

На правах рукописи

Севостьянова Татьяна Сергеевна

**Физико-химические свойства
материалов на основе твердых
растворов свинца, бария и лантаноидов,
кристаллизующихся из фтороборатных
систем**

Специальность 05.27.06 - Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2018 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Петрова Ольга Борисовна,
доцент кафедры химии и технологии кристаллов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Жукова Лия Васильевна,
профессор кафедры
физической и коллоидной химии, директор
ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных
технологий» Химико-технологического института
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Кандидат физико-математических наук
Копылов Юрий Леонидович,
заведующий Лабораторией микро- и нанотехнологий
Фрязинского филиала Института радиотехники и
электроники им. В. А. Котельникова РАН

Ведущая организация: **Акционерное общество «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина»**

Защита состоится «21» мая 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/226/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Методы получения фторидных оптических материалов, интерес к которым постоянно растет, стремительно развиваются – это рост кристаллов сложных фторидов из собственных расплавов, синтез прозрачной керамики из наночастиц, получение керамики методом горячего формования монокристаллов, кристаллизация из растворов в расплаве и стеклофазы. Кристаллизация фторидов из оксифторидных стекол позволяет сочетать функциональные свойства оксидных и фторидных систем, при этом осуществляется самоограничение роста кристаллитов за счет обеднения стеклофазы фтором. Технология легированных стеклокристаллических материалов, в которых кристаллическая фаза распределена в стеклянной матрице, должна обеспечивать как получение заданной кристаллической фазы при управляемой кристаллизации стекла, так и распределение активатора в основном в кристаллической фазе материала.

Стеклокристаллические материалы (СКМ) на основе стекол свинцовой и бариевой оксифторидных систем, легированные РЗЭ, исследовались в течение ряда лет. Обе эти системы имеют достоинства и недостатки. Так в бариевой системе получают более твердые и стойкие стекла, кристаллизуется одна кубическая фторидная фаза BaF_2 , но редкоземельные (РЗ) примеси не входят в эту фазу. В свинцовой системе стекла получают при меньших температурах, в более широком диапазоне концентраций, зато могут кристаллизоваться две фторидные фазы – кубическая $\beta\text{-PbF}_2$ и орторомбическая $\alpha\text{-PbF}_2$ ($\alpha\text{-PbF}_2$ является паразитной фазой, увеличивая оптические потери в материале). Однако вхождение активаторов в кубическую фазу очень эффективно.

Известно, что кубические фториды бария и свинца изоструктурны и образуют ряд твердых растворов. Монокристаллы этих соединений широко используются в науке и технике, в основном как оптические функциональные материалы, обладающие прозрачностью в широком диапазоне от УФ- до средней ИК-области.

Диссертационная работа, посвящена решению важной задачи по получению кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов кристаллизацией во фтороборатных свинцово-бариевых системах. Прозрачные материалы, содержащие фторидные кубические кристаллические фазы твердых растворов с лантаноидами, могут быть перспективны в оптике и фотонике в качестве люминесцентных и лазерных материалов. Такие материалы сочетают высокие механические свойства и технологичность оксидных материалов со спектральными свойствами фторидов, обусловленными их низкоэнергетичным фононным спектром.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке Российским научным фондом, грант № 14-13-01074 «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических

металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов» и Минобрнауки (постановление Правительства РФ № 220), грант №14Z50.310009 «Лазерное микро и нано модифицирование материалов для фотоники и информационных технологий».

Цели и задачи работы

Цель работы - кристаллизация во фтороборатных свинцово-бариевых системах кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

Для достижения заявленной цели поставлены *задачи*:

1. Синтез стеклянных прекурсоров во фтороборатных свинцово-бариевых системах $\text{PbO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, в том числе активированных РЗИ – неодимом, европием, эрбием.

2. Исследование оптических, спектрально-люминесцентных, механических и термодинамических свойств прекурсоров. Получение зависимостей величин свойств от состава. Выбор на основании анализа совокупности свойств перспективных прекурсоров и условий кристаллизации в них кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$.

3. Получение кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ в виде порошков. Получение зависимостей параметров кристаллической решетки твердых растворов от состава в широком диапазоне концентраций. Исследование оптических и спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов.

4. Получение прозрачных стеклокристаллических материалов, содержащих кубические фторидные кристаллические фазы твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$. Исследование зависимостей состава кристаллических фаз от состава прекурсора и условий кристаллизации. Исследование оптических, механических и спектрально-люминесцентных свойств активированных РЗЭ прозрачных стеклокристаллических материалов, содержащих твердые растворы $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$.

Научная новизна работы:

1. Впервые изучено стеклообразование в следующих системах: $\text{PbO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Синтезированы стекла в данных системах, в том числе легированные NdF_3 , EuF_3 , ErF_3 и исследованы их свойства.
2. Впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой в системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Eu, Er, Ho}$) в области составов до 20 мол.% LnF_3 . Получены уравнения параметров решетки для тройных твердых растворов.

3. Из фтороборатных систем кристаллизованы фторидные фазы. В свинцово-бариевых системах получены прозрачные материалы с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов. Спектрально-люминесцентные свойства материалов близки к свойствам кристаллических твердых растворов, полученных твердофазным синтезом.

Практическая значимость работы:

1. Полученные прозрачные материалы, содержащие фазы твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов, могут быть использованы в качестве люминесцентного и лазерного материала.
2. Получены данные справочного характера параметров структуры флюоритовых фаз твердых $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}$) в области составов до 20 мол.% LnF_3 . Получены уравнения параметров решетки для тройных твердых растворов.
3. Полученные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов.

