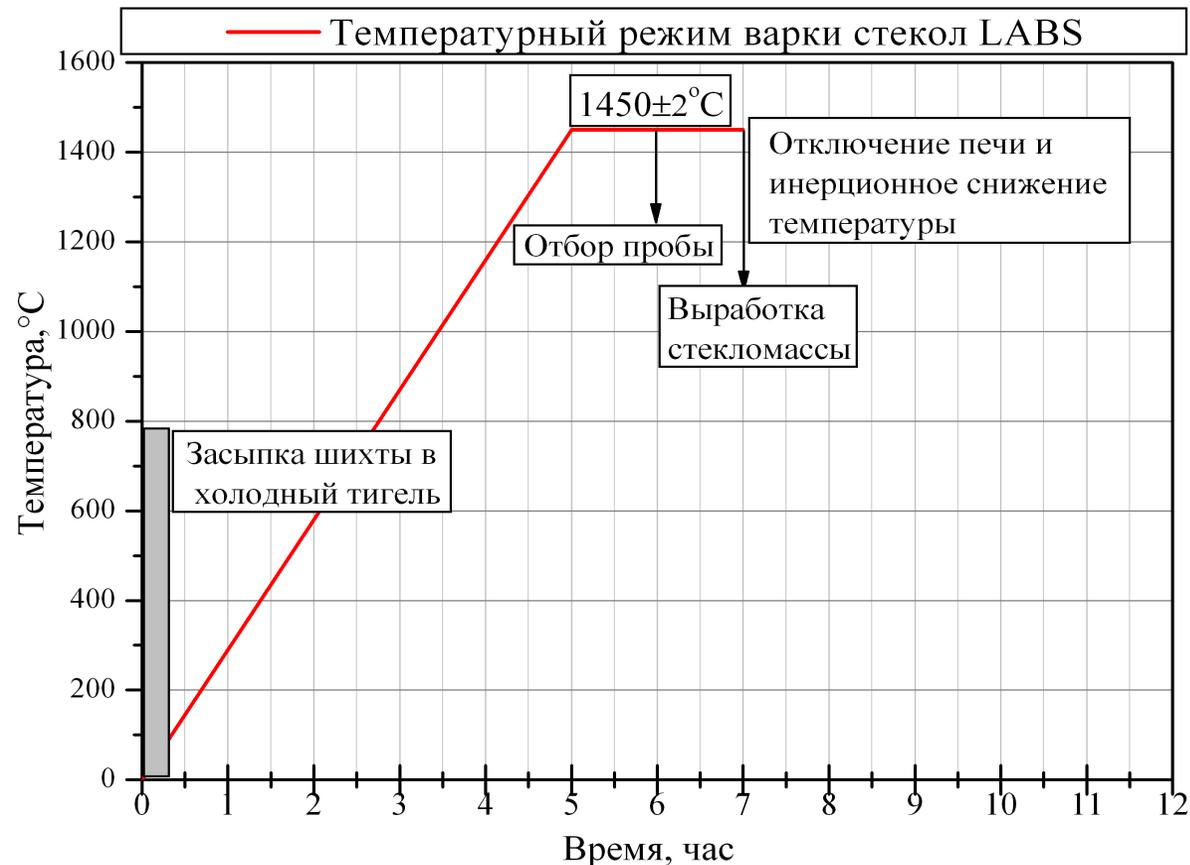
25-29

■ **Структурные исследования  
стекол модельных систем**

30-31

■ **Выводы**

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



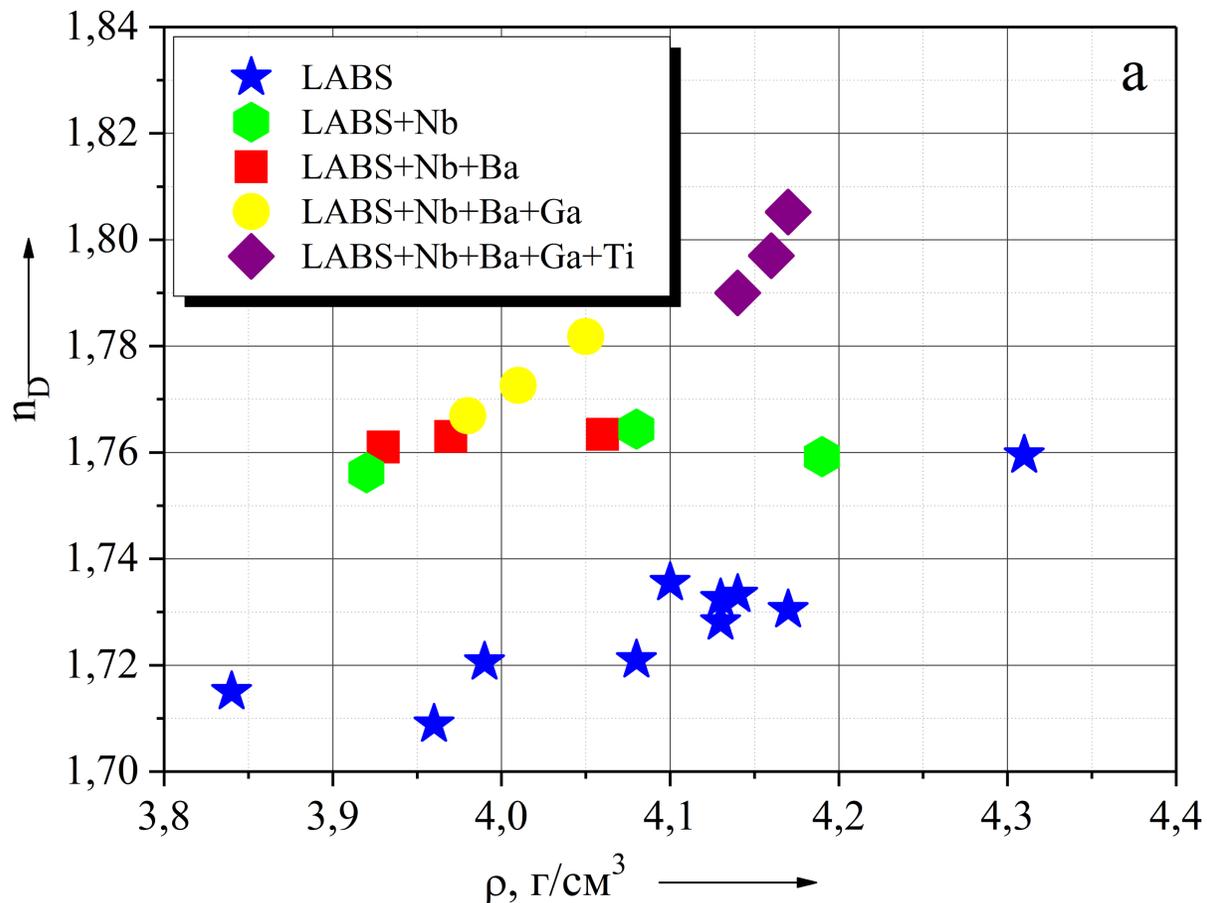
Расчётная масса – до 100 г  
Варка в платиновом (Pt) тигле