Надежность и достоверность

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия (D2 Phaser, Bruker AXS Ltd.), сканирующая электронная микроскопия (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгено-флюоресцентный зондовый анализ (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), дифференциально-термический анализ (MOM-1500), спектрально-абсорбционный анализ (Unico-2800, Unico Corp., Varian 5000 Cary), спектрально-люминесцентный анализ (QE65000 (Ocean Optics), NIR Quest, Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon). Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад автора

Основные результаты работы получены автором лично либо при его непосредственном участии. Лично автором выполнены синтезы всех стеклянных прекурсоров, твердофазный синтез сложных фторидов, получены стеклокристаллические материалы, проведены исследования.

Интерпретация результатов исследований и формулировка выводов выполнена совместно с научным руководителем, растворный синтез фторидов осуществлен совместно с.н.с. М.Н. Маяковой (ИОФ РАН).

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ряде конференций: 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'13) Budva, Montenegro, September 16–20, 2013; 16th International Conference «Laser Optics 2014», St.Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2014; XX всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14-19 сентября 2014 г.; 13-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 7-10 октября 2014 г.; Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2015», Москва, 12-15 апреля 2015г.; XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.; 14-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 29 сентября - 2 октября 2015 г.; XI Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва, 24-27 ноября 2015 г.; Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 26-27 ноября 2015 г.; 17th International Conference «Laser Optics 2016», St.Petersburg, Russia, Jun 27 - Jul 01, 2016; XXII всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.; 15-й Международной научной конференции-школы, Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение, Саранск, 11-14 октября 2016 г.; XII Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва, 18-21 октября 2016 г.; E-MRS 2017 Spring Meeting SYMPOSIUM R: Nanoparticles in dielectric matrix: from synthesis to device applications for photonics, electronics, and bio sensing Strasbourg, France, May 22 - 26, 2017; The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, Oxford, Great Britain, July 24-28, 2017; XXIII Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 17-23 сентября 2017 г.; 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 19-22 сентября 2017; XIII Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», Москва, 16-20 октября 2017 г.; 13th Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Fryazino, Russia, 4-8 December 2017.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 167 страниц, включая 86 рисунков, 39 таблиц и библиографию, содержащую 132 наименования.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 23 работы, в том числе - 5 работ в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», охватывающей проблемы создания новых и совершенствование существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред в диссертационной работе:

- разработана методика получения прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов, содержащих твердые растворы фторидов бария, свинца и лантаноидов (область исследования п. 1, 5);
- исследованы физико-химические принципы формирования кристаллических фаз в фтороборатных прекурсорах (область исследования п. 5);
- исследованы функциональные характеристики новых материалов на основе твердых растворов фторидов бария, свинца и лантаноидов (область исследования п. 6).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава - обзор литературы, в котором рассмотрены стеклокристаллические материалы (СКМ), оксофторидные стекла и кристаллизация фторидных фаз из стекла, а также применение фторидов в фотонике и лазерной технике. Проведено сравнение свинцовой и бариевой фтороборатных систем ($\text{BaF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$) с точки зрения получения в них стекол, их оптических и механических свойств, характеристических температур и кристаллизации. Проведено сравнение

структуры, полиморфизма, оптических теплофизических и механических свойств PbF_2 и BaF_2 , рассмотрены особенности и проблемы синтеза фторидных и оксофторидных материалов.

Кубические фториды бария и свинца изоструктурны и в высокотемпературной области образуют ряд твердых растворов, однако низкотемпературная область изучена недостаточно. В двойных системах $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ (где $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$) имеются широкие области существования твердых растворов с кубической структурой типа флюорита, при этом область температур ниже 600°C также изучена слабо. Проведен анализ литературных данных по получению СКМ в различных стеклюющихся системах с кристаллическими фазами на основе PbF_2 или BaF_2 . Основными проблемами в получении СКМ являются выпадение паразитных фаз (эта проблема характерна для системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, где наряду с кубической фазой $\beta\text{-PbF}_2$, выпадает ромбическая фаза $\alpha\text{-PbF}_2$) и неэффективное вхождение активаторов в кристаллиты (эта проблема характерна для системы $\text{BaF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$). Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства фторидных кристаллов, стекол, СКМ, активированных Nd^{3+} , Er^{3+} и Eu^{3+} .

Вторая глава - методическая часть, в которой описаны используемые реактивы и материалы, оборудование, методы исследования и методики синтеза стеклянных прекурсоров, термообработки стеклянных прекурсоров для получения фторидных кристаллических фаз, методика синтеза твердых растворов фторидов твердофазным методом и методика синтеза твердых растворов фторидов методом соосаждения.

Третья глава - синтез и свойства свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров. Получены стекла в системах: $x\text{PbF}_2\text{-yBaF}_2\text{-(100-x-y)B}_2\text{O}_3$ ($10 \leq x \leq 45$, $5 \leq y \leq 40$) $x\text{PbO-yBaF}_2\text{-(100-x-y)B}_2\text{O}_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$), $x\text{PbF}_2\text{-yBaO-(100-x-y)B}_2\text{O}_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$), легированные 1 мол.% NdF_3 , EuF_3 или ErF_3 , а также для сравнения стекла $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Определены границы стеклования в этих системах в условиях эксперимента. Определены реальные составы стекол. Найдены характеристические температуры и по ним выбраны режимы отжига и термообработки стекол. Показано, что увеличение содержания бария повышает температуры стеклования, пики кристаллизации имеют сложный вид. Исследованы свойства полученных стекол (табл. 1). Выведены уравнения зависимости плотности и микротвердости стекол от содержания свинца. Показано, что способ введения фтора (в виде PbF_2 или BaF_2) незначительно влияет на свойства. Добавки 1 мол.% LnF_3 практически не влияют на значения плотности и микротвердости. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных Nd^{3+} , Eu^{3+} и Er^{3+} . Полосы поглощения и люминесценции в стеклах имеют стандартный вид. Рассчитаны сечения поглощения ионов Nd^{3+} на переходах $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ и Er^{3+} на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$.