Температурно-временной режим  
лабораторной варки стекла

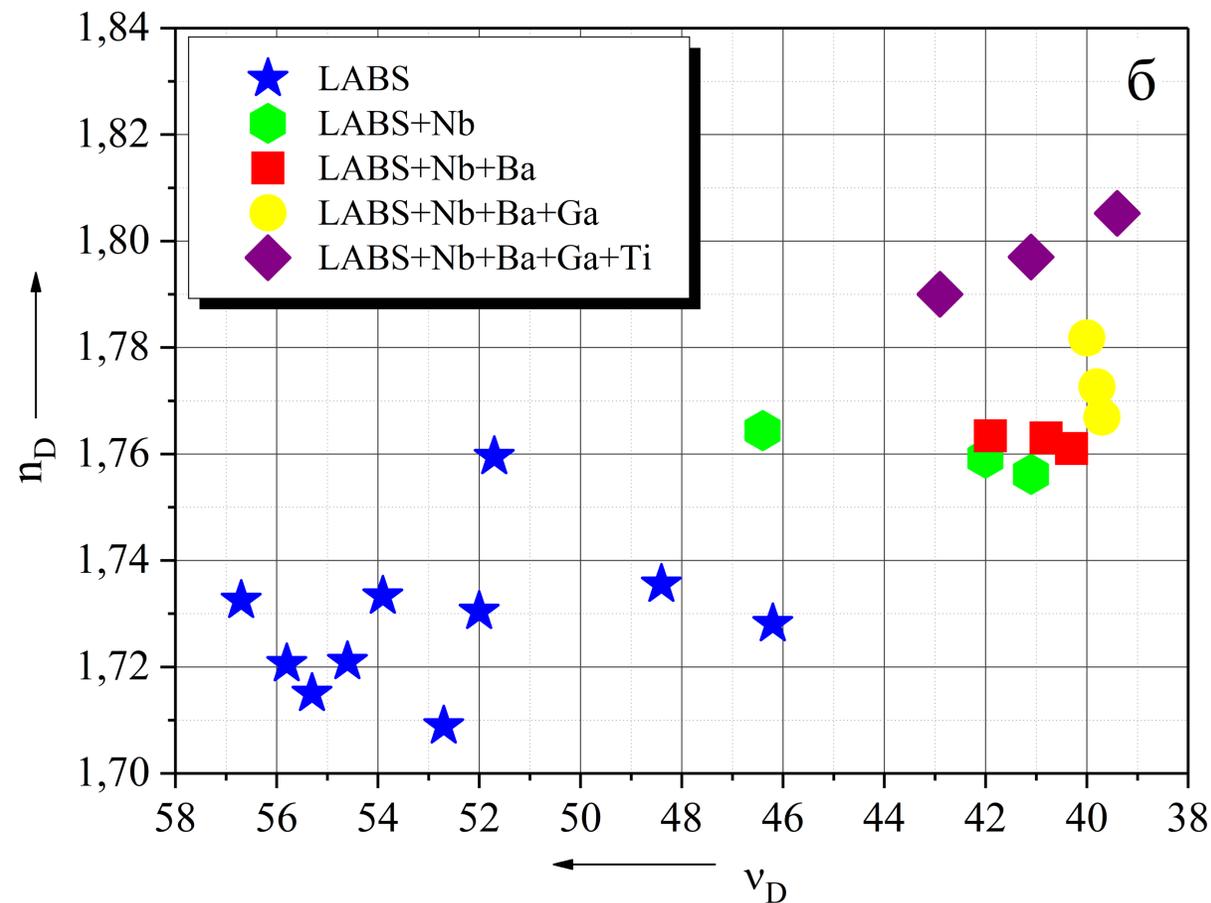


# Диаграммы свойств разработанных стекол

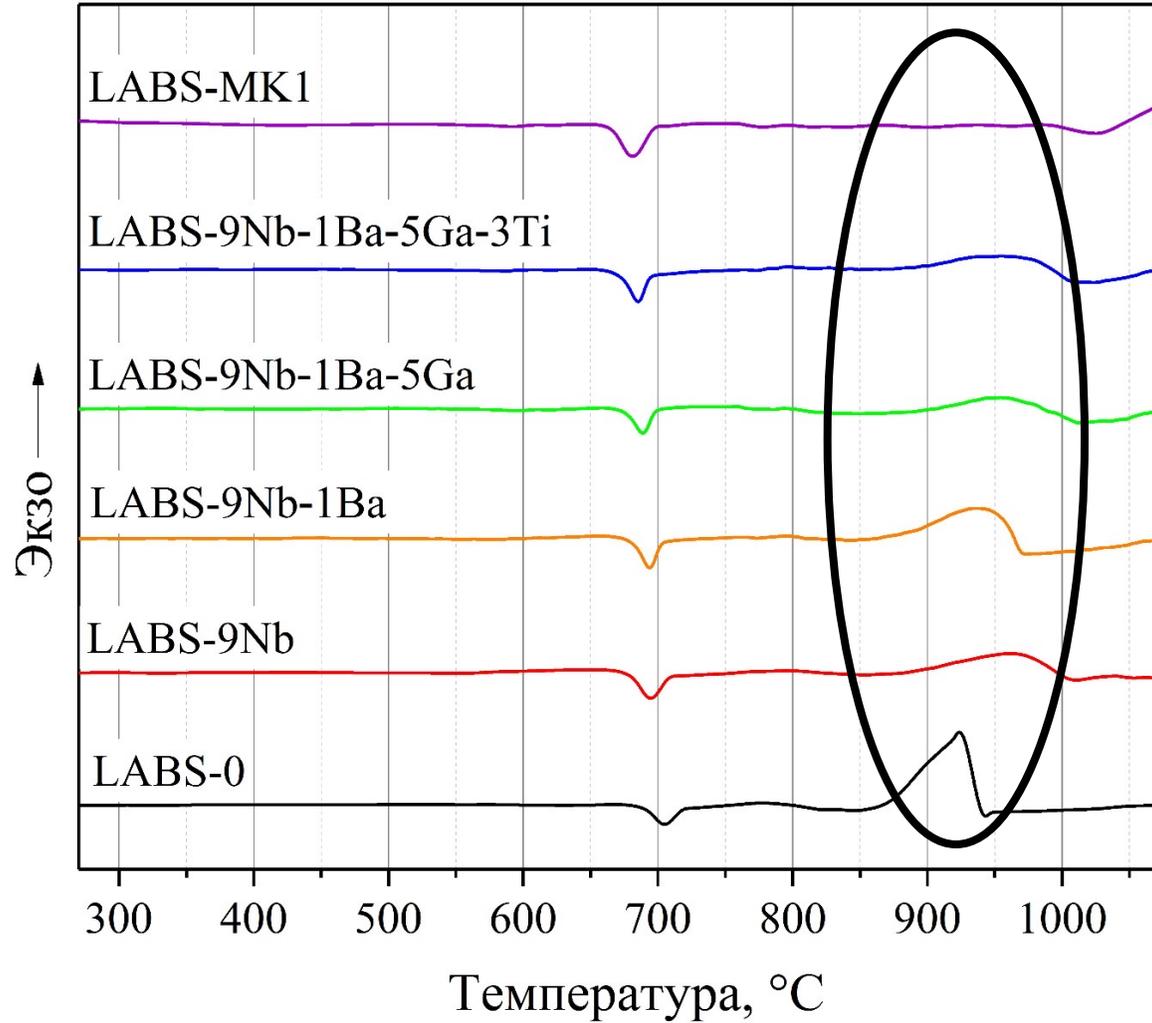
## Диаграмма $n_D$ - $\rho$



## Диаграмма $n_D$ - $v_D$



# Кристаллизационная устойчивость стекол LABS



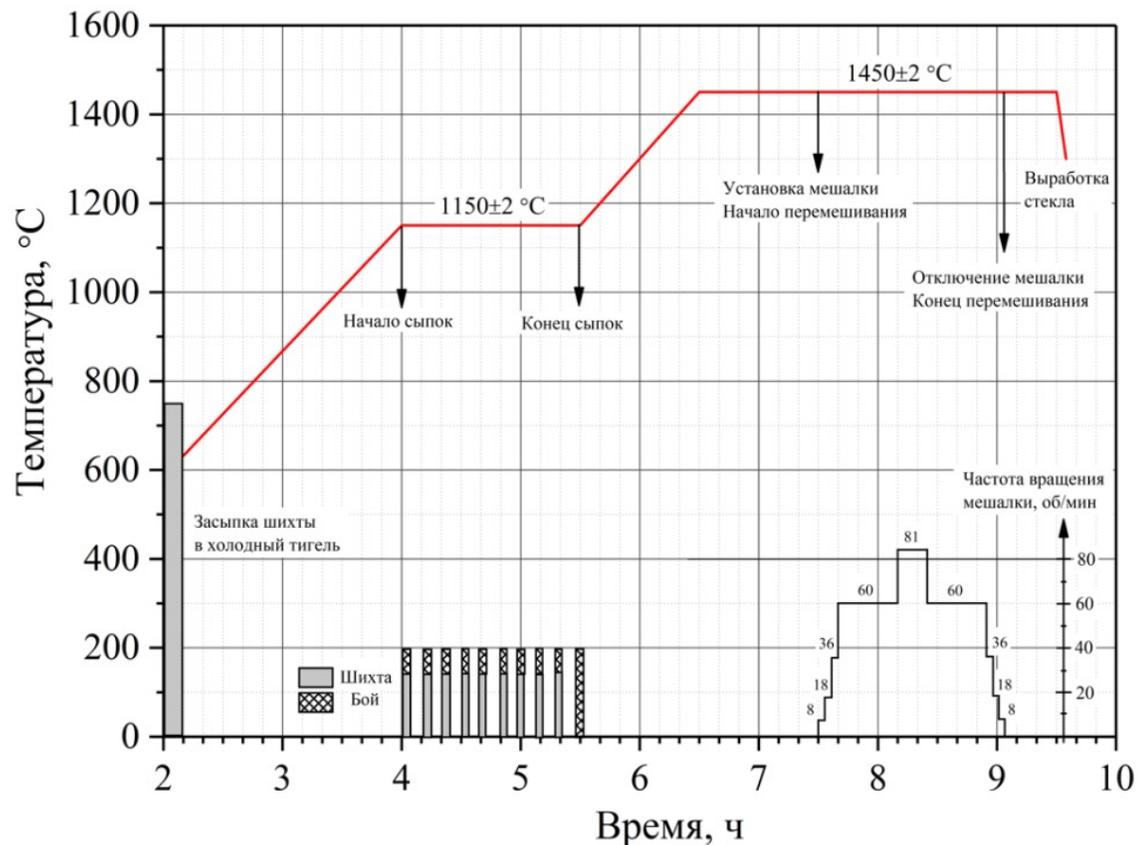
Кривые ДСК стекол LABS

Диаграмма кристаллизации многокомпонентного стекла LABS-MK1

Стекло	Время, ч	Высота образца, мм	Температура, °C					Кр. фаза
			700	750	800	850	900	
LABS-MK1	12	6						LaBO <sub>3</sub>

До 850°C

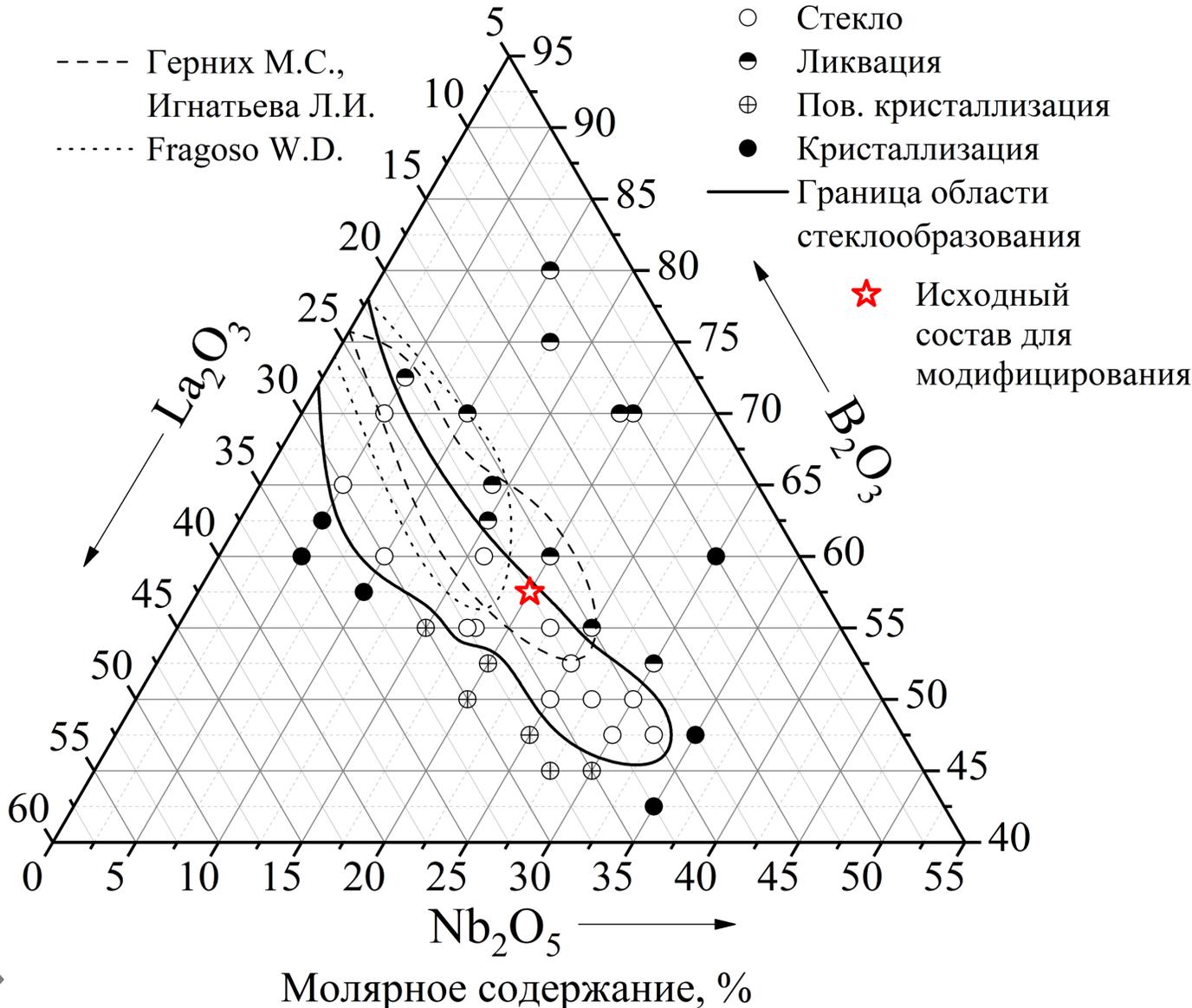
# Разработка технологии получения многокомпонентного стекла



**Свойства разработанного многокомпонентного стекла LABS-MK1**

Свойство	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D$	$n_F - n_C$	$\nu_D$	$T_g$ , °C	$\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>
Значение	4,15	1,8074	0,0205	39,4	675	75