Таблица 1. Свойства стеклянных прекурсоров

Состав шихты	Характеристические температуры, °C, ± 5			КЛТР, *10 ⁻⁷ , °C ⁻¹ ±10 10 ⁻⁷	% улетучивания F, ±2 $\frac{C^{F_{\text{ших}}} - C^{F_{\text{ст}}}}{C^{F_{\text{ст}}}} 100\%$	Плотность, г/см ³ ± 0,05	Средняя микро твердость, кг/мм ²	n _D ± 0,02
	T _g	T _f	T _c					
10PbF ₂ 40 BaF ₂ 50B ₂ O ₃	338	418	545	100	16	3,43	369 ± 15	1,60
15 PbF ₂ 35 BaF ₂ 50 B ₂ O ₃	336	405	542	100	23	3,59	355 ± 11	1,65
20 PbF ₂ 20 BaF ₂ 60 B ₂ O ₃	340	400	-	90	50	3,57	352 ± 13	1,64
20 PbF ₂ 30 BaO 50 B ₂ O ₃	436	500	545	110	20	4,12	453 ± 20	1,69
20 PbO 30 BaF ₂ 50 B ₂ O ₃	419	437	546	120	25	4,05	449 ± 17	1,66
25 PbF ₂ 25 BaO 50 B ₂ O ₃	433	483	540	120	29	4,26	417 ± 15	1,69
25 PbO 25 BaF ₂ 50 B ₂ O ₃	411	452	533	120	-	4,23	419 ± 14	1,69
25 PbF ₂ 25 PbF ₂ 50 B ₂ O ₃	347	423	442, 547	130	31	5,41	343 ± 10	2,29
45 PbF ₂ 5 BaF ₂ 50 B ₂ O ₃	367	438	453, 538	120	50	4,53	309 ± 18	2,07
25 BaF ₂ 25 BaO 50 B ₂ O ₃	488	548	551	110	21	3,45	511 ± 8	1,59

Четвертая глава - синтез и свойства твердых растворов в системах PbF₂-BaF₂-LnF₃. Отработана методика и проведен синтез твердых растворов в системе PbF₂-BaF₂.

Впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой (*Fm3m*) в тройных системах $x\text{PbF}_2 - (1-x)\text{BaF}_2 - y\text{LnF}_3$ (Ln = Pr, Nd, Eu, Er, Ho) в диапазоне составов $0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq y \leq 0,2$. Зависимости параметра решетки (*a*, Å) для твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_y\text{F}_{2+3y}$ для примера приведены на рис. 1. Уравнение для параметра решетки твердого раствора $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_y\text{F}_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,258 \pm 0,003) \cdot x - (0,385 \pm 0,028) \cdot y. \quad (1)$$

где $a_{\text{BaF}_2} = 6,197$ Å параметр решетки чистого BaF₂,

x и *y* – индексы в формуле $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_y\text{F}_{2+3y}$.

Для всех полученных твердых растворов выведены подобные уравнения вида:

$$a = 6,197 - (0,255 \pm 0,003) \cdot x - k \cdot y, \text{ где } k \text{ зависит от ионного радиуса } \text{Ln}^{3+} \text{ (рис. 2).}$$

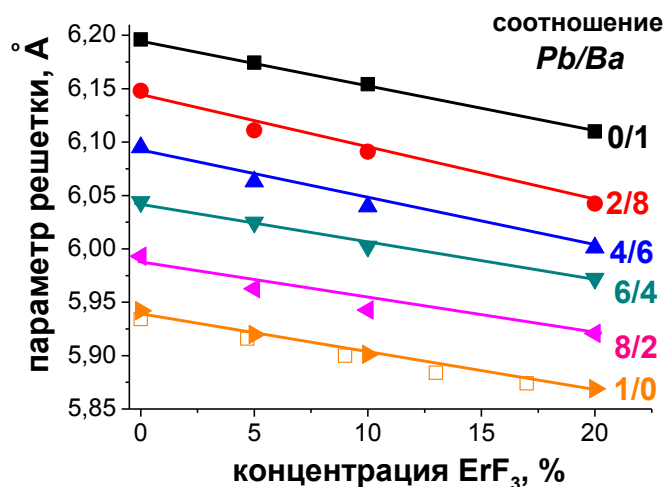


Рис. 1. Параметры решетки твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_y\text{F}_{2+3y}$

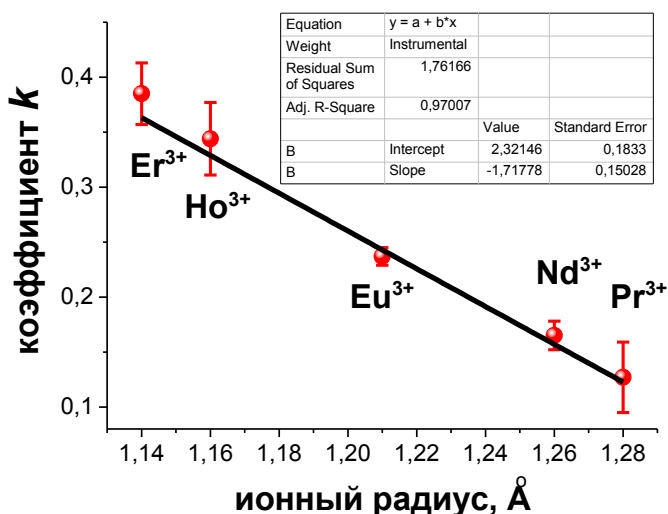


Рис. 2. Зависимость углового коэффициента k от ионного радиуса катиона Ln^{3+}

Показано, что для исследованных твердых растворов параметр решетки (a , Å) зависит от ионного радиуса РЗМ (r , Å) и описываются обобщенным уравнением:

$$a = 6,197 - x \cdot (0,255 \pm 0,003) - y \cdot ((2,3215 \pm 0,1833) - r \cdot (1,7178 \pm 0,1503)) \quad (2)$$

Измерены показатели преломления твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_y\text{F}_{2+3y}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Eu). Установлено, что при увеличении концентраций $\text{Nd}(\text{Eu})\text{F}_3$ показатель преломления возрастает в диапазоне 0-5 мол.% и при дальнейшем росте концентрации вплоть до 20 мол.% его величина стабилизируется и определяется соотношением Pb/Ba в твердом растворе.

Методом соосаждения были синтезированы твердые растворы с фторидом европия. Показано, что увеличение концентрации фторида европия при соосаждении способствует кристаллизации твердых растворов на основе высокотемпературной кубической фазы PbF_2 . Для стабилизации высокотемпературной фазы достаточно около 7 мол.% фторида европия.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства порошковых препаратов твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-NdF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$. Установлены особенности спектров люминесценции, которые зависят от концентрации компонентов.

Пятая глава - получение фторидных кристаллических фаз из свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров и их свойства. Проведены термообработки стекол в различных температурно-временных режимах. Пики кристаллических фаз описываются двумя соединениями: кубическими твердыми растворами $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{F}_2$ и $\alpha\text{-PbF}_2$ (рис. 3). В случае активированных образцов доля кубической фазы возрастает и появляется сдвиг рефлексов. Таким образом, как фторид

бария, так и фториды РЗМ стабилизируют высокотемпературную кубическую фазу на основе PbF_2 . В свинцово-бариевых стеклах получены СКМ с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца и бария. При этом способ введения фтора в шихту стекла заметно влияет на состав образующихся кристаллитов. В области содержания свинца в прекурсоре 18-50 ат.% коэффициент распределения свинца больше 1 (около 1,5). В случаях кристаллизации фторида бария, РЗ-активаторы не входят в кристаллическую фазу. При образовании твердых растворов с содержанием фторида свинца менее 50 ат.% коэффициент распределения РЗ-активаторов составляет 6-10, а в случае твердых растворов с содержанием фторида свинца более 50 ат.% коэффициент распределения РЗ-активаторов может достигать 20.

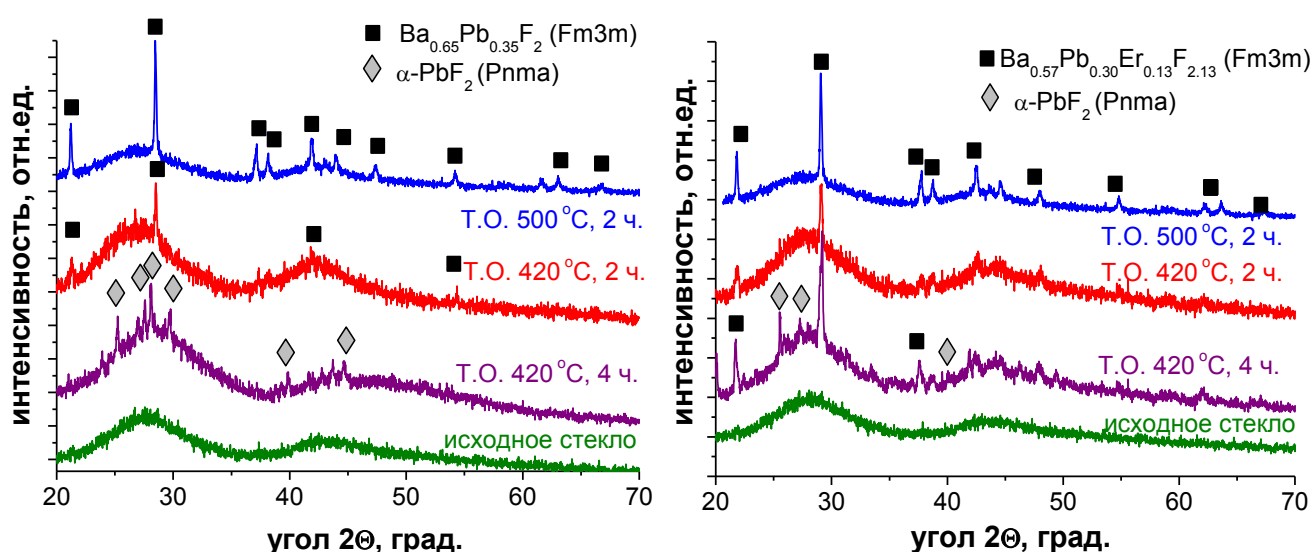


Рис. 3. Сравнение рентгенограмм частично закристаллизованных стекол состава $15\text{PbF}_2\text{--}35\text{BaF}_2\text{--}50\text{B}_2\text{O}_3$, полученных из неактивированных (слева) и активированных 1 мол.% ErF_3 (справа) стекол

Исследованы изменения плотности, микротвердости и показателя преломления полученных прозрачных СКМ, по сравнению с исходными стеклянными прекурсорами. После термообработки плотность полученных СКМ увеличилась, что можно объяснить выпадением кристаллических фаз с большей плотностью ($\alpha\text{-PbF}_2$ – 8,37, $\beta\text{-PbF}_2$ – 8,37 и BaF_2 – 4,89 г/см³). Термообработка приводит к увеличению средней микротвердости (до 25 %) и предела упругости, при этом характер зависимости микротвердости от нагрузки практически не менялся. Показатели преломления при термообработке меняются незначительно. Это связано с тем, что выпадающие кристаллические фазы имеют близкий ($\alpha\text{-PbF}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$ – 1,76; твердые растворы) или немного меньший (BaF_2 – 1,47) показатель преломления (табл. 2). Такое хорошее совпадение показателей преломления благоприятствует получению высокопрозрачных СКМ.