# Область стеклообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$



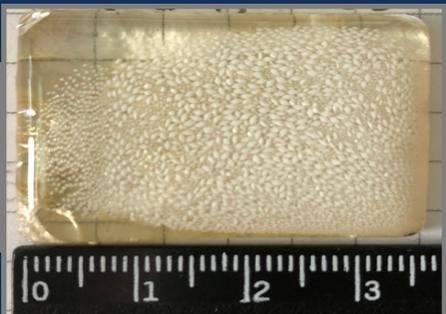
Стабильная ликвация



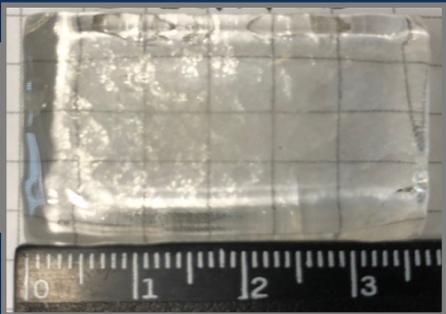
Кристаллизация



Поверхностная кристаллизация



Стекло



# Оптические свойства стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

$n_d$

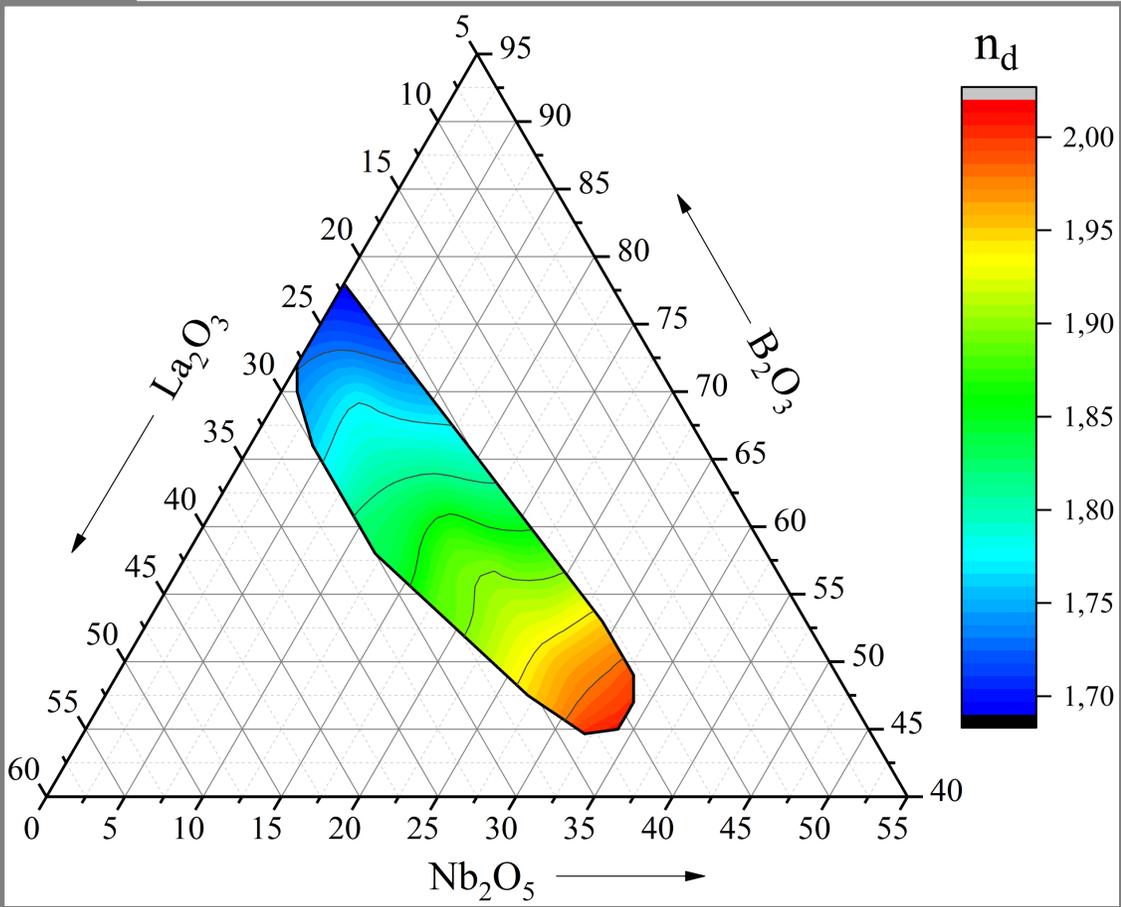


Диаграмма распределения показателя преломления в области стеклообразования

$v_d$

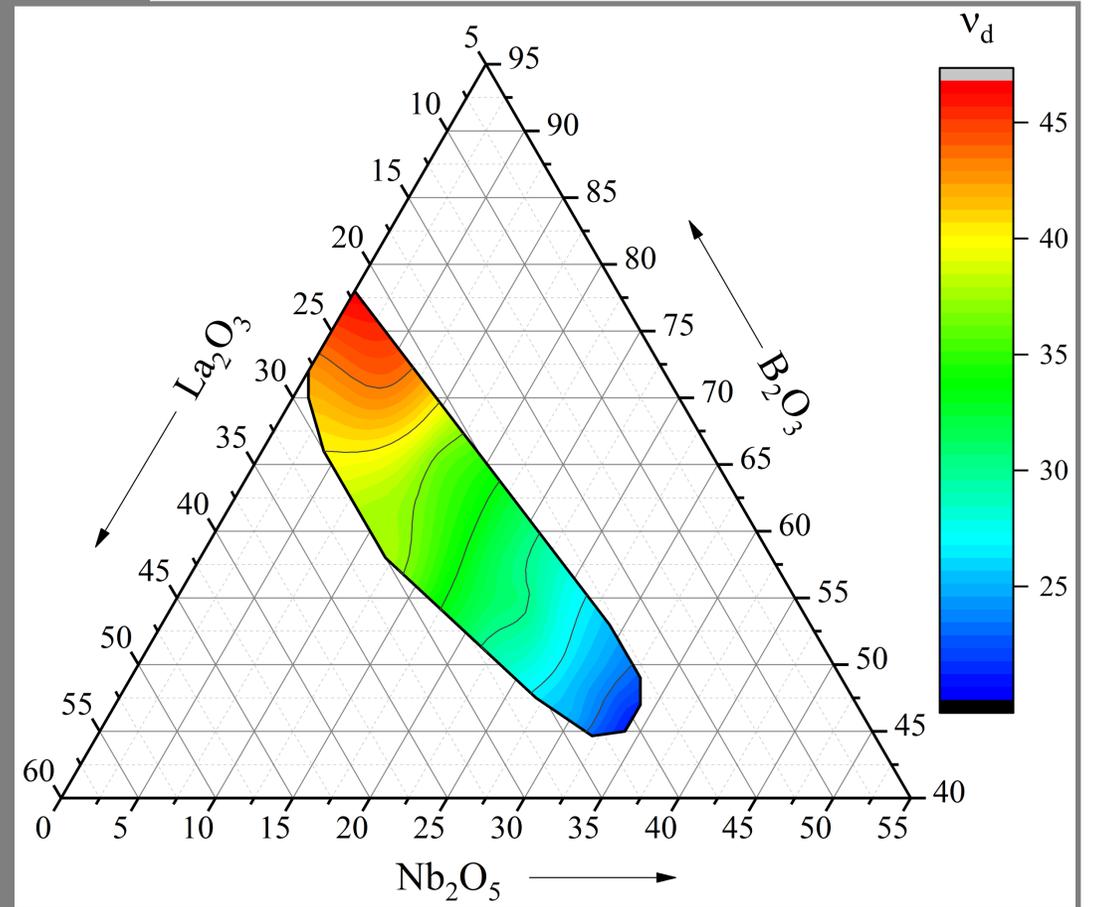


Диаграмма распределения коэффициента дисперсии в области стеклообразования

# Термические свойства стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

$T_g$

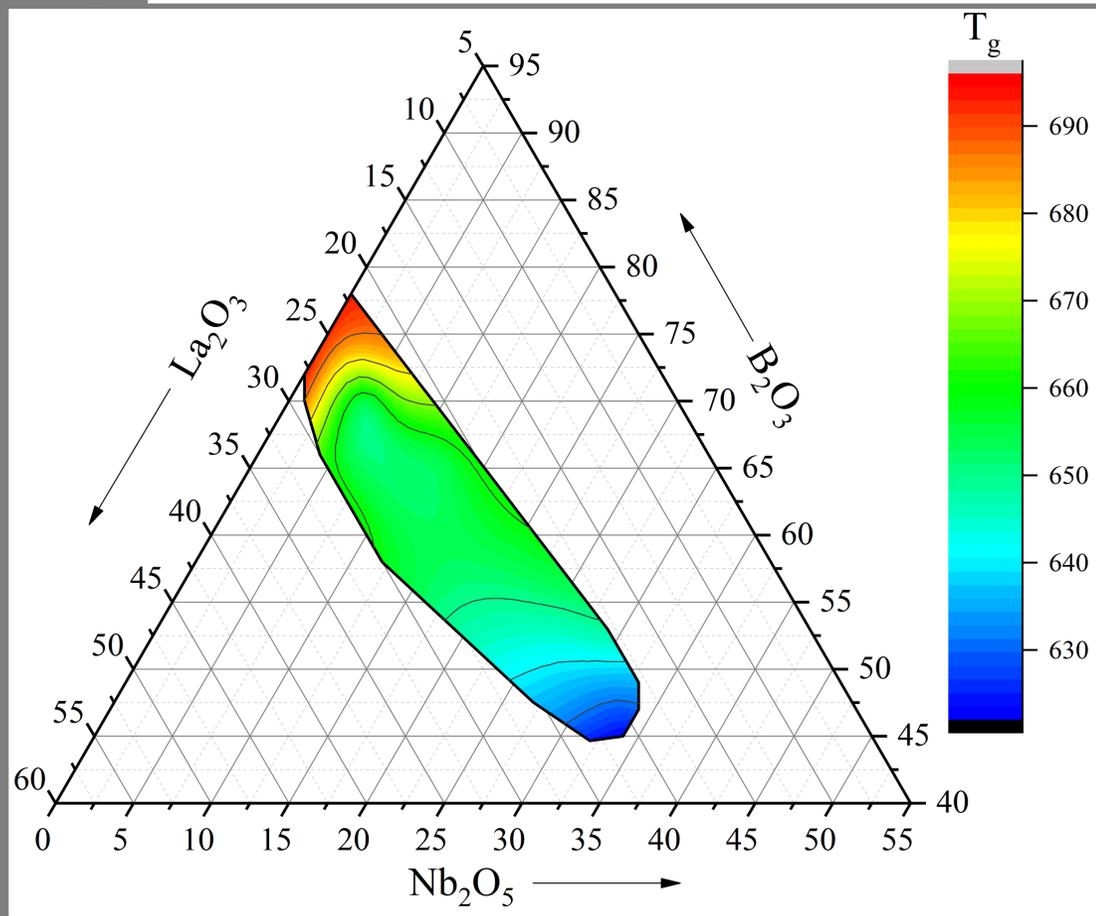


Диаграмма распределения температуры стеклования в области стеклообразования

$\Delta T = T_x - T_g$

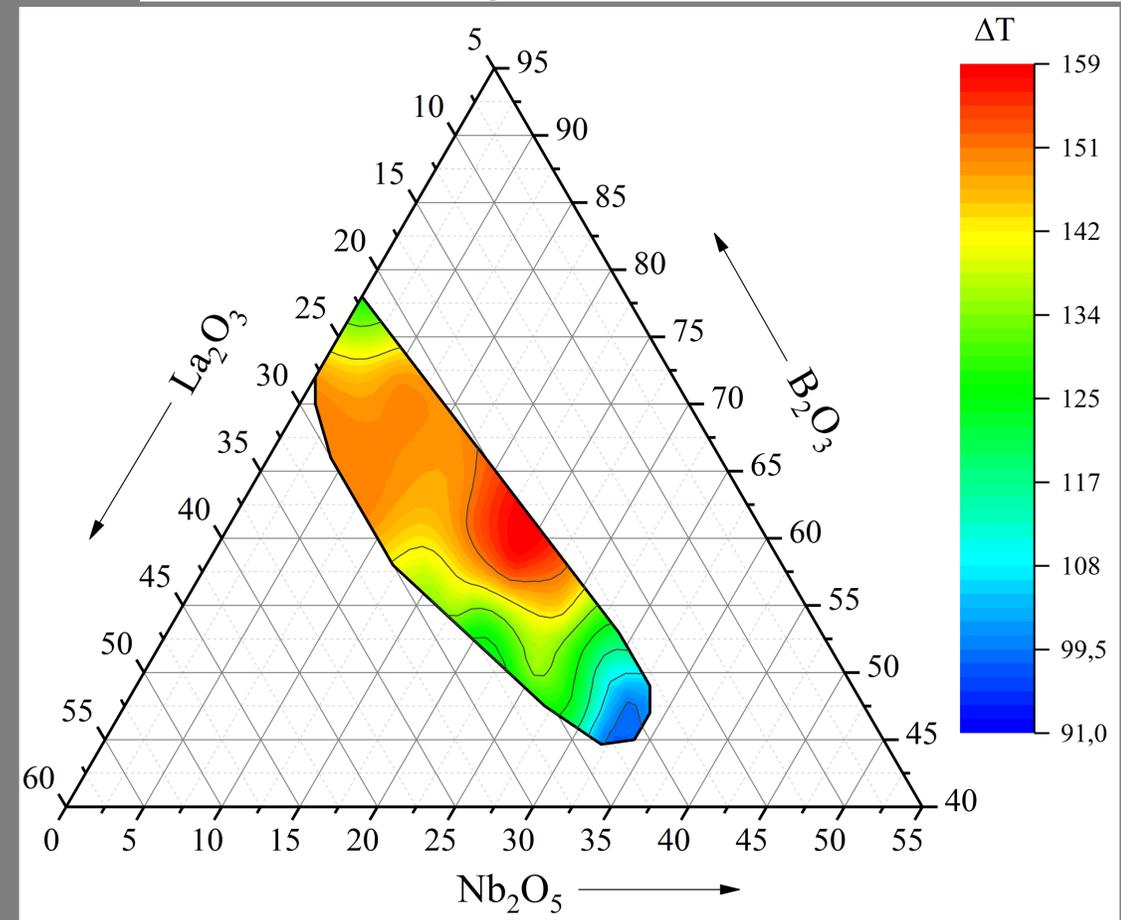


Диаграмма распределения  $\Delta T$  в области стеклообразования

# Выбор перспективных составов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

Область перспективных составов в (мол.%):

$\text{La}_2\text{O}_3$ : 20–25%

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 15–22,5%

$\text{B}_2\text{O}_3$ : 57,5–65%

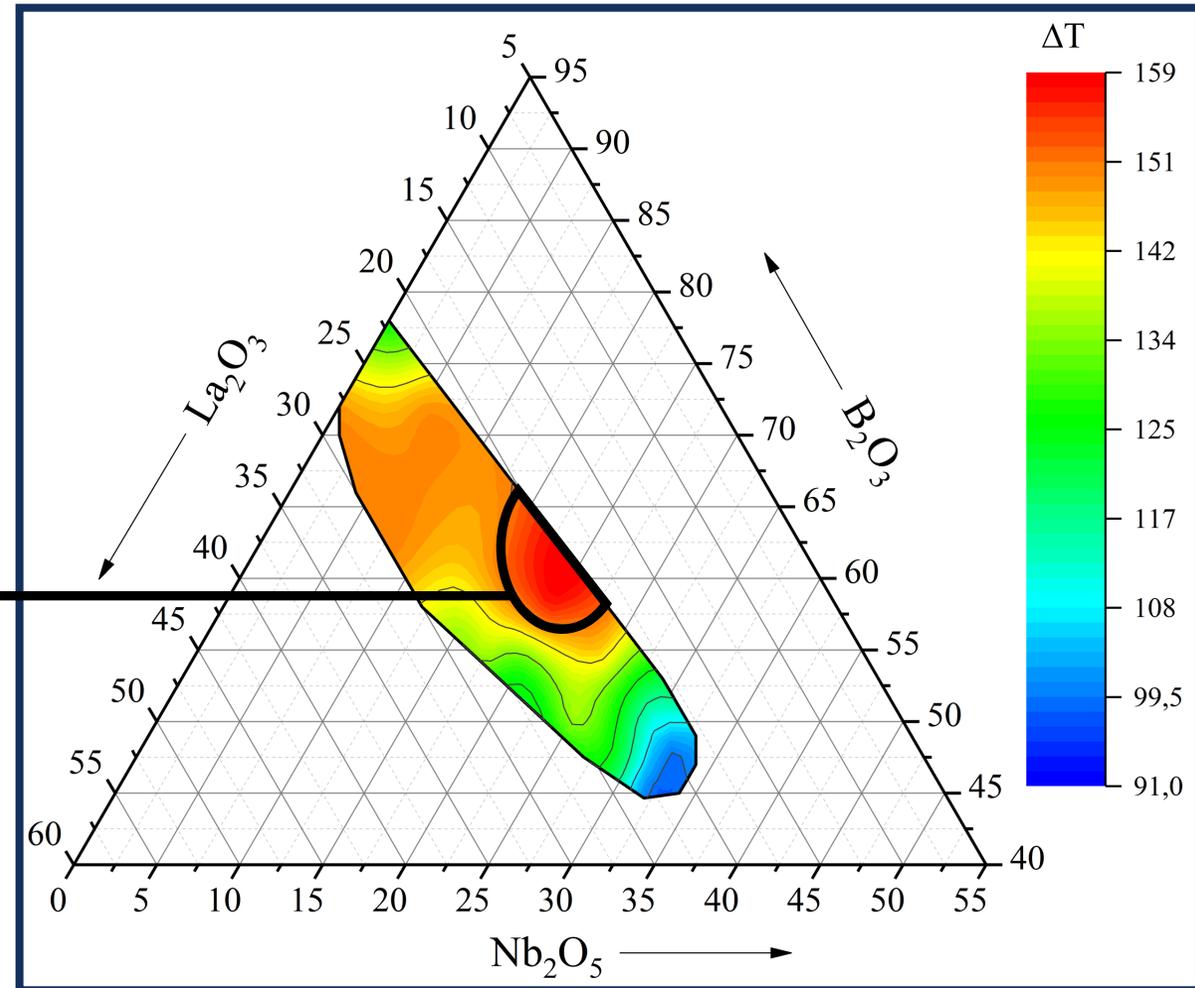
Свойства стекол в области перспективных составов:

$n_d = 1,88\text{--}1,94$

$v_d = 28,4\text{--}32,8$

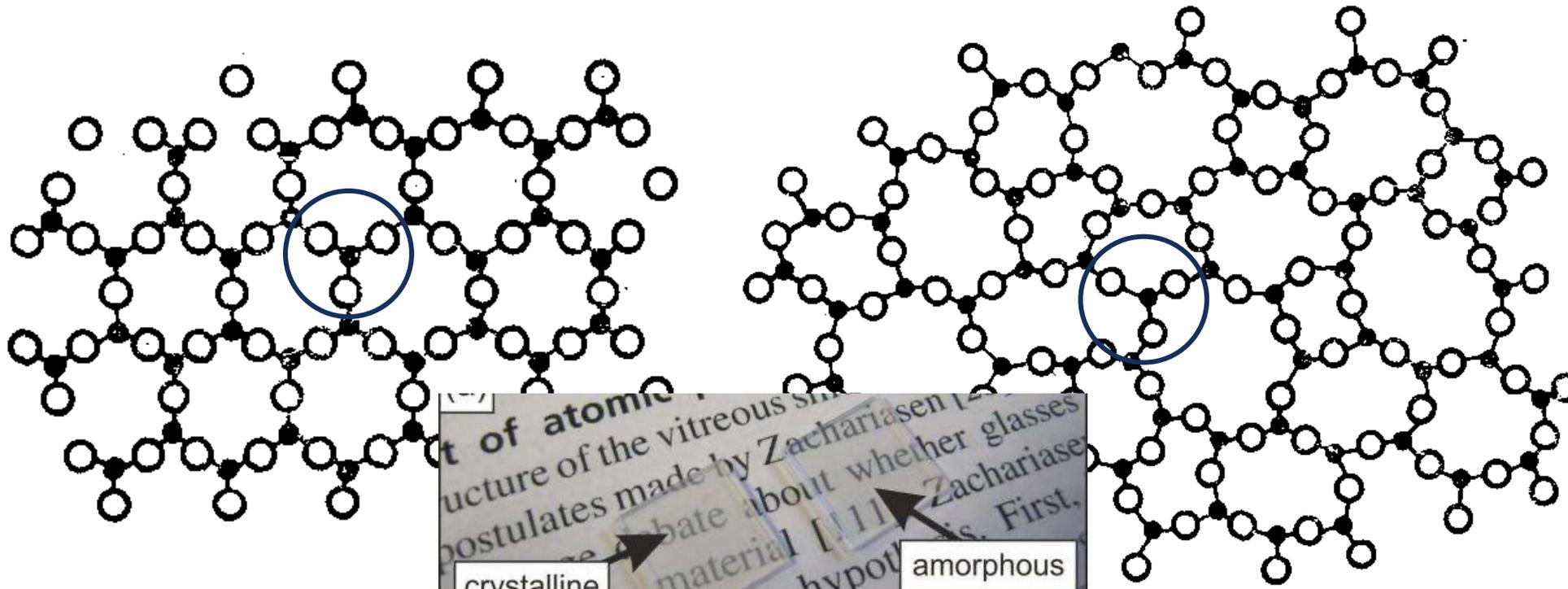
$\rho = 4,30\text{--}4,45 \text{ г/см}^3$