Таблица 2. Изменение свойств стекол после термообработки.

№	Свойства Состав	Плотность, г/см ³ , ±0,05			Микротвердость, кг/мм ² , ±10			Показатель прелом- ления, n_d , ±0,02		
		До ТО	После ТО	Изм., %	До ТО	После ТО	Изм., %	До ТО	После ТО	Изм.,%
1	25 BaF ₂ -25 BaO- 50 B ₂ O ₃	3,45	3,68	+7	511	565	+11	1,59	1,54	-3
2	20 PbO-30 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃	4,05	4,22	+4	425	523	+23	1,66	1,66	0
3	25 PbO-25 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃	4,23	4,39	+4	449	505	+12	1,69	1,68	-1
4	25 PbF ₂ -25 BaO- 50 B ₂ O ₃	4,26	4,31	+1	417	491	+17	1,69	1,68	-1
5	20 PbF ₂ -30 BaO- 50 B ₂ O ₃	4,12	4,46	+8	453	504	+11	1,69	1,69	0
6	10 PbF ₂ -40 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃	3,43	3,53	+3	369	432	+17	1,60	1,63	+2
7	15 PbF ₂ -35 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃	3,59	3,54	-1	355	418	+18	1,63	1,63	0
8	45 PbF ₂ -5 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃	4,53	4,96	+9	309	351	+14	2,07	2,03	-2
9	25 PbF ₂ -25 PbO- 50 B ₂ O ₃	5,41	6,02	+11	343	405	+18	2,29	2,09	-9

На спектре люминесценции Nd³⁺ в СКМ состава 20PbO–30BaF₂–50B₂O₃ наблюдается смещение линии основного перехода (на 2 нм) и небольшое расщепление в области длинноволновой компоненты (рис. 4).

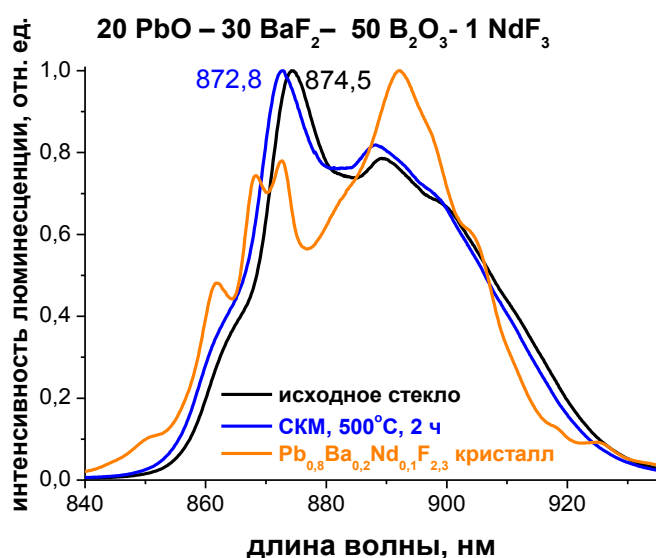


Рис. 4. Спектры люминесценции Nd³⁺ на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в свинцово-бариевом фтороборатном стекле, СКМ и поликристаллах ($\lambda_{\text{возб}}=785$ нм)

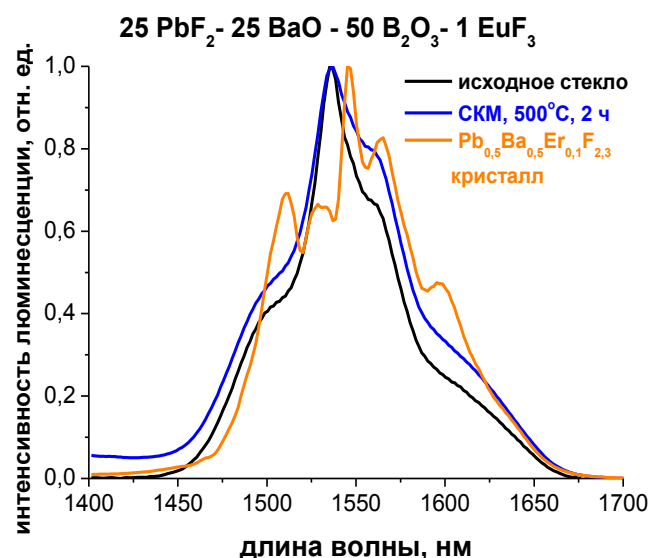


Рис. 5. Спектры люминесценции Er³⁺ на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в свинцово-бариевом фтороборатном стекле, СКМ и поликристаллах ($\lambda_{\text{возб}}=973$ нм)

Небольшие смещения (0,5–1 нм) наблюдаются и для других систем. Смещение максимума основного перехода свидетельствует об изменении окружения иона неодима с оксифторидного на фторидное, что также свидетельствует о вхождении активатора в кристаллиты.

Спектры стоксовой люминесценции Er^{3+} на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в СКМ (рис. 5) представляют собой гладкие неоднородно уширенные контуры. Ширина полосы люминесценции даже возрастает с частичной кристаллизацией в соответствии с расщеплением для поликристаллических фторидов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_y\text{F}_{2+3y}$. Возрастание интенсивности хорошо согласуется с максимумами на спектрах поликристаллических образцов. Такая широкая полоса благоприятна для применения материалов в телекоммуникационных устройствах, например, широкополосных усилителях.

Во всех полученных СКМ (в отличие от исходных стекол) наблюдается антистоксовая люминесценция ионов Er^{3+} разной интенсивности в области 550 и 650 нм (рис. 6), что может быть связано с эффективной ап-конверсией или поглощением из возбужденного состояния в ионах Er^{3+} . Интенсивность люминесценции резко возрастает при росте доли кристаллической фазы. Такая зависимость характерна для механизма ап-конверсии и связана, в первую очередь, с энергетическими изменениями, т.е. с изменением фононного спектра матрицы. Эффективность ап-конверсии связана также с уменьшением расстояния между ионами Er^{3+} по сравнению с исходным стеклом и, соответственно, увеличением ион-ионного взаимодействия. Так как коэффициент распределения Er между кристаллитами и остаточной стеклофазой много больше 1, концентрация Er в кристаллической фазе практически в 10 раз больше, чем в исходном стекле, а расстояние между ионами Er^{3+} , соответственно, значительно меньше. Таким образом, показано, что ионы Er^{3+} эффективно встраиваются во фторидные кристаллиты при частичной кристаллизации стекла.

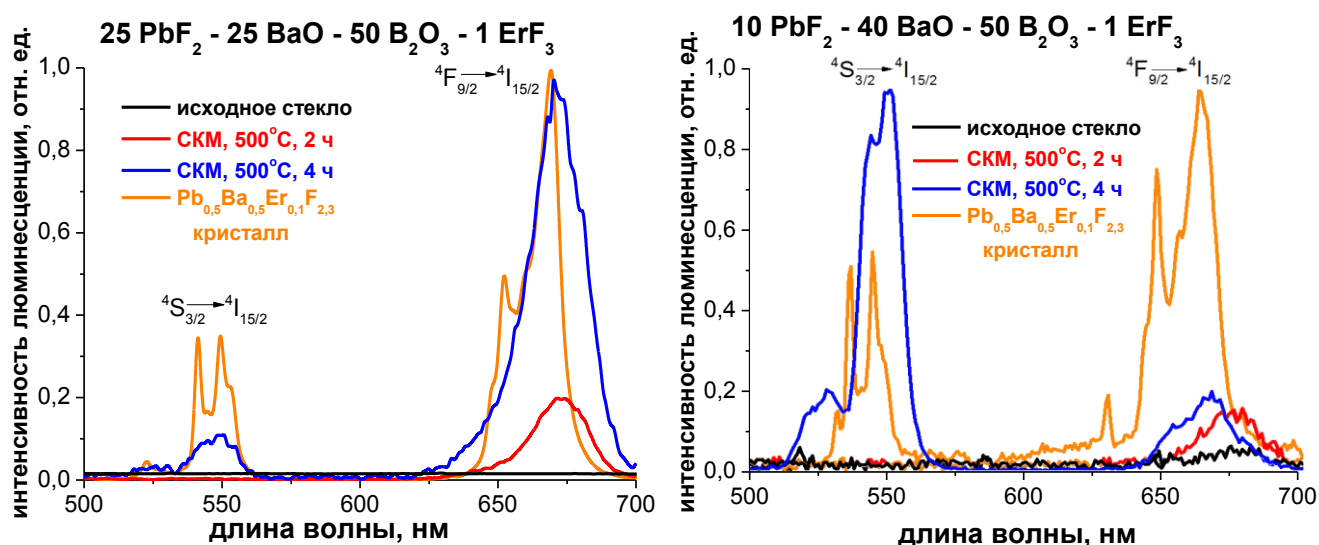


Рис. 6. Спектры антистоксовой люминесценции Er^{3+} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda_{\text{возб}}=973$ нм)

После частичной кристаллизации стекла на спектрах люминесценции СКМ, активированных Eu^{3+} , видно увеличение относительной интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (рис. 7). Эта полоса является наиболее интенсивной для поликристаллических фторидов.