$\Delta T = 153\text{--}159 \text{ }^\circ\text{C}$

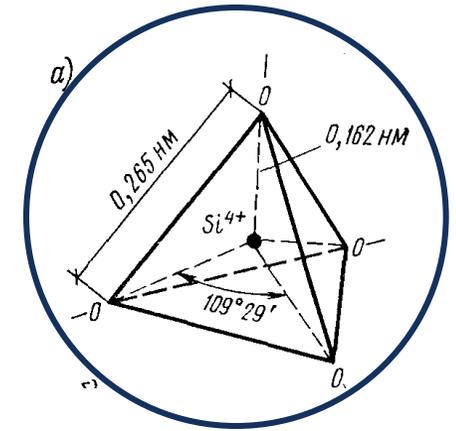


# Гипотеза о «Непрерывной неправильной сетке» William Zachariasen – 1932 год

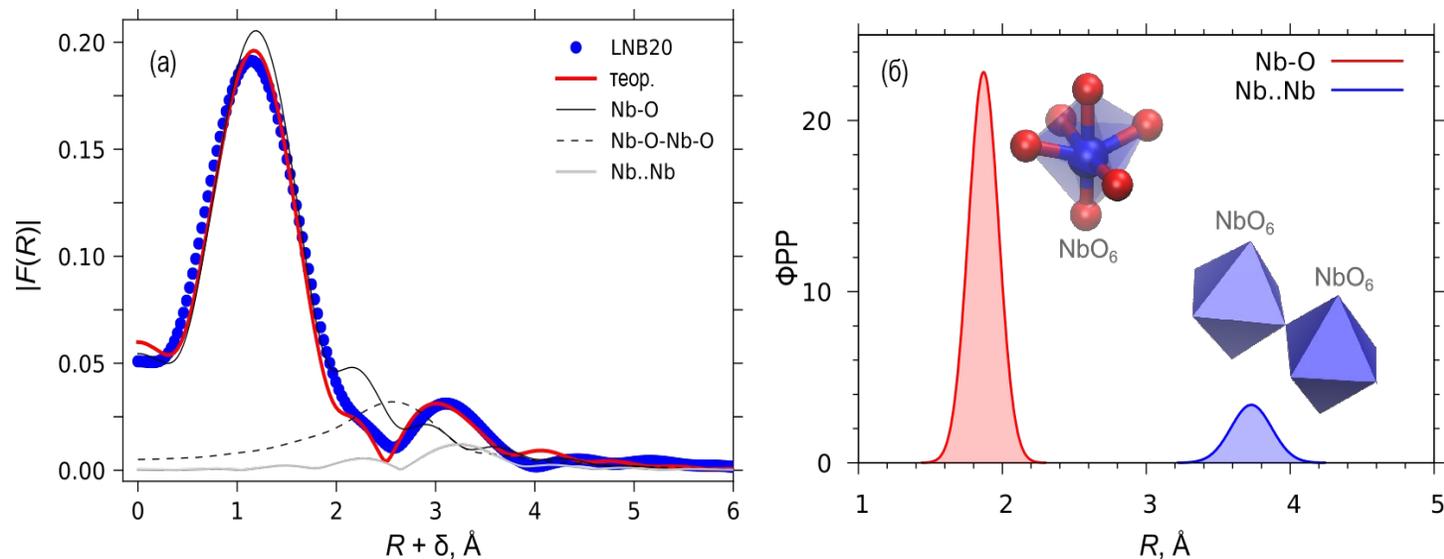
W.H. Zachariasen (1932). "The Atomic Arrangement in Glass". J. Am. Chem. Soc. 54 (10): 3841



...t of atomic  
...cture of the vitreous sil  
...ostulates made by Zachariasen  
...ate about whether glasses  
... Zachariase  
...crystalline material [111]  
...crystallite hypothesis. First,  
...between the at  
...identical,

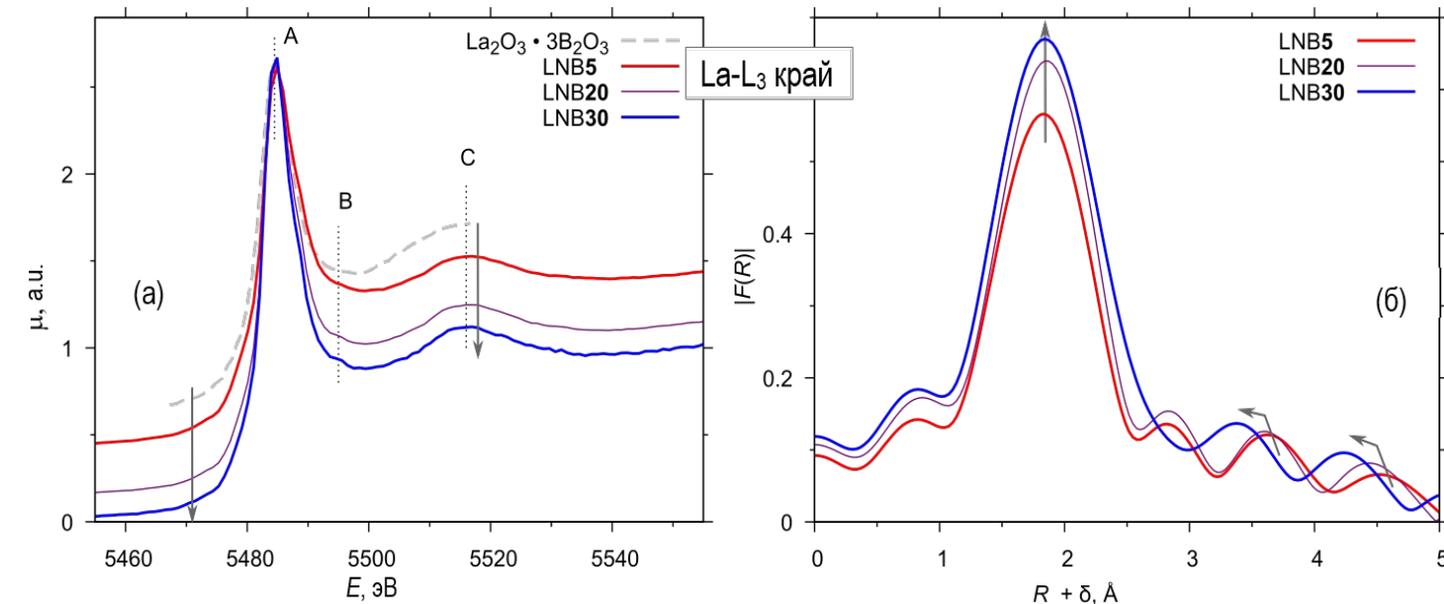


# EXAFS-спектры стекол LNB



**Усредненные результаты моделирования Nb K-EXAFS спектров для стекол LNB5, LNB15 и LNB30, где 5-30 – содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в мол.%**

$N_{\text{Nb-O}}$	$R_{\text{Nb-O}}, \text{Å}$	$\sigma^2_{\text{Nb-O}}, \text{Å}^2$	$x_{\text{MS}}, \%$	$N_{\text{Nb-Nb}}$	$R_{\text{Nb-Nb}}, \text{Å}$	$\sigma^2_{\text{Nb-Nb}}, \text{Å}^2$
6	$1.87 \pm 0.01$	$0.011 \pm 0.001$	$64 \pm 5$	$1.2 \pm 0.4$	$3.73 \pm 0.03$	$0.020 \pm 0.010$



**Результаты моделирования La L<sub>3</sub>-EXAFS спектров для стекол LNB**

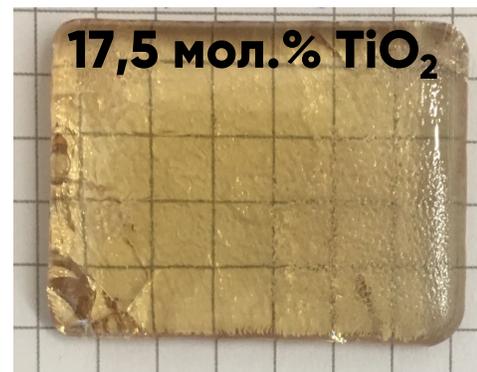
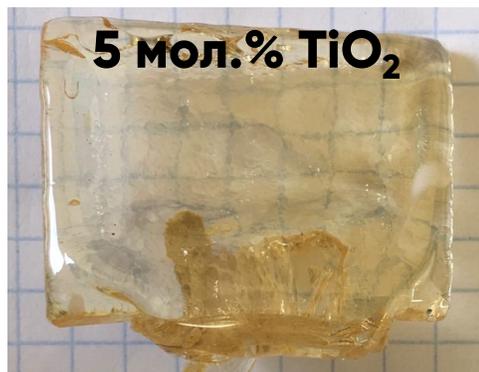
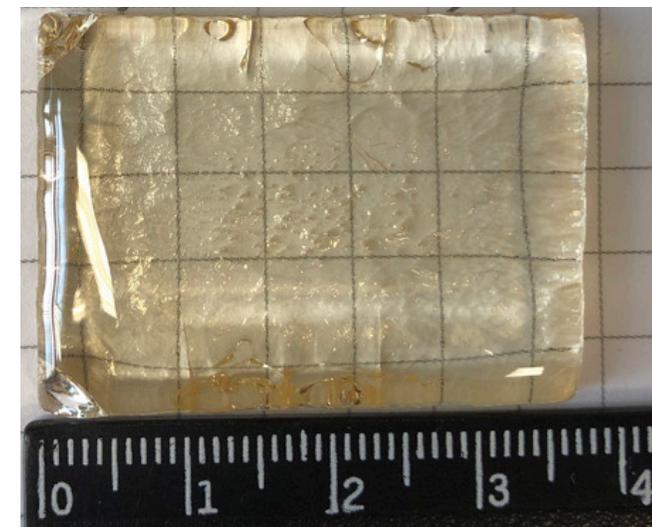
Стекло	$N_{\text{La-O}}$	$R_{\text{La-O}}, \text{Å}$	$\sigma^2_{\text{La-O}}, \text{Å}^2$	Тип атома 2-й коорд. сферы
LNB5	$6.8 \pm 0.7$	$2.43 \pm 0.01$	$0.018 \pm 0.003$	La
LNB20	$7.9 \pm 0.8$	$2.45 \pm 0.01$	$0.019 \pm 0.003$	La
LNB30	$10 \pm 1$	$2.46 \pm 0.01$	$0.022 \pm 0.005$	Nb

# Модифицирование $\text{TiO}_2$ и $\text{ZrO}_2$

Составы стекол LNB, модифицированных  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$

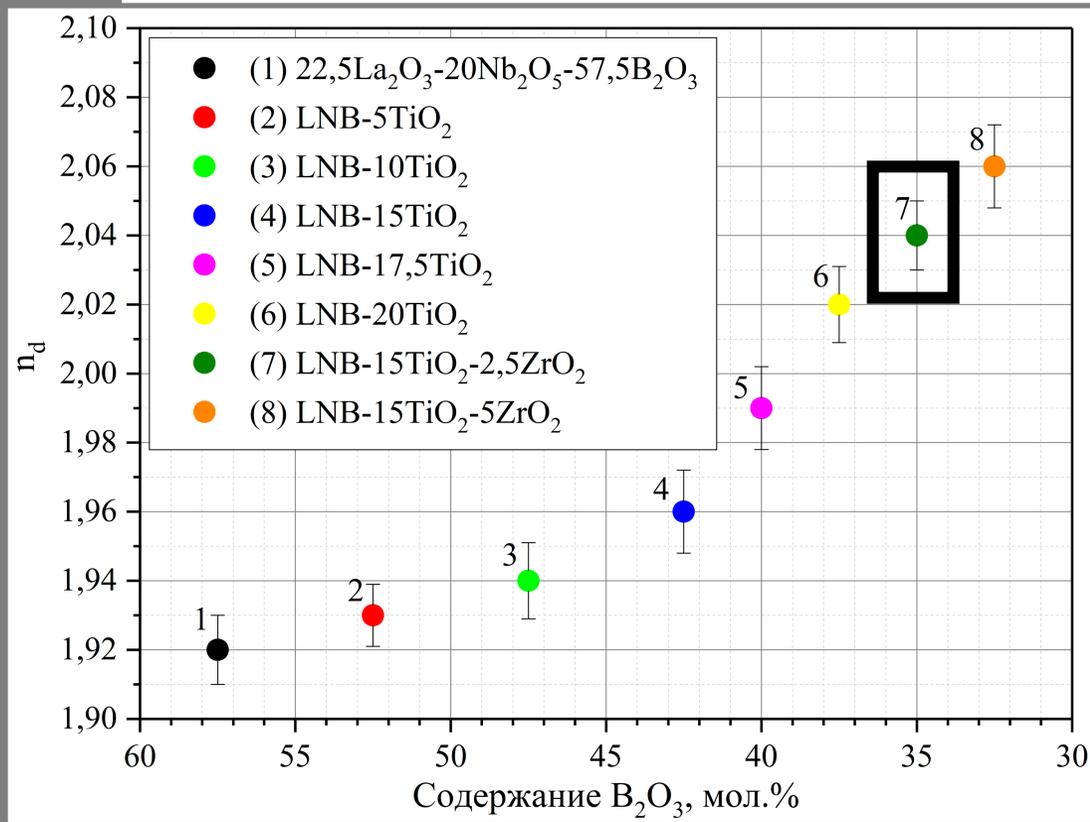
$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
22,5	20	57,5	←	
22,5	20	52,5	5	-
22,5	20	47,5	10	-
22,5	20	42,5	15	-
22,5	20	40	17,5	-
22,5	20	37,5	20	-
22,5	20	40	15	2,5
22,5	20	37,5	15	5,0

Исходный состав



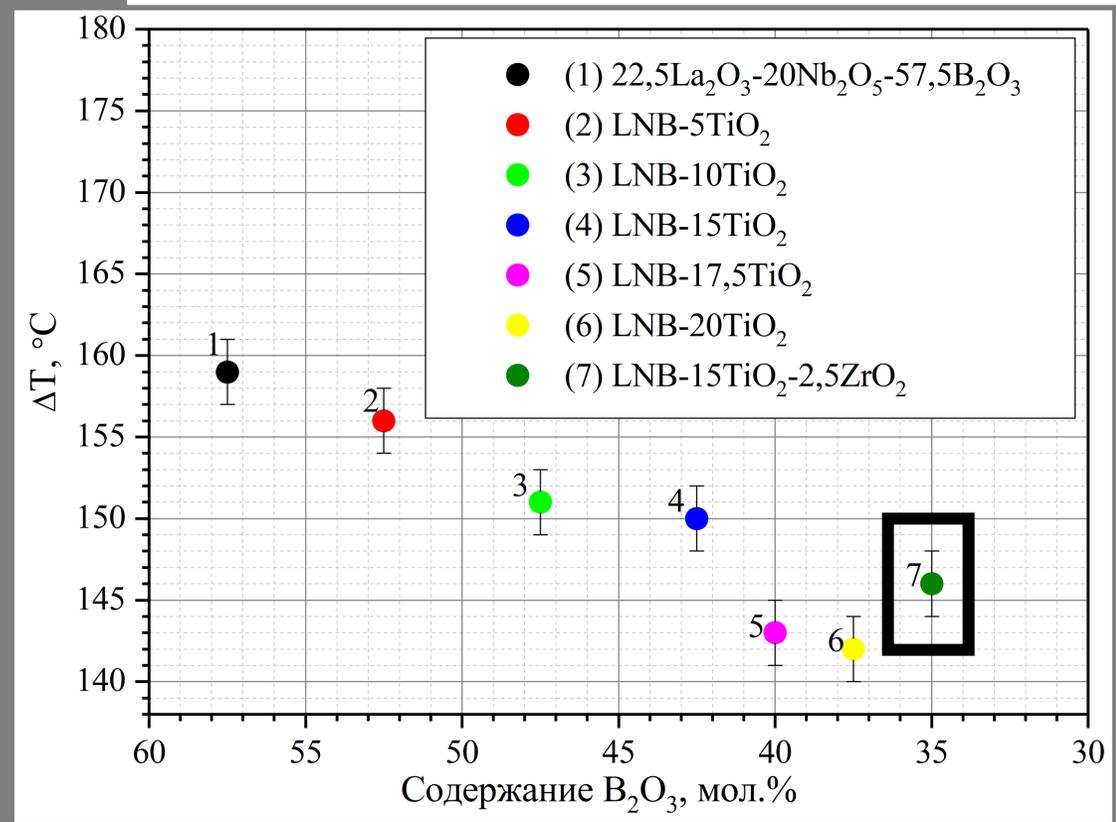
# Модифицирование $\text{TiO}_2$ и $\text{ZrO}_2$

$n_d$



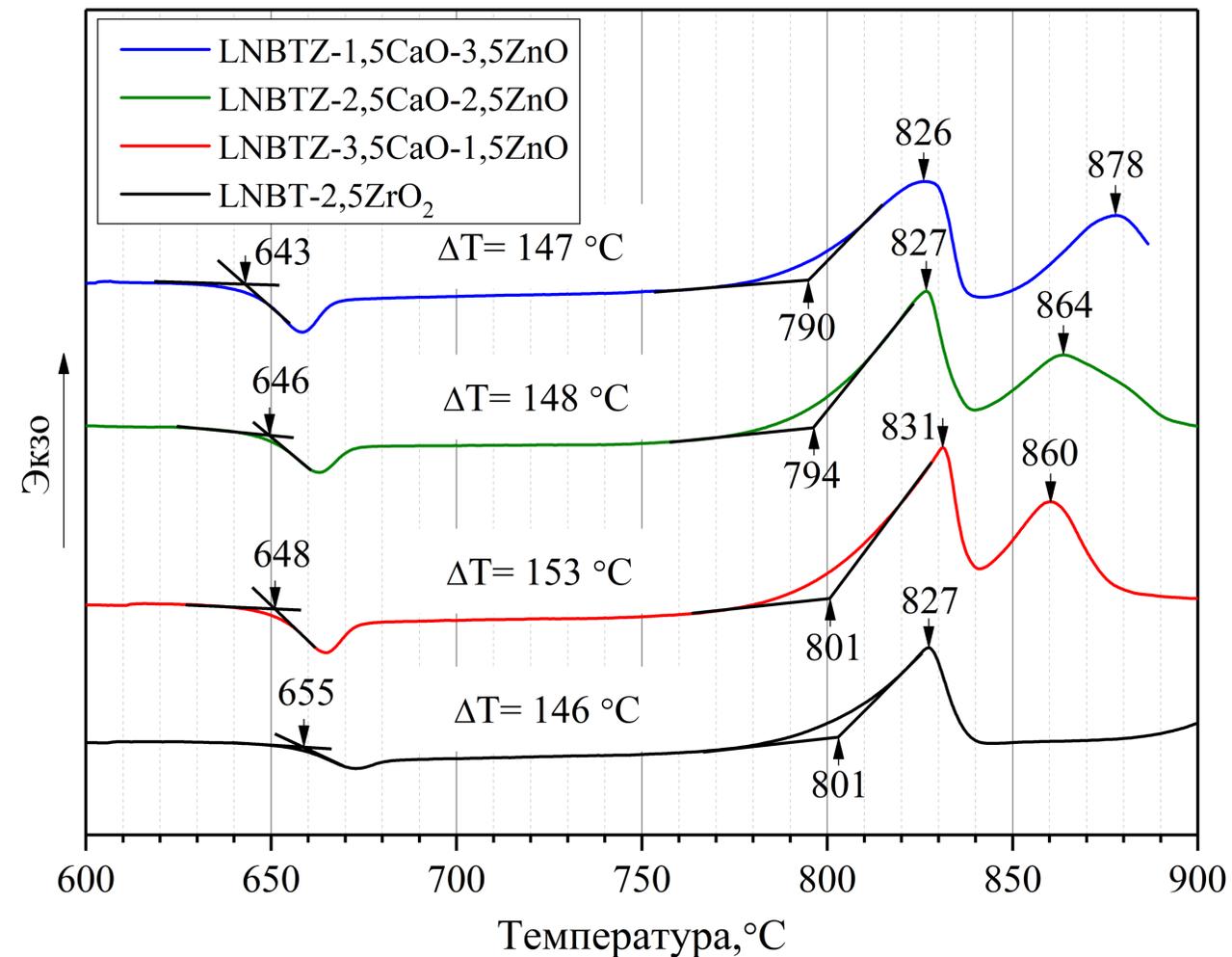
Зависимость показателя преломления титан и цирконий-содержащих стекол от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$

$\Delta T$



Зависимость  $\Delta T$  титан и цирконий-содержащих стекол от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$

# Модифицирование CaO и ZnO



Кривые ДСК стекол LNB, модифицированных CaO и ZnO

## Составы стекол LNB, модифицированных CaO и ZnO

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	n <sub>d</sub>
21,38	19	38	14,25	2,37	<b>3,5</b>	<b>1,5</b>	<b>2,02</b>
21,38	19	38	14,25	2,37	<b>2,5</b>	<b>2,5</b>	<b>2,03</b>
21,38	19	38	14,25	2,37	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>	<b>2,04</b>

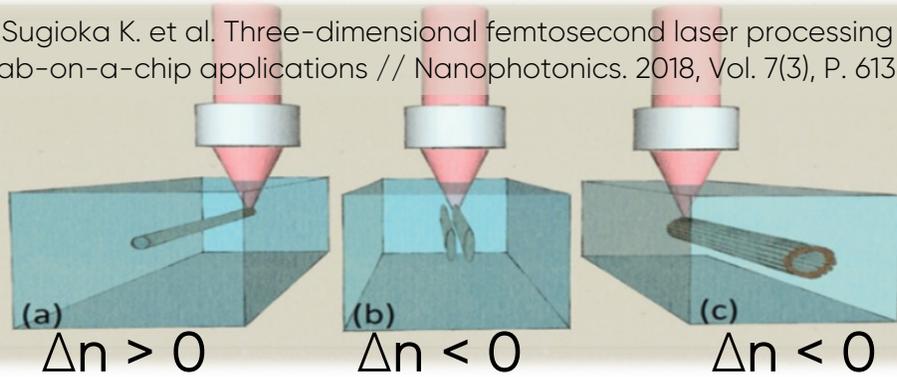


**3,5 CaO : 1,5 ZnO**

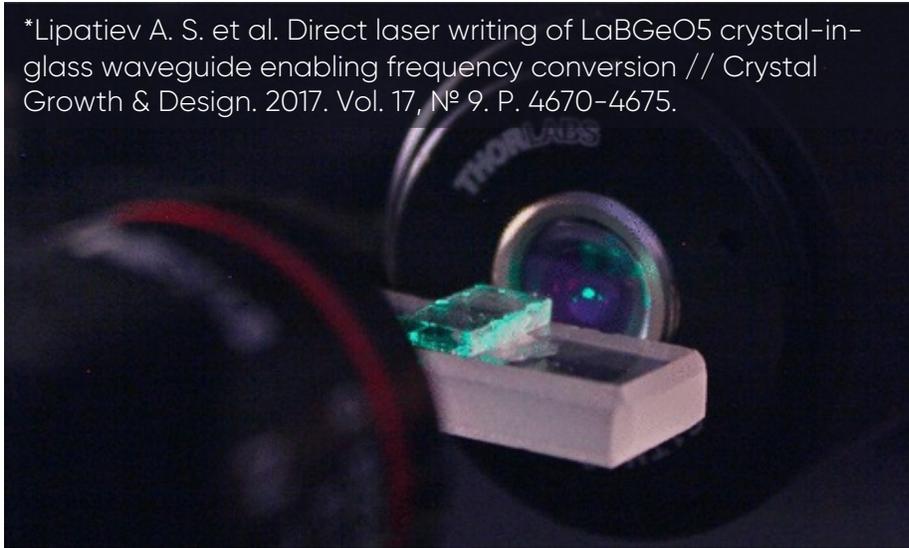
# Лазерное модифицирование

## Лазерная запись волноводов в объеме высокопреломляющих стекол

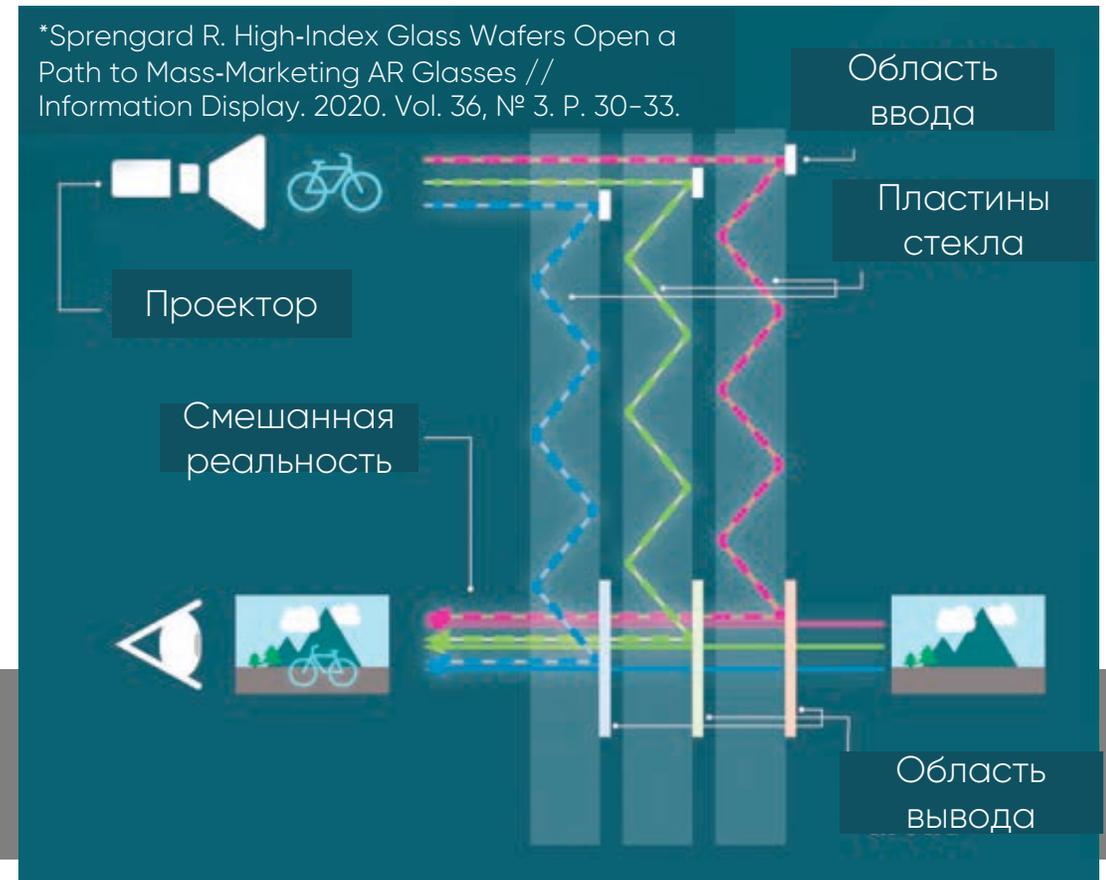
\*Sugioka K. et al. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications // Nanophotonics. 2018, Vol. 7(3), P. 613-634.



\*Lipatiev A. S. et al. Direct laser writing of LaBGeO5 crystal-in-glass waveguide enabling frequency conversion // Crystal Growth & Design. 2017. Vol. 17, № 9. P. 4670-4675.

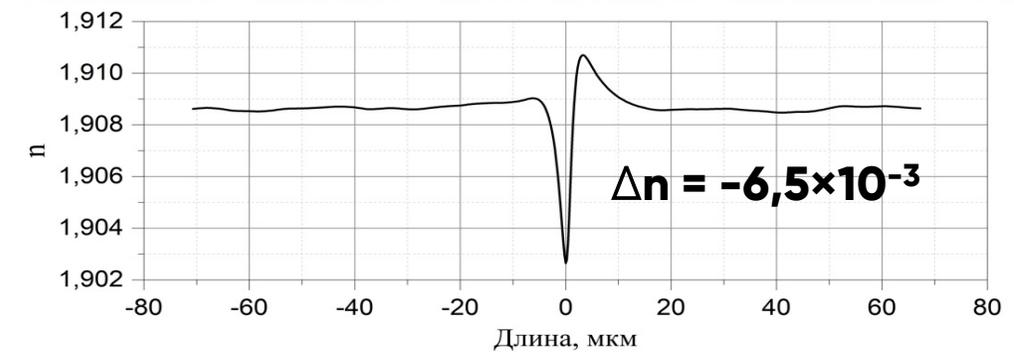
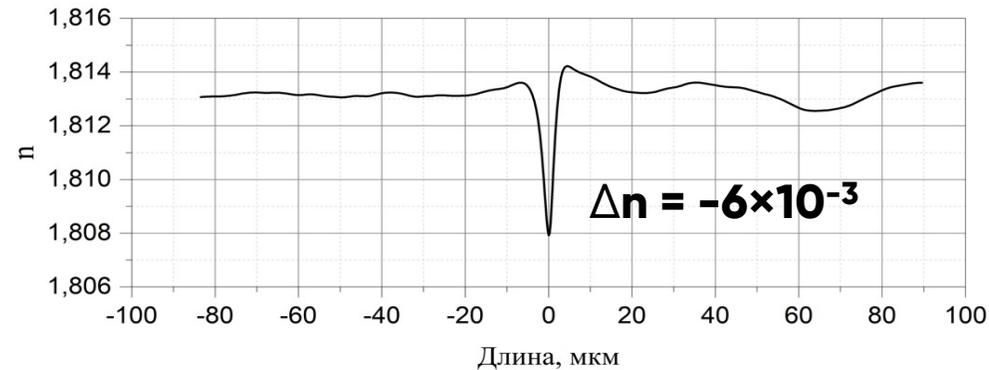
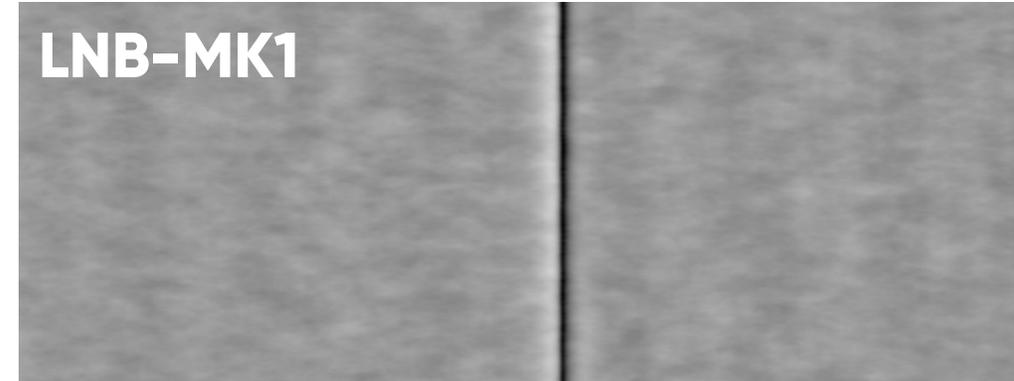
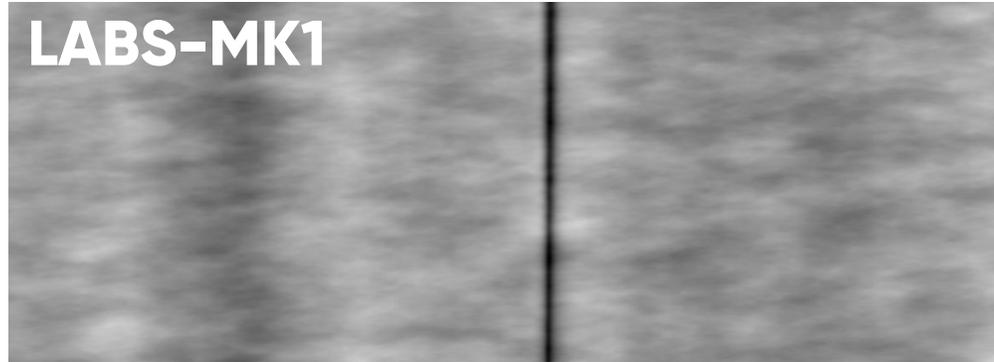


\*Sprengrard R. High-Index Glass Wafers Open a Path to Mass-Marketing AR Glasses // Information Display. 2020. Vol. 36, № 3. P. 30-33.



Формирование изображения дополненной реальности

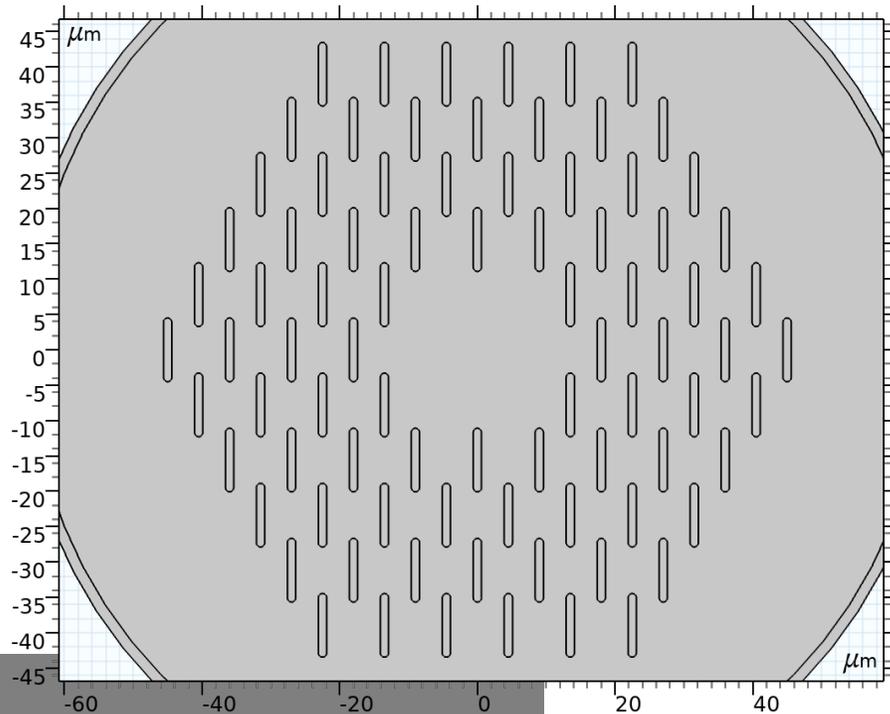
# Лазерное модифицирование многокомпонентных стекол



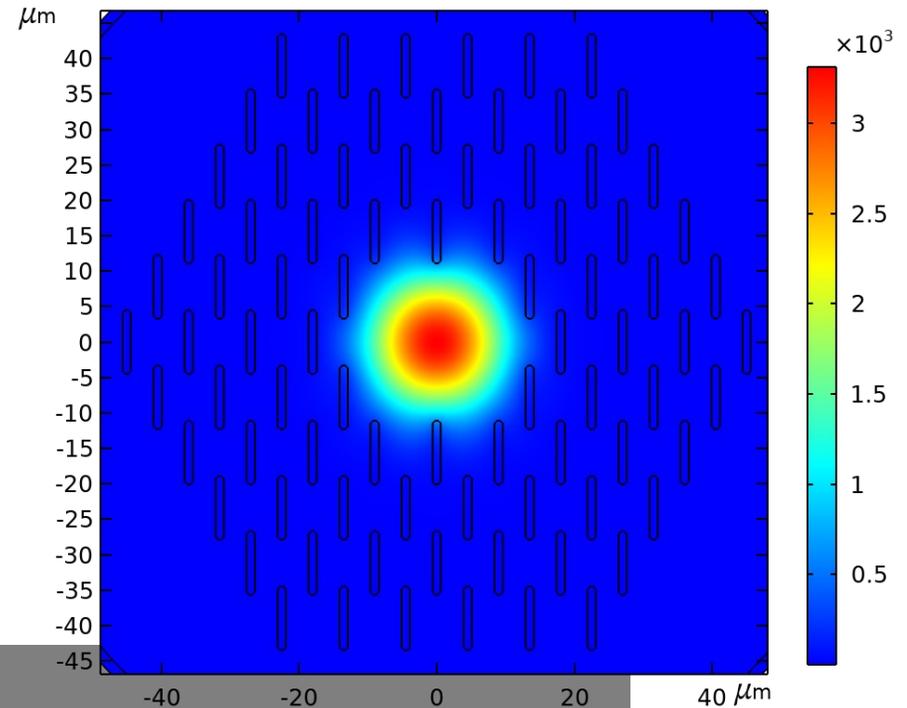
## Параметры лазерного излучения для записи канальных волноводов

Е, нДж	Частота следования импульсов, кГц	Глубина центра, мкм	Длительность импульсов, фс	Объектив	Ширина щели, мм	Скорость записи, мкм/с	Поляризация
442	5	100 (100×n)	180	Olympus 50X (NA = 0,65)	1	1,6	Перпендикулярная направлению пучка

# Расчет геометрии волноводов



Геометрия волновода типа «фотонный кристалл»\*

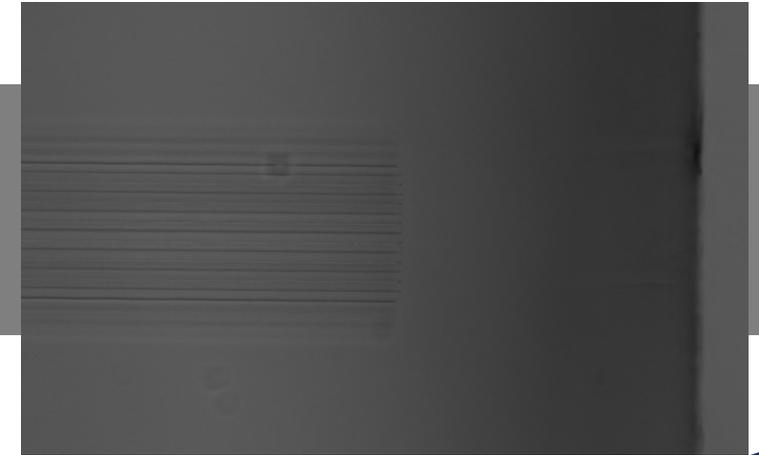
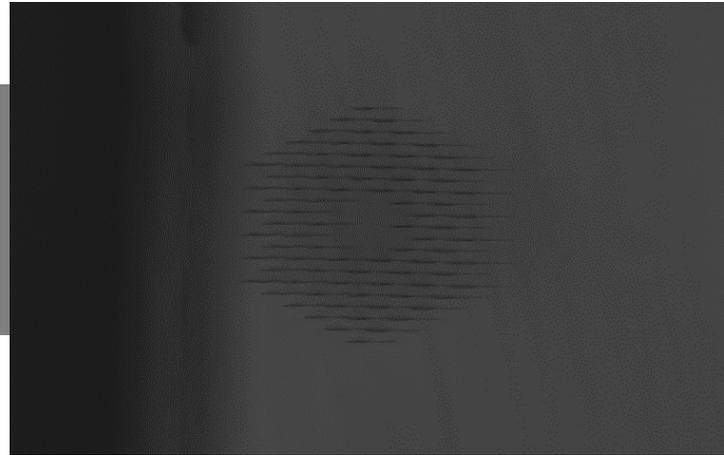


Рассчитанная мода волновода для геометрии типа «фотонный кристалл»\*

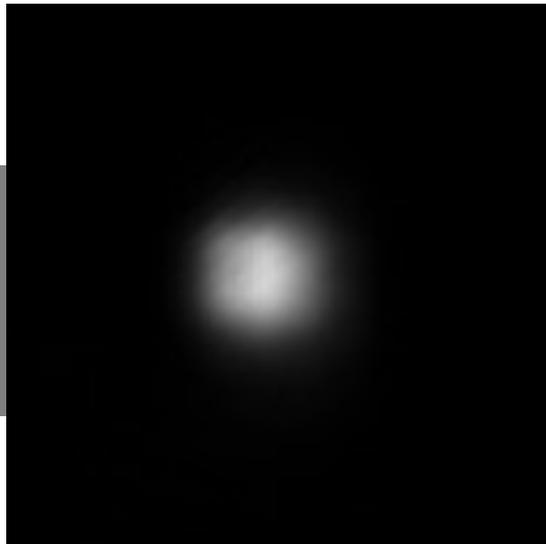
\*Roth G.L. et al. Polymer photonic crystal waveguides generated by femtosecond laser // Laser & Photonics Reviews. 2021. Vol. 15. № 11. P. 2100215.

# Волноводы в высокопреломляющих стеклах

Вид волновода с  
торца и сверху



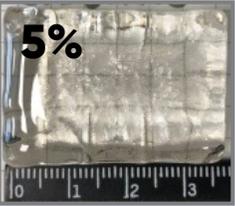
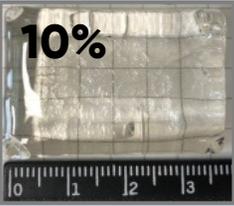
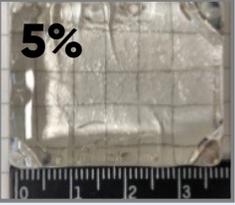
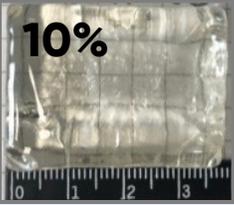
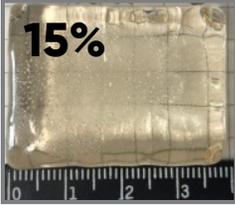
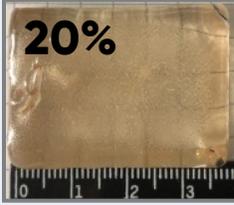
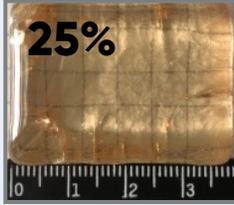
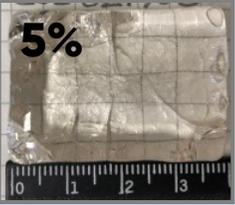
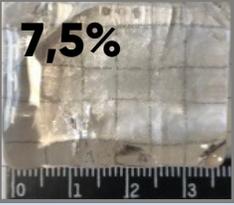
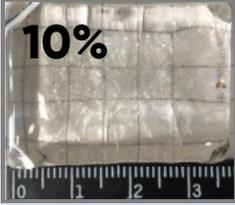
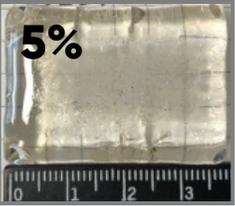
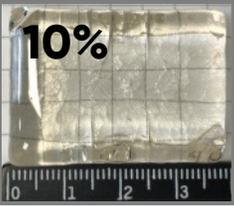
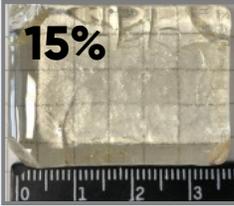
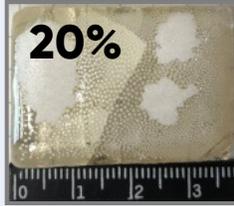
Общий вид моды  
волновода



Потери:  
 $ILs \approx 1,5 \text{ дБ/см}$

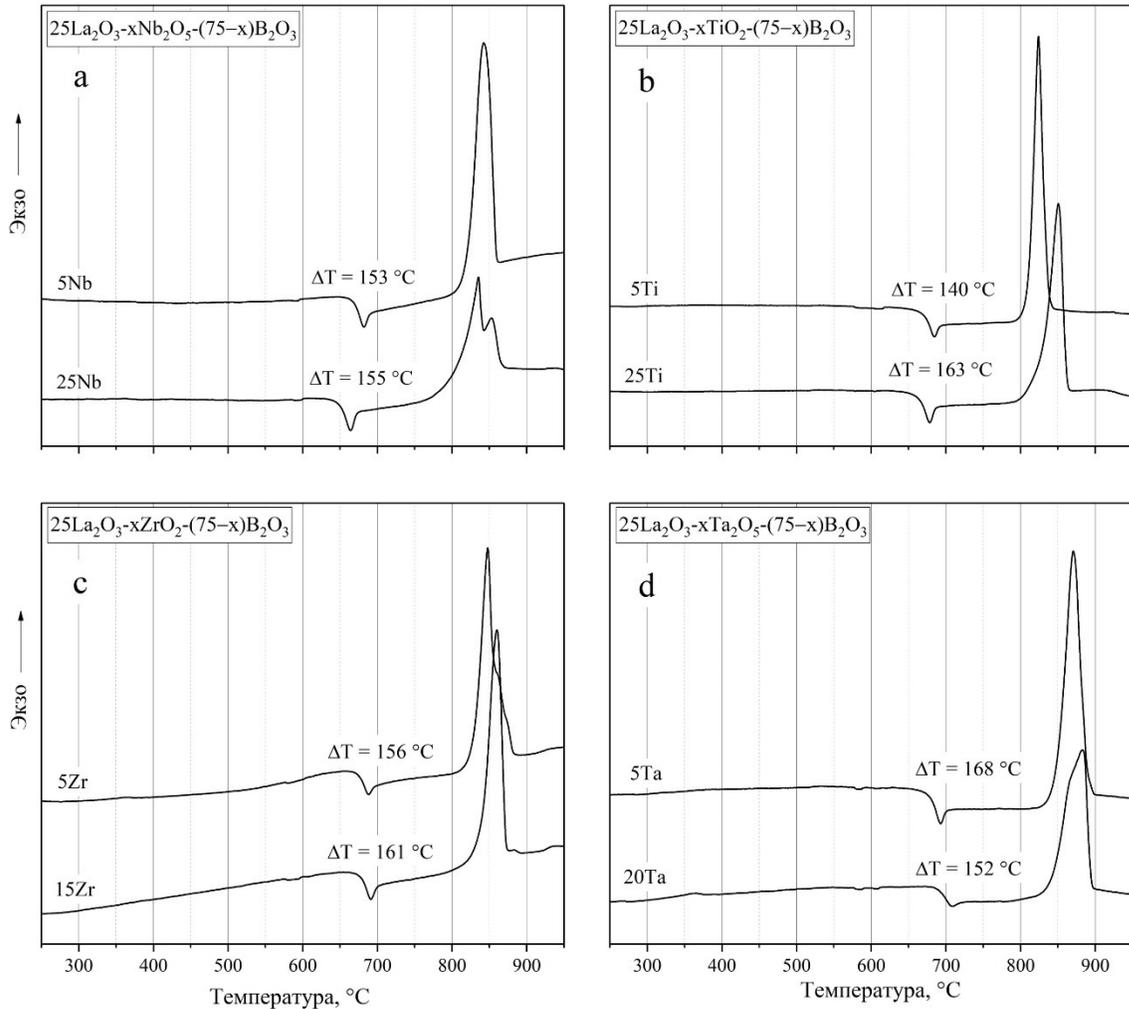
# Модельные системы для изучения структуры высокопреломляющих стекол

$25\text{La}_2\text{O}_3 - x\text{M}_n\text{O}_m - (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}$ , а  $x = 5-25\%$

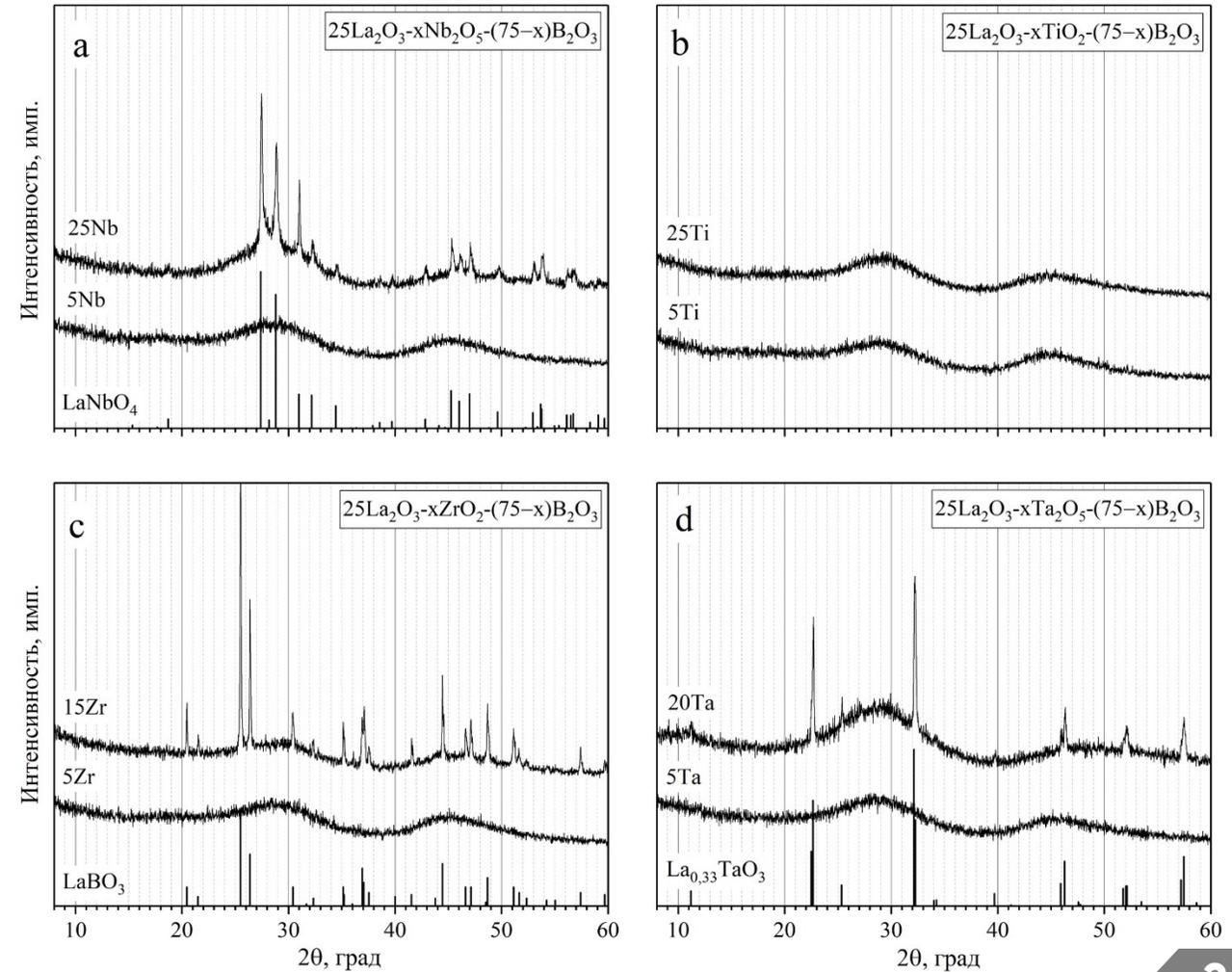
M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
Nb	5% 	10% 	15% 	20% 	25% 
Ti	5% 	10% 	15% 	20% 	25% 
Zr	5% 	7,5% 	10% 	12,5% 	15% 
Ta	5% 	10% 	12,5% 	15% 	20% 

# Кристаллизационные свойства стекол модельных систем

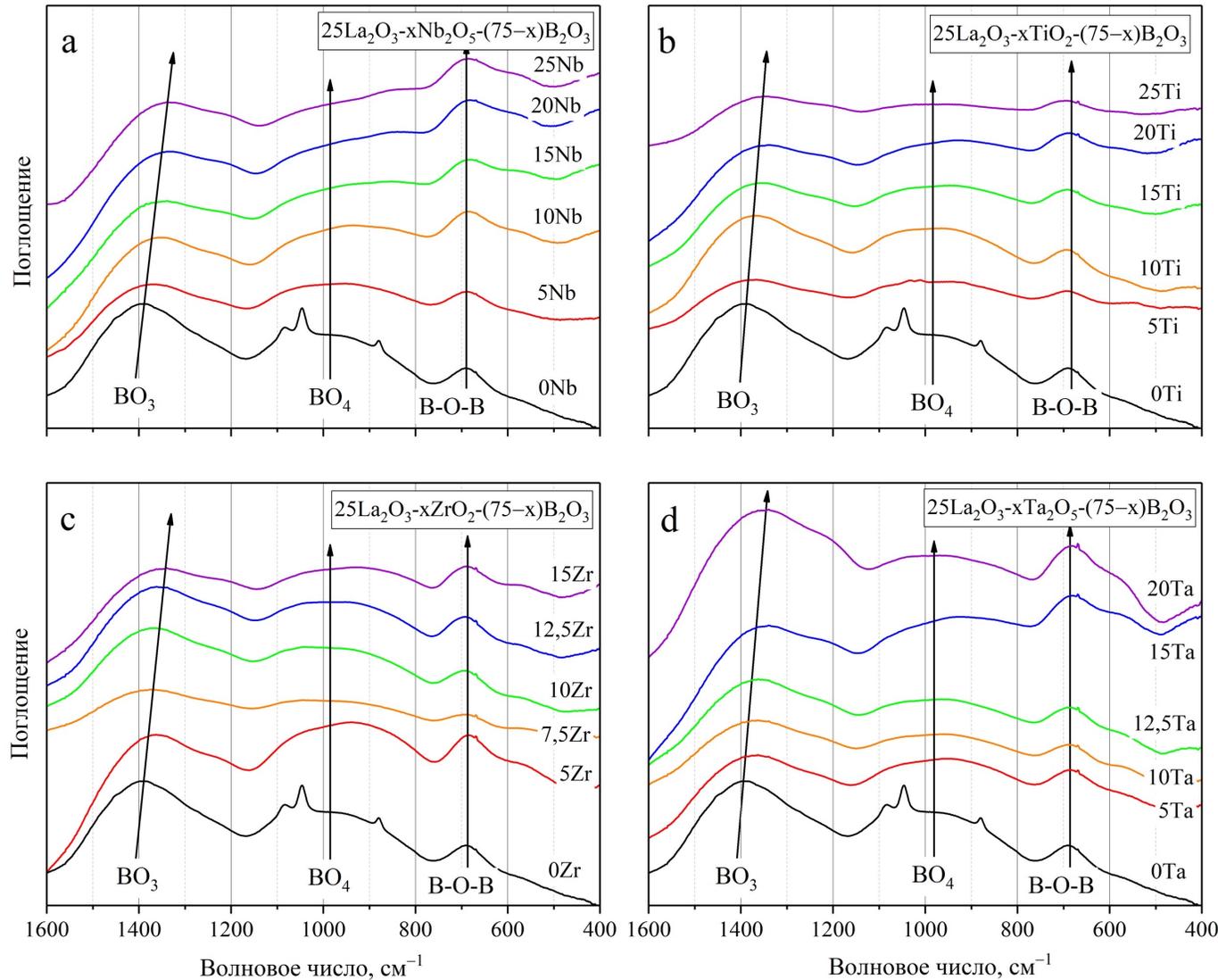
## ДСК



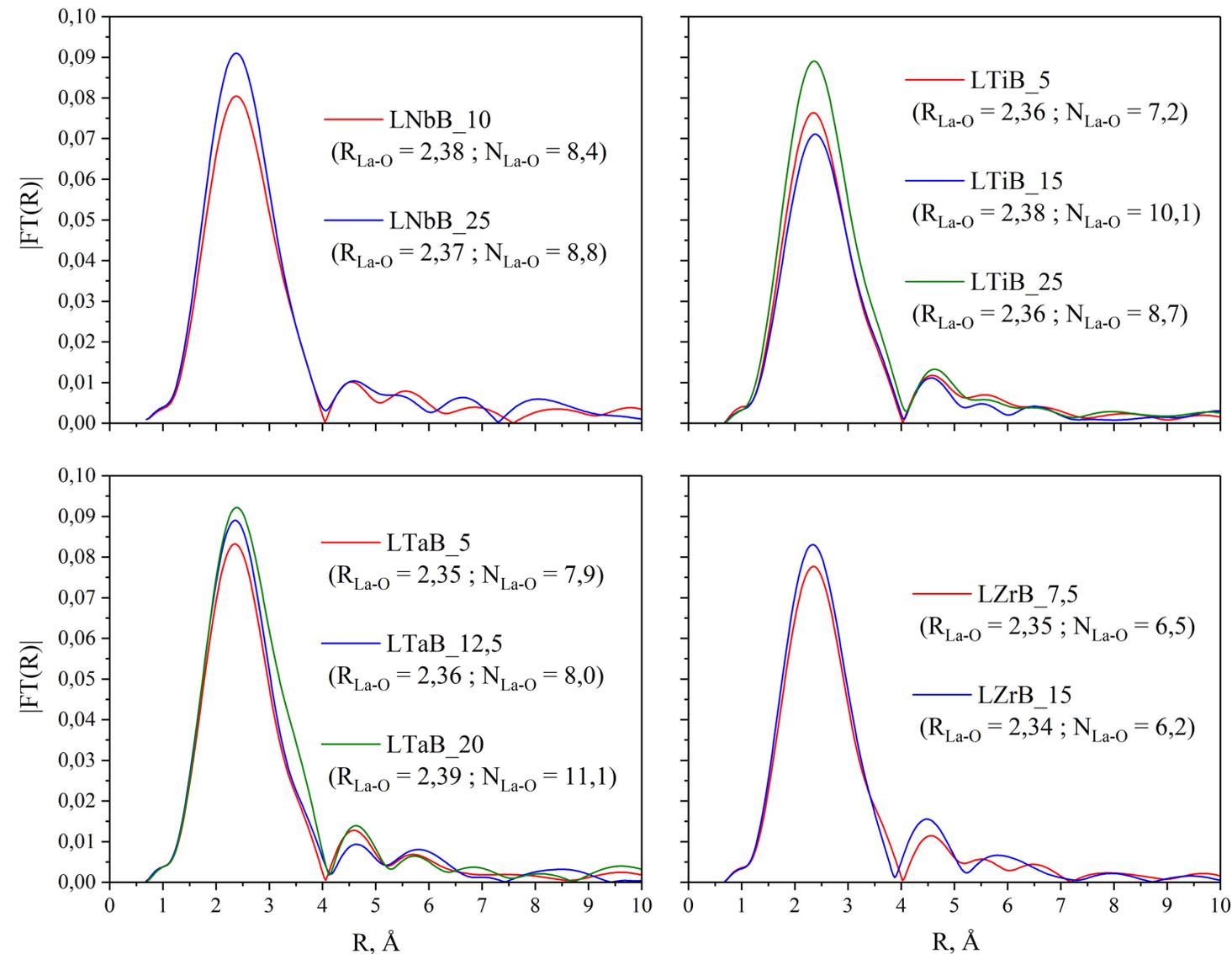
## РФА



# Структурная характеристика стекол методом ИК-спектроскопии

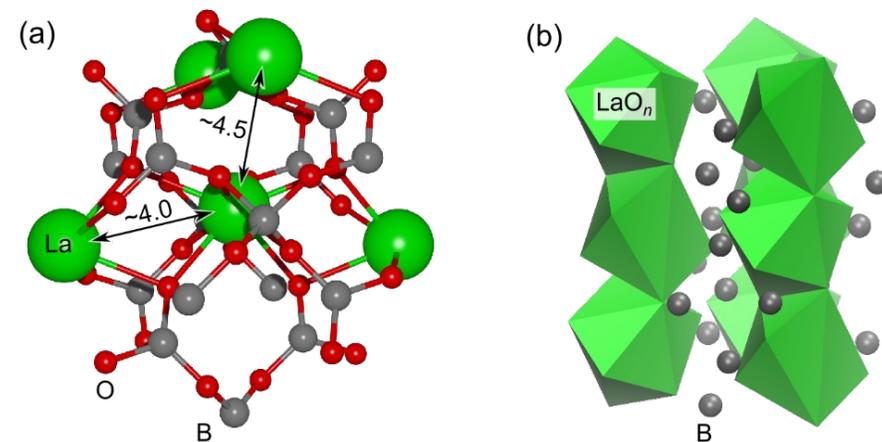


# EXAFS-спектроскопия (La-L<sub>3</sub>) стекол МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ



Сопоставляя результаты ДСК, РФА и EXAFS-спектроскопии исследуемых стекол отмечено, что устойчивое стеклообразование возможно в диапазоне координационных чисел:

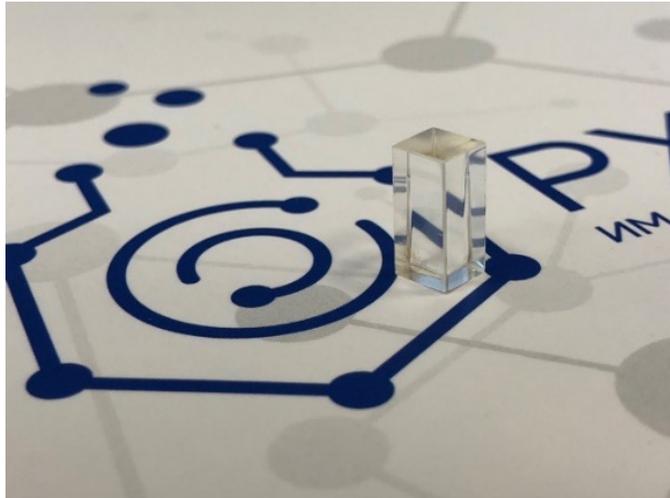
$$N_{La-O} \approx 6,5-10,5$$



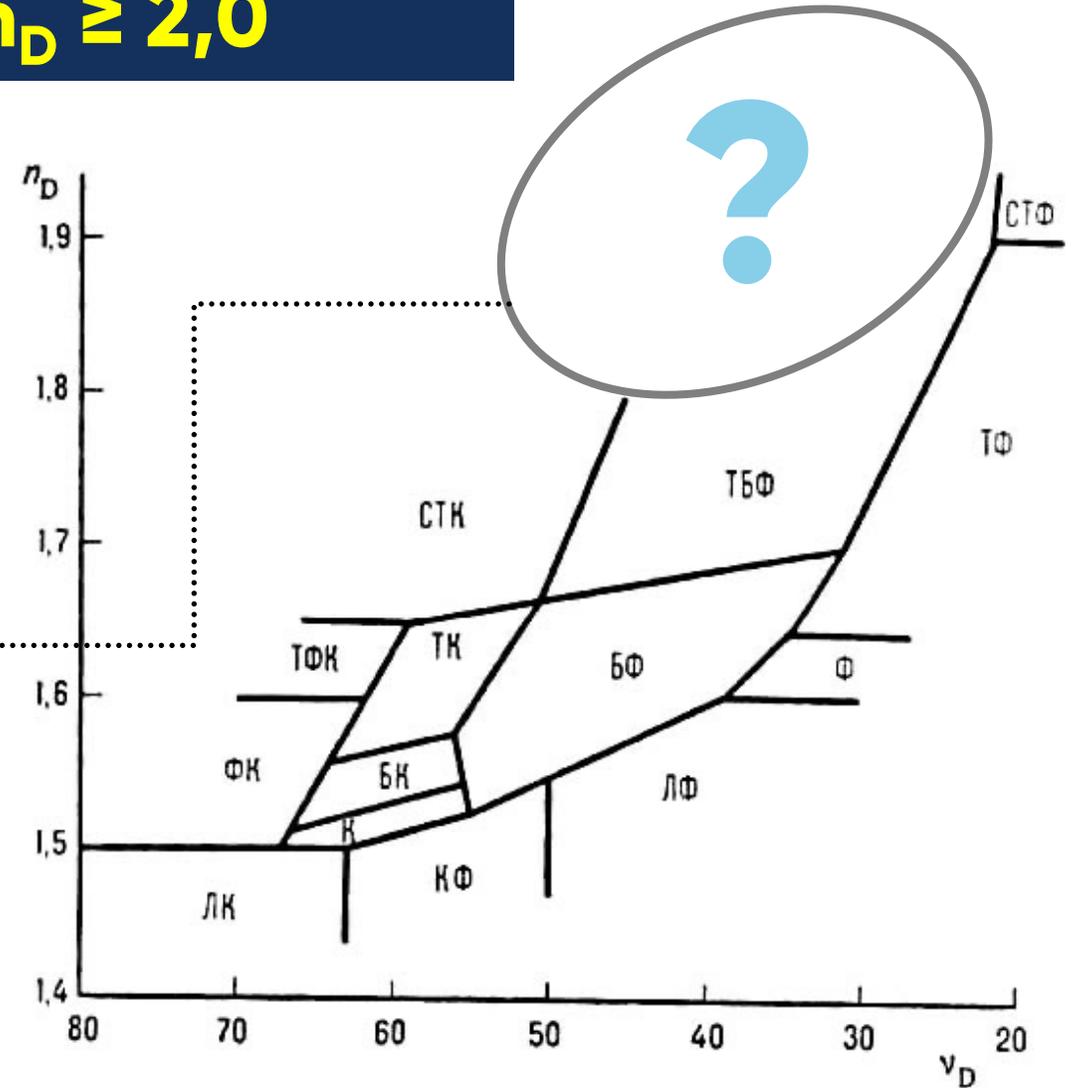
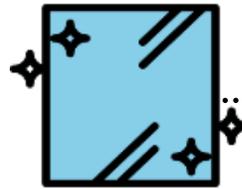
Фрагмент структуры кристаллического бората лантана  $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$

# Перспективы исследования

Разработка оптических стекол с показателем преломления  $n_D \geq 2,0$



La-glass



# Выводы

---

1

Изучены области стеклообразования в четырехкомпонентной системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LABS) с высоким содержанием оксида лантана (27 мол.%) и трехкомпонентной системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  (LNB) с содержанием оксида лантана (20–30 мол.%) и найдены наиболее перспективные области составов для последующего модифицирования с целью достижения высоких показателей преломления и оптимальных технологических параметров синтеза.

2

Путем модифицирования исходных матриц LABS и LBN разработаны многокомпонентные стекла с показателями преломления  $n_d = 1,81\text{--}2,04$  и плотностью не более  $4,8\text{ г/см}^3$ , которые могут быть успешно реализованы в условиях миниатюризованного производства с получением габаритных заготовок оптического качества.

3

Методами структурного анализа определены основные структурные единицы, способствующие получению устойчивых к фазовым разделениям стекол системы LNB при высоком содержании нестеклообразующих оксидов.

# Выводы

---

4

Разработана экспериментальная технология получения многокомпонентных высокопреломляющих стекол оптического качества на основе системы LABS. Технология позволяет получать однородное стекло (массой до 1 кг) в объеме стекловаренного сосуда 300 мл при максимальной температуре варки не более 1450 °С.

5

Подобраны оптимальные параметры фемтосекундного лазерного излучения, обеспечивающие формирование устойчивых структур в объеме многокомпонентных высокопреломляющих стекол с локальным изменением показателя преломления более чем  $\Delta n = -6 \times 10^{-3}$ , что подтверждает возможность записи оптических волноводов с минимальными потерями.

6

Предложены модели структуры ближнего порядка для высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, обеспечивающие приемлемую стеклообразующую способность, которые могут быть использованы для разработки и внедрения новых оптических материалов.

# Основные публикации и проекты

## Научные статьи

1. Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Исследование стеклообразования и свойств стекол в лантан-алюмоборосиликатной системе с высоким содержанием оксида лантана // **Стекло и керамика**. 2019. № 2. С. 3–7. [Alekseev R.O., Savinkov V.I., Sigayev V.N. Investigation of Glass Formation and the Properties of Lanthanum-Aluminum-Borosilicate Glasses with High Lanthanum Oxide Content // *Glass and Ceramics*. 2019. Vol. 76, №1–2, P. 45–48.]
2. Алексеев Р. О., Романов Н. А., Савинков В. И., Клименко Н. Н., Сигаев В. Н. Многокомпонентные оптические стекла с высоким значением показателя преломления // **Стекло и керамика**. 2021. № 1. С. 3–8. [Alekseev, R. O., Romanov, N. A., Savinkov, V. I., Klimentko, N. N., Sigayev, V. N. Multicomponent Optical Glasses with High Refractive Index // *Glass and Ceramics*. 2021. Vol. 78. № 1–2. P. 3–7.]
3. Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Исследование структуры и свойств стекол системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_m\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Nb, Ta, Ti, Zr}$ ) // **Стекло и керамика**. 2021. № 12. С. 3–8. [Alekseev R. O., Savinkov V. I., Sigayev V. N. Investigation of the Structure and Properties of Glasses in the System  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_m\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $M= \text{Nb, Ta, Ti, Zr}$ ) // *Glass and Ceramics*. 2022. Vol. 78. № 11. P. 467–470.]
4. Alekseev R. O. et al. Local Atomic Structure of the High Refractive Index  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  Glasses // **Journal of Alloys and Compounds**. 2022. Vol. 917 P. 165357.

## Патенты

1. Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н., Шахгильдян Г.Ю. Оптическое стекло // Патент РФ № 2672367, 14.11.2018.
2. Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптическое стекло // Патент РФ № 2781350, 11.10.2022.

## Проекты

1. Фонд содействия инновациям (грант «УМНИК» 14236ГУ/2019)
2. Министерство науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003)
3. Российского фонда фундаментальных исследований (грант «Аспиранты» № 20-33-90270)
4. Фонд содействия инновациям (грант «Студенческий стартап» 182ГССС15-L/78518)

# Наш коллектив



Научный руководитель:  
Сигаев Владимир  
Николаевич



Савинков В.И.



Клименко Н.Н.



Шахгильдян Г.Ю.



Наумов А.С.



Романов Н.А.



Лихов В.В.

The background is a solid blue color with a network of white circles of various sizes connected by thin white lines, creating a complex web-like pattern.

**Спасибо за внимание**

**Контакты:**

**Роман Алексеев**  
**[alexeev-roma@mail.ru](mailto:alexeev-roma@mail.ru)**