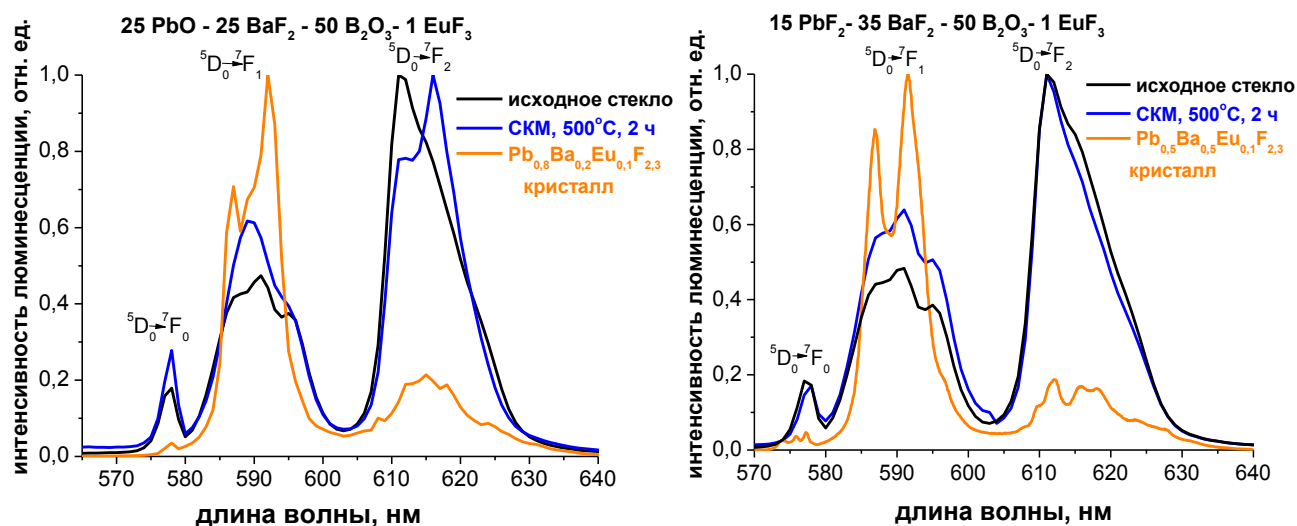


Рис. 7. Спектры люминесценции Eu^{3+} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda_{\text{возб}}=377 \text{ нм}$).

Симметрия локального кристаллического поля ионов Eu^{3+} определяется отношением переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Электронный дипольный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ является сверхчувствительным, а магнитодипольный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ нечувствителен к кристаллическому полю. В случае центра симметрии (инверсии) переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (~580 нм) более интенсивный, тогда как в нецентросимметричных материалах наиболее интенсивный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~612 нм). Eu -центры в $\beta\text{-PbF}_2$ обладают симметрией, близкой к центросимметричной (нарушают симметрию только частицы, образующие кластеры). Доля центросимметричных центров увеличивается в СКМ по сравнению с исходным стеклом (табл. 3).

Таблица 3. Отношение интенсивностей ED и MD переходов в ионе Eu^{3+} в разных материалах

Материал (номинальный состав)	$I_{\text{ED}}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I_{\text{MD}}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$
25 PbO - 25 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 EuF ₃	
Исходное стекло	2,08
СКМ, Т.О. 500°C, 2 ч.	1,59
поликристалл Pb _{0,8} Ba _{0,2} Eu _{0,1} F _{2,3}	0,18
15 PbF ₂ - 35 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 EuF ₃	
Исходное стекло	2,13
СКМ, Т.О. 500°C, 2 ч.	1,61
поликристалл Pb _{0,5} Ba _{0,5} Eu _{0,1} F _{2,3}	0,21

Таким образом, исследование спектров люминесценции РЗИ (Nd^{3+} , Er^{3+} и Eu^{3+}) показало, что эти ионы эффективно встраиваются в кубические кристаллические фазы твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{R}_y\text{F}_{2+3y}$.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой ($Fm\bar{3}m$) в системах $x\text{PbF}_2 - (1-x)\text{BaF}_2 - y\text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}$) в диапазоне составов $0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq y \leq 0,2$. Показано, что для исследованных твердых растворов параметр решетки (a , Å) зависит от ионного радиуса РЗМ (r , Å) и описываются обобщенным уравнением:

$$a = 6,197 - x \cdot (0,255 \pm 0,003) - y \cdot (2,3215 \pm 0,1833) - r \cdot (1,7178 \pm 0,1503)$$

2. Установлено, что в системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-NdF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$ при увеличении концентраций $\text{Nd}(\text{Eu})\text{F}_3$ показатель преломления возрастает в диапазоне 0-5 мол.% и при дальнейшем росте концентрации вплоть до 20 мол.% его величина стабилизируется и определяется соотношением Pb/Ba в твердом растворе.
3. В системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-NdF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$ экспериментально установлены особенности спектров люминесценции в диапазоне концентраций LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$) от 1 до 20 мол.%:

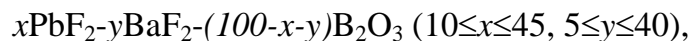
Nd на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (845-925 нм) $\lambda_{\text{в036}} = 785$ нм

Er на переходах ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1450 – 1700 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} + {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$,
 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (500 – 900 нм) $\lambda_{\text{в036}} = 975$ нм,

Eu на переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, j от 0 до 5 (550-725 нм) $\lambda_{\text{в036}} = 377$ нм.

Показано, что окружение РЗМ в исследованных твердых растворах близко к centrosymmetric.

4. Получены стекла в системах:



легированные 1 мол.% NdF_3 , EuF_3 или ErF_3 . Показано, что увеличение концентрации свинца приводит к линейному росту плотности, линейному снижению микротвердости и нелинейному росту показателя преломления характерному при переходе от малосвинцовых к многосвинцовым стеклам.

5. Выполнена оценка эффективного коэффициента распределения ионов РЗМ между стеклофазой и кубической фазой твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_y\text{F}_{2+3y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$) при контролируемой кристаллизации стеклянных прекурсоров. Показано, что увеличение концентрации свинца в кубическом твердом растворе в диапазоне от 0,1 до 0,8 приводит к росту эффективного коэффициента распределения РЗМ от 0,5 до 20, в то время как растворение LnF_3 в орторомбической фазе фторида свинца практически не происходит.
6. Экспериментально показано, что равновесие гетерофазной реакции кристаллизации как водных растворов, так и фтороборатных стеклянных систем при введении фторидов лантаноидов смещается в сторону образования кубических твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_y\text{F}_{2+3y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$), что подтверждается данным люминесцентного анализа о повышении симметрии окружения центров люминесценции (Ln^{3+}) при образовании кубической фазы по сравнению со стеклянными прекурсорами.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Petrova O.B., **Sevostjanova T.S.**, Anurova M.O., Khomyakov A.V. Transparent glass-ceramics doped with Nd^{3+} or Er^{3+} based on lead-barium fluoroborate // IEEE Proceedings 2014 International Conference Laser Optics. St. Petersburg. Russia. 30 June – 4 July. 2014. P. R6-p06 (*Web of Science, Scopus*).
2. Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Анурова М.О., Хомяков А.В. Свинцово-бариевые фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные ионами Nd^{3+} или Er^{3+} // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 272–279 (*Web of Science, Scopus*).
3. **Sevostjanova T.S.**, Zhukova E.V., Khomyakov A.V., Petrova O.B. Eu^{3+} -doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics // IEEE Xplore Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg. Russia. 27 June – 1 July 2016. P. R9-17 (*Web of Science, Scopus*).
4. **Севостьянова Т.С.**, Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{--EuF}_3$ и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734-744 (*Web of Science, Scopus*).
5. Petrova O., **Sevostjanova T.**, Khomyakov A., Avetissov I. Luminescent Glass-Ceramics Based on Nanoparticles of $\text{Ba}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ and $\text{Pb}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions into Fluoroborate // Phys. Status Solidi A. 2018. P. 1700446 (1 of 6) (*Web of Science, Scopus*).
6. Petrova O.B., **Sevostjanova T.S.**, Lis D.A., Khomyakov A.V. Lead-barium fluoroborate glasses and transparent glass-ceramics doped with Nd^{3+} or Er^{3+} // Book of abstracts 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'13). Budva. Montenegro. 16–20 September 2013. P. 157.

7. Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Анурова М.О., Хомяков А.В. Активированные ионами Nd^{3+} или Er^{3+} свинцово-бариевые фтороборатные стеклокристаллические материалы // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XX всероссийской конференции. Краснодар. 14-19 сентября 2014. С. 54-58.
8. Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Анурова М.О., Хомяков А.В. Свинцово-бариевые фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные неодимом и эрбием // Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 13-й Международной научной конференции-школы. Саранск. 7-10 октября 2014. С. 89.
9. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В. Фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные редкоземельными элементами // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2015.
10. Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Хомяков А.В. Спектрально-люминесцентные свойства свинцовых оксифторидных стекол, активированных редкоземельными элементами, и стеклокристаллических материалов на их основе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXI всероссийской конференции. Краснодар. 13-19 сентября 2015. С. 90-95.
11. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Влияние концентрации редкоземельных активаторов на спектрально-люминесцентные свойства свинцовых оксифторидных стекол и стеклокристаллических материалов // Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 14-й Международной научной конференции-школы. Саранск. 29 сентября - 2 октября 2015. С. 114, 136.
12. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Петрова О.Б., Хомяков А.В. Влияние концентрации Er и термообработки на эффективность ап-конверсии в свинцовых оксифторидных системах // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2015. Т. XXIX. № 3(162). С. 64-67.
13. **Севостьянова Т.С.**, Горохова Е.О., Петрова О.Б., Хомяков А.В. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2015. Т. XXIX № 3(162). С. 68-70.
14. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Горохова Е.О., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства оксифторидных нанокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва. 26-27 ноября 2015. С. 180-181.
15. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Сиротина В.А., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Активированные редкоземельными элементами оксифторидные боратные и боросиликатные стекла // Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 15-й Международной научной конференции-школы. Саранск. 11-14 октября 2016. С. 111, 139.

16. Жукова Е.В., Сиротина В.А., **Севостьянова Т.С.**, Петрова О.Б. Свинцовые оксифторидные боросиликатные стекла, активированных редкоземельными элементами // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2016. Т. XXX. № 3 (172). С.108-110.
17. Petrova O.B., **Sevostjanova T.S.**, Khomyakov A.V., Avetissov I.Ch. Luminescent glass-ceramics based on nanoparticles of $Ba(x)RE(1-x)F(2+x)$ and $Pb(x)RE(1-x)F(2+x)$ solid solutions into fluoroborate // E-MRS 2017 Spring Meeting. Strasbourg. France. 22-26 May 2017. P. R.P1.4.
18. Anurova M., **Sevostjanova T.**, Khomyakov A., Petrova O. Fluoroborate glasses and glass-ceramic doped Eu^{3+} // The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts. St Anne's College. Oxford. 24-28 July 2017. P. 115-116.
19. Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Хомяков А.В. Влияние оксида алюминия на механические и люминесцентные свойства свинцовых фтороборатных стекол и стеклокристаллических материалов, активированных РЗЭ // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXIII международной конференции. Краснодар. 17-21 сентября 2017. С. 61-65.
20. Маякова М.Н., Петрова О.Б., **Севостьянова Т.С.**, Хомяков А.В., Воронов В.В. Синтез и исследование люминесцентных характеристик твердых растворов в системе PbF_2 - EuF_3 // Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Материалы XXIII международной конференции. Краснодар. 17-21 сентября 2017. С. 230-233.
21. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Влияние добавок оксида алюминия на стеклование, кристаллизацию и свойства свинцовых фтороборатных стекол, активированных Nd^{3+} , Eu^{3+} и Er^{3+} // Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 16-й Международной научной конференции-школы. Саранск. 19-24 сентября 2017. С. 100.
22. **Севостьянова Т.С.**, Жукова Е.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Петрова О.Б. О предельной растворимости оксида алюминия в стеклофазе $80 PbF_2 - 20 B_2O_3$ // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2017. Т. XXXI. № 6 (187). С. 105-107.
23. Petrova O.B., **Sevostjanova T.S.**, Khomyakov A.V., Mayakova M.N., Voronov V.V. $PbF_2:Eu^{3+}$ nanopowders and transparent fluoroborate glass-ceramics // ABSTRACT BOOK 13th Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. Fryazino. Russia. 4-8 December 2017. P. 32.

Заказ № _____ Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева