

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Севостьянова Татьяна Сергеевна

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

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Петрова Ольга Борисовна

Москва - 2017 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Общие сведения о стекле и стеклокристаллических материалах	12
1.2. Способы получения СКМ.....	15
1.2.1. Применение СКМ в фотонике.....	17
1.3. Боратные стёкла.....	19
1.4. Оксофторидные стёкла	23
1.5. Кристаллизация PbF_2 и способы стабилизации кубической фазы.....	29
1.6. Сравнение свинцовой и бариевой фтороборатных систем.....	36
1.6.1. Фазовые диаграммы оксидных систем.....	36
1.6.2. Сравнение свойств стекол.....	37
1.7. Фториды бария и свинца и возможность получения твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2	38
1.7.1. Общие сведения о твердых растворах MF_2 - RF_3	38
1.7.2. Фторид свинца и твердые растворы на его основе	41
1.7.3. Фторид бария и твердые растворы на его основе	50
1.7.4. Сравнение свойств PbF_2 и BaF_2	53
1.7.5. Система фторид свинца – фторид бария	55
1.8. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов	56
1.8.1. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Nd^{3+}	56
1.8.2. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Er^{3+}	59
1.8.3. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Eu^{3+}	63
1.9. Выводы из обзора литературы.....	65
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	68
2.1. Характеристика реактивов и материалов	68
2.2. Оборудование	69
2.2.1. Печь для варки стекол и синтеза твердых растворов	69

2.2.2. Прецизионная печь для отжига и термообработки стекол	69
2.2.3. Вспомогательное оборудование.....	70
2.3. Методики синтеза образцов.....	70
2.3.1. Методика синтеза стеклянных прекурсоров.....	70
2.3.2. Методика термообработки стеклянных прекурсоров для получения фторидных кристаллических фаз.....	72
2.3.3. Методика синтеза твердых растворов фторидов твердофазным методом.....	72
2.3.4. Методика синтеза твердых растворов фторидов методом соосаждения.....	73
2.4. Методы исследования.....	74
2.4.1. Рентгенофазовый анализ.....	74
2.4.2. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ	74
2.4.3. Дилатометрический анализ.....	75
2.4.4. Элементный анализ	75
2.4.5. Измерение микротвердости.....	75
2.4.6. Измерение показателя преломления и дисперсии.....	76
2.4.7. Измерение плотности.....	78
2.4.8. Спектры поглощения.....	78
2.4.9. Спектрально-люминесцентный анализ	78
3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВИНЦОВО-БАРИЕВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПРЕКУРСОРОВ.....	80
3.1. Получение стеклянных прекурсоров и область стеклования в системах $PbF_2-BaF_2-B_2O_3$, $PbF_2-BaO-B_2O_3$ и $PbO-BaF_2-B_2O_3$	80
3.2. Определение характеристических температур	86
3.3. Анализ реального состава стеклянных прекурсоров	88
3.4. Свойства стеклянных прекурсоров	93
3.4.1. Плотность стекол.....	93
3.4.2. Микротвердость стекол.....	94
3.4.3. Показатели преломления и дисперсия	97
3.4.4. Спектры поглощения стекол	99
3.4.5. Люминесценции стекол.....	103
3.5. Заключение по главе 3	106

4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	108
4.1. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$	108
4.2. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	110
4.2.1. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-NdF}_3$	111
4.2.2. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$	114
4.2.3. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-PrF}_3$	117
4.2.4. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$	119
4.2.5. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-HoF}_3$	121
4.2.6. Обобщение данных о параметрах структуры твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	123
4.3. Синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ методом соосаждения	124
4.4. Показатели преломления твердых растворов	126
4.5. Спектры люминесценции твердых растворов	128
4.5.1. Спектры люминесценции твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-NdF}_3$	128
4.5.2. Спектры люминесценции твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$	129
4.5.3. Спектры люминесценции твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$	131
4.6. Заключение по главе 4	134
5. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ИЗ СВИНЦОВО-БАРИЕВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПРЕКУРСОРОВ И ИХ СВОЙСТВА.....	135
5.1. Получение стеклокристаллических материалов.....	135
5.1.1. Выбор режимов термообработок	135
5.1.2. Кристаллические фазы, выделяющиеся при	

кристаллизации прекурсоров.....	138
5.2. Исследование свойств СКМ.....	145
5.2.1. Изменение механических и оптических свойств при частичной кристаллизации	145
5.2.2. Спектры поглощения.....	147
5.2.3. Спектры люминесценции в СКМ.....	148
5.3. Заключение по главе 5	153
ИТОГИ РАБОТЫ	154
Список использованных источников	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Большой интерес представляет получение оксифторидных стекол и стеклокристаллических материалов, сочетающих свойства оксидных и фторидных систем. При получении стеклокристаллических материалов, в которых кристаллическая фаза распределена в стеклянной матрице, важно, чтобы при управляемой кристаллизации стекла выделялась нужная фаза, а при получении легированной стеклокерамики еще и чтобы легирующая примесь распределялась в основном в кристаллической фазе материала.

Стеклокристаллические материалы (СКМ) на основе стекол свинцовой и бариевой оксифторидных систем, легированные РЗЭ, исследовались в течение ряда лет [1-8]. 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 [6]. В свинцовой системе стекла получают при меньших температурах, в более широком диапазоне концентраций, зато могут кристаллизоваться две фторидные фазы – кубическая $\beta-PbF_2$ и орторомбическая $\alpha-PbF_2$ ($\alpha-PbF_2$ является паразитной фазой, увеличивая оптические потери в материале). Однако вхождение активаторов в кубическую фазу очень эффективно [4-6].

Известно, что кубические фториды бария и свинца изоструктурны и образуют ряд твердых растворов [9]. 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 в 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.

В связи с этим в данной работе была поставлена *цель* - 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 $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$.

Объекты и методики исследований

Объектами исследования были стеклянные прекурсоры 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 активированные РЗИ – неодимом, европием, эрбием, порошки кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$, стеклокристаллические материалы,

содержащие твердые растворы $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$, полученные из стеклянных прекурсоров. Эти материалы были исследованы современными методами дифференциально-термического анализа (MOM-1500), рентгенофазового анализа (D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.)), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгенофлуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp.) и спектрофлуориметрии (QE65000 (Ocean Optics), NIR Quest, Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon).

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 растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Eu, Er, Ho}$) в области составов до 20 мол.% LnF_3 . Получены уравнения параметров решетки для тройных твердых растворов.

3. Полученные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов.

Достоверность результатов

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, рентгено-флюоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ, спектрально-абсорбционный анализ, спектрально-люминесцентный анализ. Научные положения и выводы сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад

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 результатов

По материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы. Из них – 4 статьи из перечня рекомендованного ВАК.

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.;
- Одиннадцатом 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.;
- Двенадцатом 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;

- Тринадцатом 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.

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.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Севостьяновой Татьяны Сергеевны по теме «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизующихся из фтороборатных систем» 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).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие сведения о стекле и стеклокристаллических материалах

Стекло – неорганическое изотропное вещество, аморфное по структуре, агрегатно относящееся к разряду – твёрдое тело. В стеклообразном состоянии могут находиться вещества самого разного химического типа, с самыми разными видами химических связей – ковалентных, ионных, металлических – и разнообразными физико-химическими свойствами. Независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, стекло обладает физико-механическими свойствами твёрдого тела, сохраняя способность обратимого перехода из жидкого состояния в стеклообразное.

Стекла, применяемые человечеством на протяжении большей части своей истории, были силикатными. Однако, оксид кремния не всегда необходим в составе стекла, поскольку можно получить практически неограниченное число неорганических стекол, которые не содержат кремнезем. Традиционно стекло получают охлаждением расплава со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации. Благодаря этому стёкла обычно длительное время сохраняют аморфное состояние. Неорганические расплавы, способные образовать стеклофазу, переходят в стеклообразное состояние при температурах ниже температуры стеклования T_g . Кроме того, стекла можно получить осаждением паров, посредством золь-гель процессов в растворах и при облучении кристаллических веществ нейтронами [10].

Все известные стекла характеризуются двумя основными свойствами. Во-первых, стекла не обладают упорядоченным расположением атомов. Во-вторых, любое стекло характеризуется температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние. Таким образом, стекло можно определить как «аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной периодической атомной структурой и характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние». Любое вещество (неорганическое, органическое или металлическое, полученное любым способом), характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом [10].

Полимерность стёкол в стеклообразном состоянии придаёт им индивидуальные качества, определяющие, в зависимости от характера этих структурных образований, степень прозрачности и другие свойства стёкол. Присутствие в составе стекла соединений того или иного химического элемента, оксида металла, может влиять его окраску, степень электропроводности и другие физические и химические свойства. Так добавка соединений свинца увеличивает показатель преломления стекла и дисперсию света в нём, а также увеличивает пластические свойства стекла и, соответственно, возможности по его обработке [3].

Ситалл (стеклокристаллический материал, СКМ) - это искусственный неорганический материал микрокристаллического (или нанокристаллического) строения, который получен методом кристаллизации из стекла соответствующего состава и обладающий лучшими, с точки зрения использования, физико-химическими свойствами по сравнению с исходным стеклом [11].

Перспективным направлением является создание на основе прозрачных стеклокристаллических материалов лазерных элементов, которые в настоящее время в основном получают на основе монокристаллов или прозрачной керамики, процесс синтеза которых требует высоких температур, трудоемок, сложен и сопровождается малым выходом конечного продукта. Интерес к ситаллам объясняется и тем, что они обладают крайне благоприятным комплексом механических, термических, химических и электрофизических свойств [11]. Достоинством стёкол и СКМ как лазерных материалов, кроме высокой концентрации активных частиц, является возможность изготовления активных элементов больших размеров, практически любой формы с очень высокой оптической однородностью. Стежокристаллические материалы могут сочетать достоинства монокристаллов (высокие сечения переходов, узкие линии спектров) и стёкол (технологичность, однородность) [12]. Распространенным способом создания нано- и микрокристаллических фаз в матрице стекла является контролируемая кристаллизация исходного стекла, полученного по обычной стекольной технологии.

В зависимости от кристаллуемых фаз получаемые ситаллы делятся на однофазные и многофазные (несколько фаз). Стёкла представляют собой однофазные вещества, СКМ являются же гетерофазными материалами

(кристаллическая и стекло фазы). СКМ обладают высокой механической прочностью, особенно на сжатие, твердостью, жаропрочностью, термической стойкостью, химической устойчивостью и другими ценными свойствами, они имеют большинство положительных свойств, которые есть у стекла, в том числе и технологичность. Существуют ситаллы со специальными свойствами: прозрачные, магнитные, полупроводниковые, радиопрозрачные и другие. Твёрдость большинства ситаллов 6,5—7 единиц по Моосу, предел прочности на изгиб до 250 МПа, термостойкость до 1000 °С.

Подбором состава стекла, содержащего в большинстве случаев добавки, ускоряющие объёмную кристаллизацию (катализаторы, нуклеаторы), можно рассчитать соответствующие кристаллические и аморфную фазы. Кристаллы заранее рассчитанных фаз возникают и растут равномерно по всему объёму в результате термической обработки. Технология производства изделий из ситаллов мало отличается от производства изделий из стекла.

Ситаллы отличаются мелкодисперсной кристаллической структурой с величиной кристаллитов до 2000 нм (для прозрачных СКМ характерны размеры кристаллитов до 150 нм), равномерно распределенных в стеклообразной матрице. Доля кристаллических фаз в ситаллах может быть порядка 20-95% (по объёму).

В зависимости от состава стекла, типа нуклеатора и режима термической обработки, получают ситаллы с различными кристаллическими фазами и соответственно с различными заданными свойствами. Ситаллы применяются для изготовления деталей, требующих прочности и термостойкости (корпуса приборов, шкалы, образцовые меры, подложки микросхем и др.), для изготовления трубопроводов, химических реакторов, деталей насосов, фильер для формования синтетических волокон, в качестве футеровки электролизных ванн и материала для инфракрасной оптики, в электротехнической и электронной промышленности, являются перспективными строительными и конструкционными материалами (обтекатели ракет и сверхзвуковых управляемых снарядов, химически стойкая аппаратура, мостостроительные конструкции и др.), сейчас активно развивается направление прозрачных СКМ для оптики и фотоники [11].

В последнее время большое внимание уделяется стеклам и стеклокристаллическим материалам, содержащим фториды, в частности фторида свинца PbF_2 . Фторидные материалы, в особенности фториды редкоземельных элементов, перспективны с точки зрения своих спектрально-люминесцентных свойств; эти свойства фторидных материалов существенно отличаются от свойств оксидных материалов и поэтому позволяют существенно расширить возможности оптических и лазерных приборов. Получение СКМ в оксифторидных системах также позволяет использовать спектрально-оптические преимущества фторидов и технологические достоинства оксидных материалов [13].

1.2. Способы получения СКМ

Основным методом получения прозрачных СКМ является термообработка исходных стекол при температуре выше температуры стеклования T_g . Отличительной особенностью кристаллизации стекла является ее осуществление не из расплава, а из твердого или пластичного состояния стекла.

Как известно, стекло, будучи переохлажденной жидкостью, находится в термодинамически метастабильном состоянии и, при определенных температурных условиях, может переходить в стабильное кристаллическое состояние. Процесс кристаллизации протекает в две стадии: зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов. В случае, когда отсутствуют зародыши, внесенные извне, образование центров кристаллизации происходит гомогенно, в результате флуктуаций. При достижении размера выше критического, зародыши становятся устойчивыми и приобретают возможность самопроизвольного роста. Описать этот процесс можно с помощью теории процессов кристаллизации расплавов, в которых различают две связанные между собой величины – скорость образования зародышей новой фазы (число центров кристаллизации ЧЦК, образовавшихся в единицу времени) и скорость роста зародышей (линейная скорость кристаллизации, ЛСК) (рис. 1.1) [14].

Взаимное расположение кривых ЧЦК и ЛСК может быть и другим, однако для большинства стеклующихся составов их взаимное расположение близко к приведенному на рис. 1.1. При проведении процесса кристаллизации в области, где кривая ЛСК выше кривой ЧЦК, получается

небольшое число крупных кристаллитов. А при проведении процесса в области, где скорость образования зародышей больше скорости их роста (кривая ЧЦК выше ЛСК), образуется большое число маленьких кристаллитов.

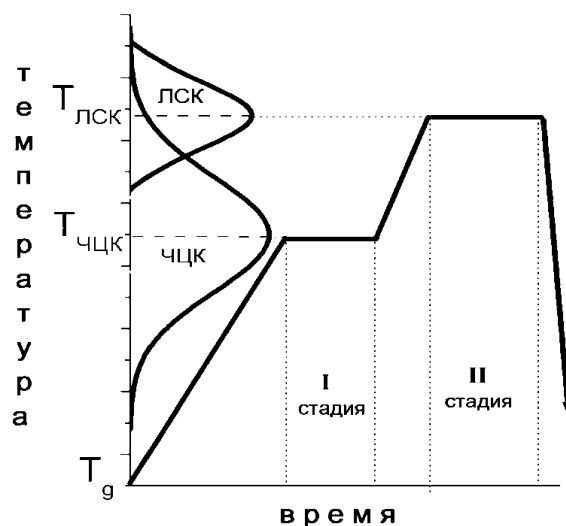


Рис. 1.1. Совмещенная схема характерных температур и режима термообработки стекла.

Для получения технических ситаллов часто применяют двухступенчатый режим термообработки. На первой стадии происходит образование зародышей кристаллов, которые на второй стадии - стадии роста кристаллов, разрастаются до кристаллов требуемого размера (рис.1.1) [15]. На практике температуры и продолжительности стадий, а также скорости нагрева и охлаждения определяют экспериментально [11]. Однако часто используется и одностадийная обработка, особенно в случаях, когда необходимо получить очень мелкие (нано-размерные) кристаллиты, либо в случаях, когда при изменении температуры выпадает другая (не нужная) кристаллическая фаза, что бывает в стеклах сложных составов [1, 16-19].

Часто применяется гетерогенное зародышеобразование, которое может возникать по двум механизмам:

- через введение нуклеаторов (веществ, способствующих кристаллизации);
- через процесс микроликвации (расслоения гомогенной жидкости с образованием эмульсии, состоящей из несмешивающихся друг с другом жидкостей) [11].

Реализация процесса гетерогенной кристаллизации при получении стеклокерамики достигается введением в стекло добавок специальных

веществ, условно называемых нуклеаторами или каталитическими добавками, которые способствуют образованию центров кристаллизации и созданию необходимой структуры материалов. С помощью нуклеаторов можно регулировать не только число, распределение и размеры кристаллов, но также их состав. Термин «катализаторы» по отношению к ситаллам был введен в конце 1950-х годов [15] и продолжает, несмотря на его условность, применяться наряду с другими терминами (нуклеаторы, инициаторы, стимуляторы, зародышеобразователи и др.).

1.2.1. Применение СКМ в фотонике

В связи с интенсивным развитием волоконно-оптических телекоммуникационных сетей, в которых носителем информации является свет (фотоны), все больше возрастает потребность в специальных функциональных материалах, используемых в базовых элементах и устройствах этих сетей в качестве оптической среды, выполняющей функции передачи, модуляции, фокусировки, разветвления, усиления или генерации несущих информацию световых сигналов. В настоящее время такие материалы принято называть материалами для фотоники или просто – фотонными материалами.

В прозрачных стеклокристаллических материалах, в отличие от других компактных наноматериалов, велико содержание аморфной стеклообразной фазы (объем может быть до 80%) [15]. Свойства СКМ зависят не только от физико-химических свойств кристаллической фазы и стеклофазы, но также от характера пограничного слоя между ними, размеров кристаллов. Поскольку в большинстве СКМ ориентация кристаллов неупорядоченная, то их свойства не зависят от ориентации изделия. Существуют СКМ с упорядоченной ориентацией кристаллитов, такие материалы получают при термообработке в электрических или магнитных полях, под давлением, или с помощью других дополнительных воздействий на исходное стекло.

Оптические свойства наиболее важны для прозрачных ситаллов, которые при необходимых физико-химических показателях должны обладать высокой прозрачностью в рабочей (чаще всего в видимой и ИК) области спектра. На пропускание, прежде всего, влияет размер

кристаллитов. В первом приближении если кристаллиты меньше длины волны видимого света ($\lambda < 0,4$ мкм.), то СКМ прозрачен. Другим фактором является разность показателей преломления стекловидной и кристаллической фаз. Пока эта разность мала или равна нулю, материал пропускает свет, даже если размер кристаллов превышает длину волны света. Третьим фактором является структура кристаллической фазы – наибольшую прозрачность обеспечивают кристаллические фазы кубической сингонии. В одноосных, а тем более двуосных кристаллитах возникает двупреломление, и пропускание материала резко снижается. Получены СКМ [16] с уровнем оптических потерь менее 1 дБ/м в районе 1300 нм.

Согласно формуле Релея-Дебая, величина потерь пропорциональна четвертой степени среднего расстояния между рассеивающими частицами, а также квадрату разницы между показателями преломления рассеивающих частиц и среды, в которой они распределены, а также обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света.

Прочность и твердость ситаллов значительно выше, чем стекла и керамики. Причиной высокой прочности ситаллов является полное отсутствие пор, высокая абразивная устойчивость, более высокое сопротивление развитию трещин [1, 20-22]. В [23] отмечается изменение энергетических характеристик материала при образовании субмикронной кристаллической фазы. СКМ так же как и стекла имеют ряд характеристических температур (стеклования, кристаллизации), появляющихся пиками на кривой ДТА. Положение и величины этих пиков зависят от степени закристаллизованности стекла и размера выделившихся в стеклянной матрице кристаллитов.

Со степенью закристаллизованности падают теплоемкость и теплопроводность. Это является существенным принципиальным недостатком СКМ, как лазерных материалов, тем более что может приводить к локальным перегревам материала на границах кристаллитов и разрастанию их при эксплуатации. При создании лазерных сред на основе СКМ необходимо тщательно подходить к вопросам отвода тепла.

Химическая стойкость по мере кристаллизации, как правило, возрастает [24].

С учетом всех вышеизложенных достоинств и особенностей свойств СКМ является перспективным материалом для использования их в фотонике.

Для получения оптических усилителей, апконверсных волокон и твердотельных лазеров оптимальны материалы, для которых характерен низкочастотный фонный спектр и низкое содержание групп –ОН, так как это позволяет уменьшить потери возбуждения за счет процесса мультифононного тушения. Долгое время считалось, что только фторсодержащие материалы (фторидные стекла и кристаллы) оптимальны для решения указанной проблемы. Однако со времени синтеза в 1993 г. нового вида СКМ – оксифторидных силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами [25] - открылись новые возможности - создание оксифторидной стеклокерамики. Поиск новых СКМ стал приоритетным направлением [16, 25-28]. Подобные композиционные материалы сочетают в себе оптические параметры низкофонных фторидных кристаллов и высокие механические и химические характеристики стекол.

1.3. Боратные стекла

Строение. Оксид бора B_2O_3 ($M=69.64$) принадлежит к группе стеклообразователей и имеет самое широкое применение в оптическом стекловарении и в других технологических приложениях.

В структуре стеклообразного B_2O_3 бор имеет тригональную координацию по кислороду и образует планарные треугольники BO_3 . Соединенные через атомы кислорода в трехмерную сеть – шестичленное бороксольное кольцо [19, 29-30]. Атом бора находится в центре треугольника, атомы кислорода располагаются в вершинах (рис. 1.2).

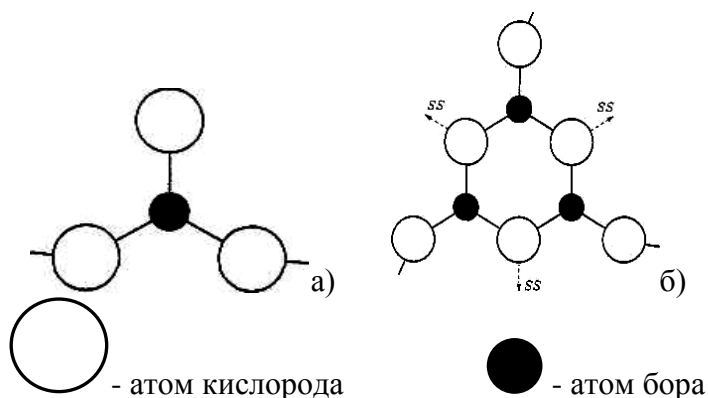


Рис. 1.2. Структурные элементы боратных стекол: а) треугольник BO_3 ; б) бороксольное кольцо B_2O_3 [31].

Среднее расстояние между В-О составляет 1,37 Å, а угол между О-В-О составляет $120\pm 3^\circ$. В то время как угол между В-О-В показал широкое распределение вокруг 157° [32]. Результаты исследования стекол структурно – чувствительными методами (ЯМР, ЭПР, инфракрасная и КР спектроскопия) показывают существование в стеклах схожих структурных группировок, но немного искаженных по отношению к структурным группировкам в соответствующих кристаллах [29].

Считается, что стеклообразный борный ангидрид образован из борксольных колец, состоящих из трех борокислородных треугольников BO_3 . В щелочноборатных стеклах в зависимости от соотношения $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, кроме борксольных колец, предполагается образование диборатных, триборатных, пентаборатных группировок, в которых атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода (рис.1.3) [30].

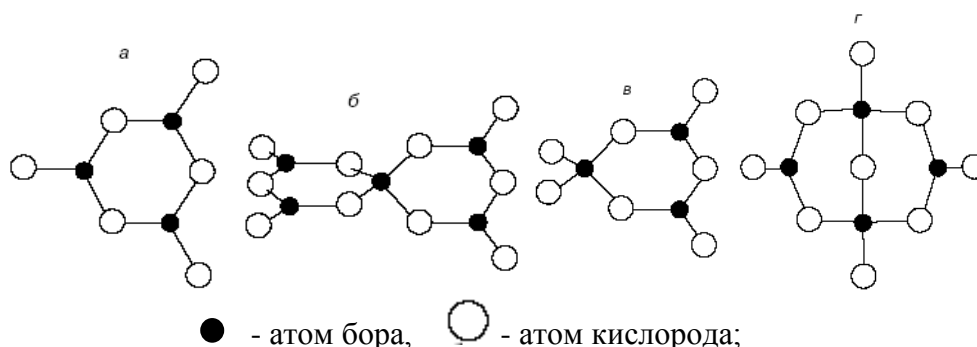


Рис. 1.3. Структуры боратных группировок, образующихся в боратных стеклах.
а – борксольное кольцо; б, в, г – пентаборатная, триборатная и диборатная группировки, соответственно.

Бор в силу sp^2 -гибридизации имеет три валентных электрона, так что при соединении его с кислородом образуется B_2O_3 , состоящий из плоских треугольников BO_3 , объединенных в плоские борксольные кольца B_3O_6 . Т.е. валентные химические связи в таком стекле имеют двухмерный характер. Такие двухмерные системы связаны между собой более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Таким образом, в однокомпонентном стекле B_2O_3 реализуется графитоподобная структура: сильные химические связи внутри плоскостей и слабые связи между плоскостями или слоями. При введении в B_2O_3 оксидов щелочных металлов, благодаря тому, что ион кислорода, вносимый оксидами металлов, может играть роль донора, бор, который имеет свободную p -орбиталь, создает дополнительную донорно-акцепторную связь с кислородом. При этом в стекле ввиду sp^3 -

гибридизации образуются пространственные (трехмерные) BO_4 -тетраэдры. В результате этого образуется смешанная структура, в которой плоские BO_3 -треугольники чередуются с трехмерными BO_4 -тетраэдрами. Этим обеспечивается частичная химическая сшивка плоскостей, что увеличивает общую связанность структуры, а это приводит к росту прочности, твердости и модуля упругости. Доказано, что введение щелочных оксидов приводит к небольшому увеличению расстояния между В-О. Это связано с образованием тетраэдров BO_4 . В тетраэдрах BO_4 расстояние между В-О составляет $1,48 \text{ \AA}$, а угол между О-В-О составляет $109,47 \pm 4^\circ$ [33].

Свойства боратных стекол зависят от катиона модификатора, но весьма сильно разнятся со свойствами чистого стеклообразного B_2O_3 .

Температуры плавления и стеклования (влияние примеси воды)

Сам оксид чрезвычайно гигроскопичен и очень трудно кристаллизуем. Получается в виде стеклующейся жидкости обезвоживанием борной кислоты H_3BO_3 в вакууме выше 500°C .

Кристаллизация в виде безводных кристаллов B_2O_3 происходит только при повышенном давлении; $T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2250^\circ\text{C}$. Плотность стекла ($d_{20} = 1.78 \div 1.83$) с ростом содержания воды резко снижается. $T_g \sim 270^\circ\text{C}$ (540 К); с ростом содержания воды T_g также резко уменьшается.

Вода удаляется из расплава барботированием осушенного азота или инертного газа. Через 3 часа при 1200°C в расплаве остается ~ 0.25 мас.% H_2O , через 19 часов - 0.13 %. При этом удалить всю воду из расплава не возможно.

Плотность. Значение плотностей различных оксидов при одинаковом процентно-молекулярном их содержании пропорциональны их молекулярным массам. Введение в состав боратных стекол определенного количества щелочей упрочняет их структуру и увеличивает плотность. Оксиды металлов увеличивают плотность стекол пропорционально возрастанию их молекулярных масс [34].

Вязкость. Боратные стекла и расплавы обладают высокой вязкостью. Одна из наиболее важных характеристик стекла - это температурная зависимость вязкости η (Т). Переход от расплава в стеклообразное состояние и обратно происходит постепенно, когда вязкость непрерывно

изменяется от 10^8 до 10^{12} Па·с, при этом не происходит образование новой фазы в системе. Для борного ангидрида и боратных стекол является характерной нелинейная температурная зависимость вязкости в координатах $\lg(\eta) - 1/T$ и значительное увеличение энергии активации при значениях температуры, соответствующих величине вязкости $\sim 10^3$ Па·с, что говорит о значительных изменениях структуры, возникающих в расплаве стекла [2].

Коэффициент термического расширения. Коэффициент линейного термического расширения (КТР) тела – физическая величина, характеризующая относительное изменение длины тела при изменении температуры на один градус при постоянном давлении; объемного – соответственно, увеличение объема тела. На рост термического расширения стекла большое влияние оказывают ионный радиус и координационное число. Чем больше межатомное расстояние оксида, тем больше значение $\alpha \cdot 10^{-7}$. Абсолютное значение коэффициента линейного термического расширения боратных стекол находится в пределах от 50 до $110 \cdot 10^{-7}$ [35,36].

Характеристические температуры стекол и критерий устойчивости. Стекла характеризуются несколькими характеристическими температурами, прежде всего, температурой стеклования T_g и температурой кристаллизации T_x . Под критерием устойчивости стекол обычно применяют параметр:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (1.1),$$

где T_g – температура стеклования,

T_x – температура начала кристаллизации.

Показатели преломления. Показатели преломления стекол можно определить иммерсионным методом при помощи поляризационного микроскопа. Значения n_D ряда боратных стекол лежат в интервале от 1,5 до 1,75. Влияние оксидов металлов на увеличение показателя преломления происходит в соответствующем порядке: BeO, MgO, CaO, ZnO, CdO, BaO и PbO [32].

Свойство фтора и бора уменьшать показатель преломления плавленого кварца широко применяется при производстве оптических волноводов. Исследованиями стеклообразования и свойств стекол систем $\text{GeO}_2\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{GeO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{MeGeO}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$ было

показано, что замена оксида на фторид приводит к снижению тугоплавкости системы и показателя преломления стекол, однако при этом расширяется область ликвации [37, 38].

Химическая стойкость. Химическая устойчивость характеризует способность стекол сопротивляться воздействию водных растворов, влажной атмосферы и других агрессивных сред. Она зависит от химического состава стекла, природы воздействующей среды, температуры, давления и ряда иных факторов.

Химическая устойчивость также очень сильно зависит от структуры стекол. В боратных стеках устойчивость согласуется с отношением в стекле $\text{BO}_4:\text{BO}_3$ и со степенью связанности B_2O_3 в бораты.

Наиболее устойчивыми являются боратные стекла, содержащие в своем составе оксиды металлов в количестве, необходимом для связывания всего B_2O_3 в метабораты. Наиболее сильно увеличивают химическую устойчивость боратных стекол La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 [32].

Технология, режимы варки и выработки боратных стекол

Для получения шихт применяют химически чистые материалы, в качестве источника бора используют оксид бора или борную кислоту. Большинство шихт следует предварительно фриттовать при температурах 500-650°C для удаления паров H_2O из шихт. Увеличение температуры следует производить медленно для избежания вспучивания шихты. Далее фриттированную шихту необходимо измельчить и загрузить в тигли для плавки. Плавление шихты проводится при быстром увеличении температуры. Достаточно долгий процесс плавления шихты и выдержка расплава в печи приводят к значительному улетучиванию компонентов стекломассы, особенно оксида бора.

Для снятия термических напряжений необходимо произвести отжиг стекол. Верхняя температура для отжига стекол, определенная на основании данных температур размягчения, находится в пределах 200- 600°C [32].

1.4. Оксифторидные стекла

В последние годы особый интерес вызывают оксидные стеклообразующие системы, включающие добавки галогенсодержащих компонентов, причем это относится как к силикатным, так и к фосфатным и

боратным системам. Повышенное внимание связано с обнаруженными уникальными механическим, оптическими и электрическими свойствами материалов на их основе [13, 28, 39, 40].

Оксифторидные материалы сочетают в себе оптические параметры низкофононных фторидных кристаллов и высокие механические и химические характеристики и технологичность оксидных стекол. Спектрально-люминесцентные свойства фторидов определяются их низкоэнергетичным фононным спектром (рис. 1.4).

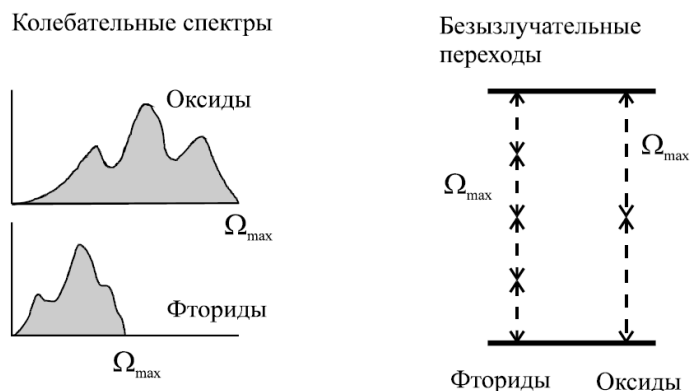


Рис. 1.4. Колебательные спектры и безызлучательные переходы во фторидах и оксидах [41].

Вероятность излучательных переходов (люминесценции) возрастает (а безызлучательных - уменьшается) с ростом числа необходимых колебательных квантов (фононов) для преодоления энергетического зазора. Т.к. энергия каждого такого кванта в фторидных материалах меньше, чем в оксидных (по данным [42] максимальная энергия фонона в кристалле β - PbF_2 составляет 250 см^{-1} , а в оксидном стекле около 1500 см^{-1}), то необходимое число квантов для такого же энергетического зазора, больше, значит больше вероятность излучательного перехода.

Фторидные компоненты могут выступать в роли нуклеаторов [43], в больших концентрациях он обычно снижают температуры синтеза стекол, уменьшают вязкость расплавов [44], чем способствуют получению более оптически однородных стекол.

Было обнаружено, что для некоторых оксифторидных стеклообразных материалов в процессе термической обработки исходного стекла характерно образование фторидных нанокристаллов, активированных редкоземельными ионами. Таким образом, эти материалы сочетают все лучшие свойства фторидных нанокристаллов, управляющих оптическими

свойствами РЗИ, а также технологичность и прекрасные макроскопические свойства оксидных стекол (химическая устойчивость, механическая прочность и оптическое качество).

Впервые оксифторидная стеклокерамика была получена в 1970 году путем контролируемой кристаллизации стекол при температуре близкой к температуре стеклования T_g . Тогда были проанализированы стекла следующего состава: Ln_2O_3 (Y, La, Gd или Lu), Yb_2O_3 , PbF_2 , M_nO_m (B, Si, P, Ge, или Te) с добавками Er_2O_3 или Tm_2O_3 [8].

Большой интерес к стеклам на основе фторидов вызван следующими фактами:

- прозрачность фторидов в широкой спектральной области (от 0,2 до 6 мкм); «короткие» фононные спектры, препятствующие развитию вредного эффекта многофононной релаксации в электронных уровнях примесных ионов;
- легкость введения в состав фторидов значительных количеств активных редкоземельных элементов (вплоть до концентрации 10^{21} см⁻³);
- лучшие механические свойства и более высокая влагостойкость фторидов по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, таких как хлориды и халькогениды;
- высокая теплопроводность фторидов.

На сегодняшний день обнаружено большое количество стеклообразующих систем на основе фторидов металлов. Для многих из них определены области стеклообразования и найдены составы наиболее устойчивых к кристаллизации систем. Среди таковых можно выделить группы:

- стёкла на основе фторидов металлов IV группы - Zr, Hf, Th - фторцирконатные, фторгафнатные, ториевые стёкла;
- стёкла на основе AlF_3 – фторалюминатные стёкла;
- стёкла на основе фторидов переходных и редкоземельных элементов, таких, как Zn, Cd, Pb, Ln, Y.

Однако фторидные стекла не технологичны, требуют синтеза во фторирующей или инертной атмосфере, многие из них гигроскопичны. Для совмещения функциональных свойств фторидных материалов с технологичностью оксидных используют оксифторидные стекла и стеклокристаллические материалы.

Введение фтора в оксидные стеклообразующие системы приводит к резкому изменению физико-химических свойств стекол (вязкости, оптических постоянных, термического расширения и других). Из-за большой разницы в молярных массах свинцовых и боратных компонентов даже небольшие изменения соотношения компонентов может приводить к заметным изменениям свойств стекла, что облегчает получение материалов с заданными свойствами. Стекла в этой системе могут быть перспективны в разных отраслях: как лазерные стекла, поскольку в литературе [45] указано на большие значения сечений переходов в этих стеклах, легированных иттербием, как исходные для получения стеклокристаллических материалов, как ионные проводники [46].

Эмпирически установлены положительные эффекты понижения температуры и ускорения процедуры синтеза при добавлении в исходное сырье небольших количеств фторсодержащих компонентов и осветления стекломассы при добавлении хлоридов. Именно эти свойства позволили отнести фториды (по условной сокращенной терминологии «фтор») к группе плавней, а хлориды («хлор») – осветлителей [13, 40].

Введение в базовое бинарное или алюмосиликатное стекло галогенидных добавок обычно в форме $MHal_2$ ($M = Ca, Ba, Mg; Hal = F, Cl$) сопровождается заметными изменениями свойств стекол и увеличивает их кристаллизационную способность.

Термическое расширение. Анализ данных, полученных при измерении КЛТР для оксифторидных силикатных стекол, легированных РЗИ показывает, что при замене оксида алюминия на фторид алюминия увеличивается КЛТР, вероятно в результате увеличения числа немостиковых связей, образующихся при встраивании иона фтора в сетку стекла.

Показатель преломления. Установлено, что добавление в силикатное стекло фтора вызывает сильное изменение его оптических характеристик, одна из которых уменьшение показателя преломления.

На рис. 1.5 в качестве примера приведены данные, характеризующие изменение величины показателя преломления при добавлении фтора в калиевоалюмосиликатное стекло. Уже один процент усвоенного стеклом

фтора вызывает уменьшение значения показателя преломления на $82 \cdot 10^{-4}$ ед.

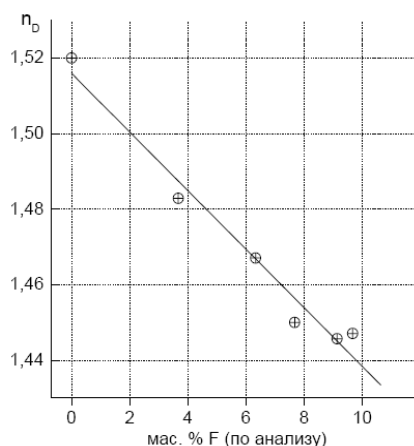


Рис. 1.5. Изменение показателя преломления с введением фтора в стекло состава КА1-2024.

Структура оксифторидных стекол. При большем содержании фторида относительно оксида свинца в системе $PbO-SiO_2-PbF_2$ вероятно формирование тетраэдрических групп типа $Pb^{2+} [PbO_{3/2} F]^{2-}$, $Pb^{2+} [PbO_{2/2} F_2]^{2-}$, $Pb^{2+} [PbO_{1/2} F_3]^{2-}$, $Pb^{2+} [PbF_4]^{2-}$ с мостиковым атомом фтора. В случае боратных стекол системы $PbO-B_2O_3-PbF_2$ внедрения фтора в каркас не происходит, видимо, вследствие повышенной прочности связей в бороксольных кольцах [2].

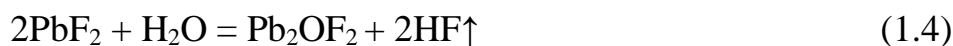
В литературе [40, 47] отсутствует единство мнений относительно количеств и форм галогенсодержащих компонентов, покидающих стекломассу при синтезе. В значительной степени это связано с различными условиями варок и способами введения галогенов в стекло. При обычных процедурах синтеза (в открытых тиглях из шихты, составленной из карбонатов, оксидов и галогенидов) потери максимальны. Именно на этом основан прием разжижения и обезгаживания стеклообразующего расплава без заметного изменения его состава путем небольших добавок хлорида натрия. Если же конечное оксигалогенидное стекло получают из готового базового и галогенидной добавки, проводя синтез в изолированном объеме, потери могут быть сведены к минимуму, практически к нулю. Кроме того, существенное влияние на усвоение галогенов оказывает присутствие воды.

В общем случае потери галогенов в зависимости от условий синтеза и химического состава стекол могут составлять от 10 до 95 %. Обычно варку и термическую обработку оксифторидных стекол проводят на воздухе при атмосферном давлении. Это приводит к значительной (до десятков процентов) потери фтора [48].

В действительности, существует два основных механизма потери фтора в процессе подготовки оксифторидной стеклокерамики. Первый - пирогидролит [49,50], то есть, реакция фторидов с водяным паром:



В случае свинцовых стекол:



Стабильность различных соединений по отношению к пирогидролиту увеличивается в следующем ряду:

(наименее устойчивы) UF_4 - ThF_4 - ZnF_2 - CdF_2 - PbF_2 - AlF_3 - CeF_3 - MgF_2 - BeF_2 - CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 - NaF (наиболее устойчивы)

и

(наименее устойчивые) Sc; Lu - Ce - Yb - Ho - Tb - Tm - Gd - Er - Dy - Sm - Nd; Y - Eu - Pr - La (наименее устойчивые) для RF_3 .

Кроме того, фториды металлов, как правило, не реагируют с сухим кислородом. Использование графитового тигля (вместо обычных алундовых) приводит к созданию безводной восстановительной атмосферы и, следовательно, предотвращает пирогидролит образцов.

Второй механизм связан с обменными реакциями, приводящими к образованию и испарению летучих фторидов SiF_4 или BF_3 [48]:



Данный механизм является главной причиной потерь фтора. В обоих механизмах фтор улетучивается в диффузионных процессах. Давление пара над боратным расплавом в несколько раз меньше, чем над силикатным при той же температуре, а с учетом того, что температура синтеза большинства боратных стекол ниже, чем силикатных похожего состава, и с каждой

молекулой газообразного фторида уноситься 3, а не 4 атома фтора (как в силикатных), можно сказать, что улетучивание фтора из боратных расплавов будет значительно меньше, чем из силикатных.

В [13] показано, что улетучивание фтора может быть уменьшено путем добавок в шихту определенных количеств оксида алюминия и щелочного оксида модификатора; авторы утверждают, что при соотношении Al:F большем, чем 1:1, потерями фтора можно пренебречь. Более определенные результаты представлены в [46]: показано, что как фтор, так и хлор селективно связываются с алюминатной составляющей стекла (вторым стеклообразователем), что сказывается на величине потерь и на фазовом состоянии расплава.

1.5. Кристаллизация PbF_2 и способы стабилизации кубической фазы

Дифторид свинца образует многочисленные соединения, входит в состав многих фторидных и оксифторидных стекол, являясь одним из важнейших модификаторов. При этом сам фторид свинца не стеклует даже при очень высоких скоростях охлаждения, но стекла могут быть получены при наличии кислородсодержащих примесей. Известны устойчивые свинцовые фторид-оксидные стёкла, образующиеся в системах PbF_2-GeO_2 , $PbF_2-PbO-SiO_2$, $PbF_2-AlF_3-PbO - B_2O_3$ [51, 52].

Введение его в состав стекла вызывает структурную деполимеризацию сетки, что стабилизирует стекло. Бинарные композиции фторида свинца со всеми основными стеклообразователями - фторидами алюминия, индия, галлия, цинка, циркония и др. - являются родоначальниками семейств фторидных стекол, содержащих большие количества PbF_2 . Добавки PbF_2 позволяют варьировать физические свойства фторидных стекол, например, увеличивать плотность и показатель преломления.

Свинец относится к 4 группе периодической таблицы элементов, однако его валентность в фторидах обычно +2. Электронная структура катиона Pb^{2+} отлична от всех других ионов M^{2+} присутствием неспаренных электронов. Это в свою очередь является причиной высокой поляризуемости, легкой деформируемости электронной оболочки катиона, рефракции и показателя преломления, высоких значений диэлектрической

проницаемости и соответственно низкой температуры плавления PbF_2 ($826 \pm 5^\circ\text{C}$) [53].

Монокристаллический фторид свинца PbF_2 известен как оптический функциональный материал, обладающий прозрачностью в широком диапазоне от УФ - до средней ИК-области (250 нм – 11 мкм). Дифторид свинца может образовывать пленки с высоким показателем преломления, он входит в состав различных просветляющих оптических покрытий (рис.1.6).

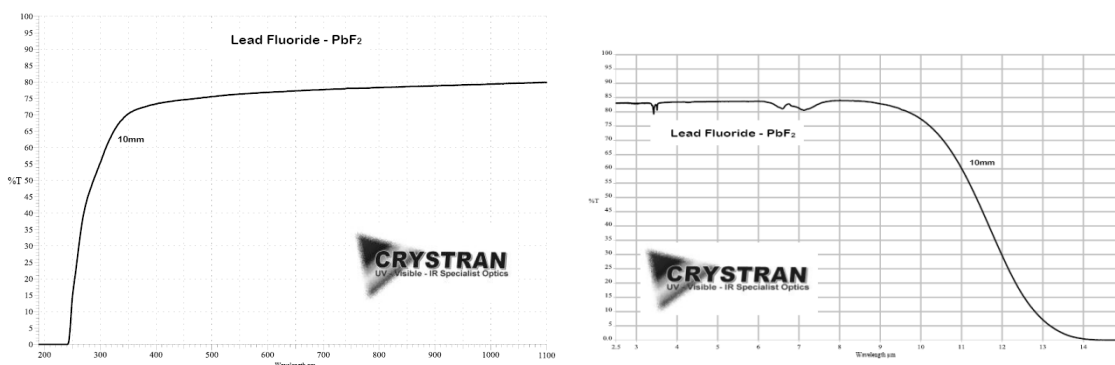


Рис. 1.6. Спектры пропускания света во фториде свинца.

Важной отличительной особенностью от других дифторидов металлов со структурой флюорита является наличие у PbF_2 двух структурных модификаций при нормальном давлении: кубической ($Fm\bar{3}m$) и орторомбической ($Pnam$).

Высокотемпературная кубическая (типа флюорит, устойчива при $T > 330^\circ\text{C}$) модификация $\beta\text{-PbF}_2$ является переохлажденной и остается в метастабильном состоянии при комнатной температуре.

Низкотемпературная орторомбическая модификация $\alpha\text{-PbF}_2$ типа PbCl_2 (устойчива при $T < 330^\circ\text{C}$). При $335\text{-}360^\circ\text{C}$ подвергается фазовому переходу в высокотемпературную модификацию. При более высоких температурах кристалл переходит в суперионное состояние, которое сохраняется до температуры плавления.

Целенаправленное изучение спектральных характеристик различных структурных модификаций PbF_2 было проведено в [54, 55]. По сообщениям [56] $\alpha\text{-PbF}_2$ обладает собственной фотолюминесценцией в области 400-550 нм.

В [57] было показано, что орторомбическая фаза может образовываться на поверхности образцов, имеющих кубическую модификацию, при этом происходит существенное изменение спектров люминесценции этих кристаллов.

В предыдущих (табл. 1.1) работах для получения СКМ использовались оксифторидные стекла сложных составов [16, 42, 58-74]. Стабилизатором кубической фазы β -PbF₂ могут служить кубические фториды (CdF₂, ZnF₂).

Таблица 1.1. Получение СКМ с кристаллическими фазами на основе PbF₂ или BaF₂.

Состав стекла	Условия получения стекла и СКМ	Измерения	Основные результаты	Ссылка, год публикации
30 SiO ₂ - 30Al ₂ O ₃ - 29 CdF ₂ - 17 PbF ₂ - 4 YF ₃ 5000 ppm Tm ³⁺	Плавление 1000°C, на воздухе, в платиновом тигле, затем вытягивание волокна. Термообработка при 460-470 °C (в районе пика кристаллизации)	Характеристические температуры (ДТА), Оптические потери в волокне, размер и количество кристаллитов (просвечивающая электронная микроскопия), кристаллическая фаза, параметр ячейки, плотность.	Получено одномодовое стеклокристаллическое волокно, содержащее кристаллическую фазу на основе PbF ₂ (близкую к 60PbF ₂ -20YF ₃ -20CdF ₂) с оптическими потерями ~ 10 дБ/м и средним размером кристаллитов 8 нм.	[16], 2000
50SiO ₂ - xPbF ₂ - (50- x)PbO- 0.5ErF ₃ x = 20, 25, 30, 35, 40	Плавление 1000°C, на воздухе, в корундовом тигле, 15 мин. Отливка в латунную форму. Отжиг 300 °C, 2 ч. Термообработка 350 °C, 10 ч.	РФА, люминесценция Er	Основная кристаллическая фаза α -PbF ₂ .	[42], 2008
25 B ₂ O ₃ - (50-x) PbO - x PbF ₂ x от 0 до 20	Плавление 780°C, на воздухе, в платиновом тигле, 30 мин. Охлаждали между двух медных пластин. Отжиг 200 °C, 4,5 ч. Термообработка 400 °C, 2 ч.	Характеристические температуры (ДТА), РФА, электрические исследования.	Кристаллические фазы β -PbF ₂ , α -PbF ₂	[59], 2005

Состав стекла	Условия получения стекла и СКМ	Измерения	Основные результаты	Ссылка, год публикации
18 В ₂ O ₃ - xPbF ₂ - (72-x) PbO- 6Al ₂ O ₃ - 3WO ₃ - 1NdF ₃ x= 9, 36 и 72	Плавление 850°C, в атмосфере аргона хе, в платиновом тигле, охлаждение в латунной форме. Термообработка при 375, 400 и 425 °C, в течении 5, 10 и 15 ч, соответственно.	Характеристические температуры (ДТА), РФА, люминесценция Nd	Основная кристаллическая фаза α -PbF ₂ .	[60], 2008
SiO ₂ - AlO _{1,5} - PbF ₂ - CdF ₂ - ErYb	Точный состав и условия получения не указаны. Стекла получены Sumita Optical Glass Inc.	Люминесцентные исследования, эффективность ап- конверсии Er	Кристаллическая фаза (Cd _x Pb _{1-x})F ₂	[61], 2000
30SiO ₂ - 15AlO _{1,5} - 29CdF ₂ - 17PbF ₂ - 5 ZnF ₂ - 4 ErF ₃	Плавление 1080°C, на воздухе, в платино- родиевом тигле, 50 мин. Отливка в алюминиевую форму, отжиг 380 °C, 1 ч. Термообработка 394 °C, от 30 мин. до 168 ч.	Характеристические температуры (ДТА), РФА, просвечивающая электронная микроскопия	Прозрачный СКМ. Кристаллиты 20-80 нм. Фазы β -PbF ₂ и (Cd _x Pb _{1-x})F ₂	[62], 2001
50GeO ₂ - [50-y-x] PbO- y PbF ₂ - x ErF ₃ y = 0-20 x = 0-2	Плавление 1000°C, на воздухе, в платиновом тигле, охлаждение на медной подложке (150 °C). Термообработка 360 °C, до 10 ч.	Характеристические температуры (ДТА), Кристаллическая фаза, размеры кристаллитов (РФА, просвечивающая электронная микроскопия), структура (КРС)	Основная кристаллическая фаза β -PbF ₂ , размеры кристаллитов 20 нм	[63], 2000

Состав стекла	Условия получения стекла и СКМ	Измерения	Основные результаты	Ссылка, год публикации
(50-80) TeO ₂ - (10-50) PbF ₂ - (0-10) CdF ₂	Плавление 800°C, на воздухе, в платиновом тигле, 5 мин. Охлаждение между двумя стальными пластинами. Термообработка 300, 400 °C, 5мин, 60 мин	Область стеклования, характеристические температуры (ДТА), РФА, спектры КРС, локальная атомная структура (метод EXAFS)	Прозрачный СКМ с фазой PbTe ₃ O ₇ . Непрозрачный с фазами α-PbF ₂ и PbTe ₃ O ₇	[64], 2002
30SiO ₂ -15AlO _{1.5} -28PbF ₂ -22CdF ₂ -(4.8-y)GdF ₃ -0.1NdF ₃ -yYbF ₃ -0.1TmF ₃ (y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 и 4.8)	Плавление 820°C, на воздухе, в платиновом тигле, 10 мин. Отливка в латунную форму	Люминесцентные исследования, эффективность ап-конверсии Tm	Кристаллические фазы β-PbF ₂ , CdF ₂ и (Cd _x Pb _{1-x})F ₂ , размер кристаллитов 20 нм. Возрастание времени жизни уровня ¹ G ₄ Tm ³⁺ со 100 до 480 мкс	[65], 2002
30 SiO ₂ - 15AlO _{1.5} - 28PbF ₂ - 22CdF ₂ - 0.1NdF ₃ - 1YbF ₃ - 0.1HoF ₃	Плавление 850°C, на воздухе, в платиновом тигле, 10 мин. Отливка в латунную форму	Люминесцентные исследования, эффективность ап-конверсии Ho	Кристаллические фазы в основном β-PbF ₂ , CdF ₂ и (Cd _x Pb _{1-x})F ₂	[66], 2004
30 SiO ₂ - 15AlO _{1.5} - 28PbF ₂ - 22CdF ₂ - 0.1NdF ₃ - xYbF ₃ - 0.1HoF ₃ x=0, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4.8	Плавление 950°C, на воздухе, в платиновом тигле, 15 мин. Отливка в латунную форму. Термообработка 450 °C, 30 мин	Характеристические температуры (ДТА), РФА, Люминесцентные исследования, эффективность ап-конверсии Ho	Кристаллические фазы в основном β-PbF ₂ , CdF ₂ и (Cd _x Pb _{1-x})F ₂	[67], 2004

Состав стекла	Условия получения стекла и СКМ	Измерения	Основные результаты	Ссылка, год публикации
50GeO ₂ - 40PbO - 10PbF ₂ - 2ErF ₃ (3YbF ₃)	Плавление на воздухе, в платиновом тигле, 20 мин. Охлаждение между двух медных пластин. Отжиг 300 °С, 2 ч. Термообработка 360°С, 10 ч.	Характеристические температуры (ДТА), РФА, ЭПР, люминесцентные исследования Er и Yb	Кристаллическая фаза β-PbF ₂ , размеры кристаллитов 20 нм. Er и Yb эффективно входят в кристаллическую фазу	[68], 2006
30 SiO ₂ - 15AlO _{1.5} - 18PbF ₂ - 29CdF ₂ - 0,05ZnF ₂ - 0.03Eu ₂ O ₃	Плавление на воздухе, в корундовых или стеклоуглеродных тиглях, 15-45 мин. Отливали на стеклоуглеродную пластину. Термообработка 450 °С, 30, 60 и 90 мин.	Характеристические температуры (ДТА), РФА, спектроскопия КРС, ИК, люминесценция Eu	Кристаллические фазы в основном β-PbF ₂ , размер кристаллитов 100 нм. На спектрах Eu видно расщепление широкой полосы на штарковские подуровни	[69], 2007
68SiO ₂ – 15BaF ₂ – 13K ₂ CO ₃ –3La ₂ O ₃ – 1Sb ₂ O ₃ – 0.5ErF ₃	Плавление в платиновом тигле при 1300 °С в течение 1 часа. Термообработка 600°С, 8 ч.	ДТА РСА Спектры поглощения Просвечивающая электронная микроскопия Флуоресценция, расчет по теории Джада-Офельта	Основная кристаллическая фаза BaF ₂ . Er входит в кристаллическую фазу слабо.	[70], 2007

Состав стекла	Условия получения стекла и СКМ	Измерения	Основные результаты	Ссылка, год публикации
1Eu ₂ O ₃ или 1Er ₂ O ₃ - 50BaF ₂ - xAl ₂ O ₃ - (50-x) B ₂ O ₃ (x = 0, 10, 20, и 25)	Плавление в платиновом тигле при 1200-1300 °С течение 20 мин. в электропечи. Термообработка при 575°С (температура пика кристаллизации, 3 часа	ДТА Элементный анализ Спектры комбинационного рассеяния РСА Люминесценция	Фазы : BaAlBO ₃ F ₂ , BaF ₂ , β-BaB ₂ O ₄ – в зависимости от содержания Al.	[71], 2015
60SiO ₂ - 20ZnF ₂ - 20BaF ₂ - 0.5ErF ₃ - 5YbF ₃	Плавление в корундовом тигле при 1400°С течение 45 минут Термообработка при 630°С, 2 ч.	ДТА РСА Спектры люминесценции	Основная кристаллическая фаза BaF ₂ . Yb и Er входят в кристаллическую фазу, однако, скорее всего в решетку входит и Zn, с образованием сложного твердого раствора.	[72], 2008
xBaF ₂ · (45 – x) PbF ₂ · 55B ₂ O ₃ (0 ≤ x ≤ 45 мол%)	Кварцевый тигель 800–1050 °С, 30 мин. Отливка на стальную пластину	ИК-спектроскопия, ЯМР, СЭМ, ПЭМ, измерения плотности и проводимости	Кристаллическая фаза BaF ₂ образуется при застывании стекла.	[73], 2017

В силикатных и боратных системах возможна кристаллизация как β-PbF₂, так и α-PbF₂, а в германатных системах зафиксирована только кубическая фаза.

В свинцово-фторидной силикатной системе, активированной ErF₃, кристаллическая фаза (β-PbF₂) была сформирована в результате термообработки [74]. Соединение ErF₃ служит для образования центров кристаллизации для кубической фазы фторида свинца. В связи с этим, ионы

эрибия входят в кристаллическую фазу для формирования $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ твердого раствора.

1.6. Сравнение свинцовой и бариевой фтороборатных систем

1.6.1. Фазовые диаграммы оксидных систем

В практических составах оптических стекол в сочетании с другими оксидами (кроме V_2O_5) используются BaO , ZnO , CdO (сверхтяжелые кроны) и PbO (особые флинты, ОФ).

Примером последних служит стекло ОФ3, содержащее в основном только V_2O_5 и PbO . Отличительной особенностью данной системы на основе V_2O_5 и PbO является довольно большая область стеклообразования. Структурные исследования подтверждают, что свинец входит в стеклообразующий каркас как стеклообразователь [75].

В основе как бариевой, так и свинцовой оксифторидной стеклующейся системы лежат соответствующие оксидные системы, характеризующиеся рядом кристаллических соединений.

Рассмотрим диаграмму состояния $BaO-V_2O_5$. На данной диаграмме обнаружено семь соединений: $4BaO \cdot V_2O_5$, $3BaO \cdot V_2O_5$, $2BaO \cdot V_2O_5$, $BaO \cdot V_2O_5$, $BaO \cdot 2V_2O_5$, $2BaO \cdot 5V_2O_5$ и $BaO \cdot 4V_2O_5$ (рис. 1.7) [76].

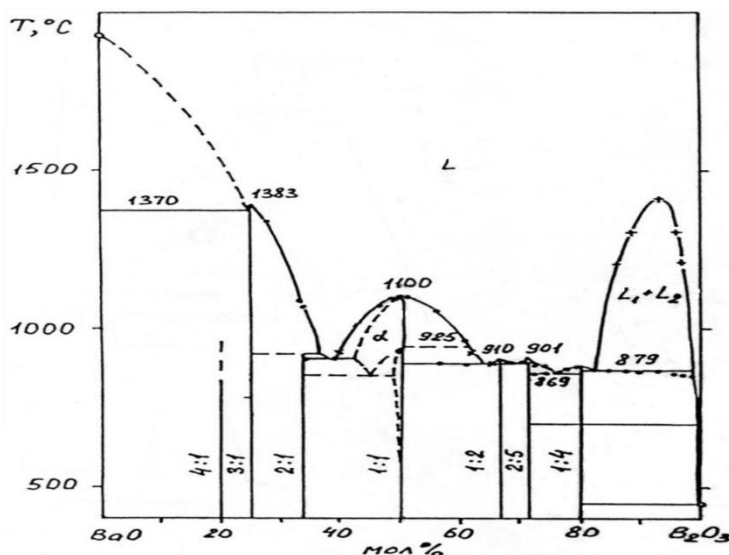


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма для системы $BaO-V_2O_5$.

В системе $PbO-V_2O_5$ обнаружено четыре химических соединения: $4PbO \cdot V_2O_5$, $2PbO \cdot V_2O_5$, $5PbO \cdot 4V_2O_5$, $PbO \cdot 2V_2O_5$. Соединения $4PbO \cdot V_2O_5$ и $2PbO \cdot V_2O_5$ имеют полиморфные превращения (рис. 1.8). Система характеризуется значительной областью ликвации [77].

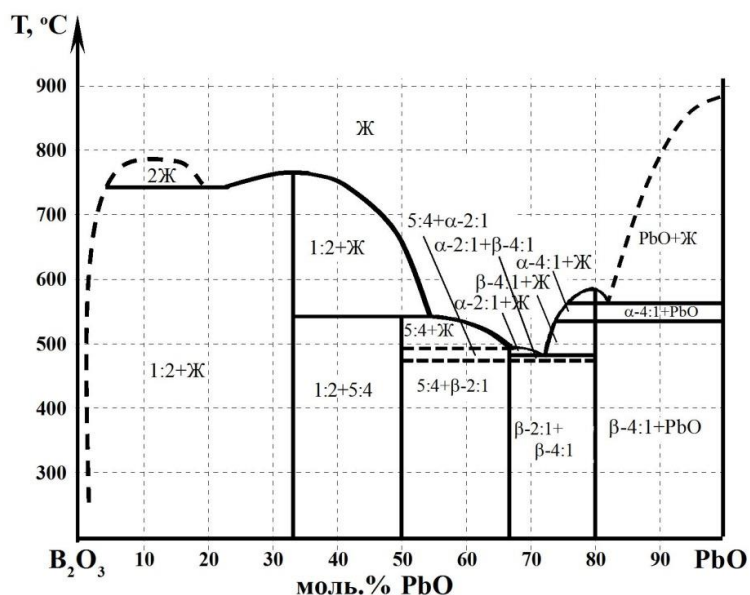


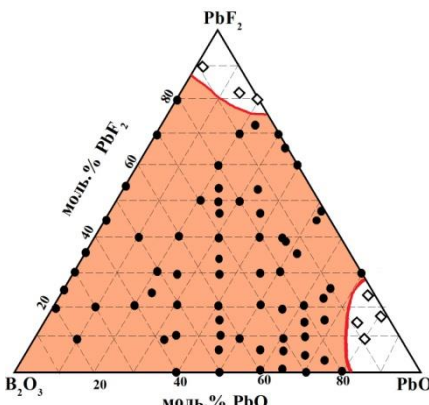
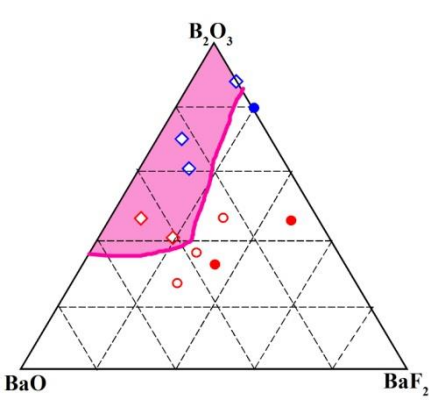
Рис. 1.8. Диаграмма состояния системы PbO – V₂O₃.

Из сопоставления диаграмм видно, что соединения свинцовой системы плавятся при значительно более низких температурах. При этом системы во многом похожи: наблюдается ряд соединений подобного состава, в обеих системах в области высоких концентраций оксида бора (~90%) наблюдается ликвация.

1.6.2. Сравнение свойств стекол

Сравнительные свойства бариевой и свинцовой оксифторидных стеклюющихся систем приведены в табл.1.2.

Таблица 1.2. Сравнение свойств стекол в системах PbF₂-PbO-V₂O₃ и BaF₂-BaO-V₂O₃.

Свойство	Система	
	PbF ₂ -PbO-V ₂ O ₃ [46, 4-5]	BaF ₂ -BaO-V ₂ O ₃ [6]
Область стеклования	Очень широкая 	Средняя 
Кристаллическая фаза	α-PbF ₂ , β-PbF ₂ PbV ₄ O ₇ , α-PbV ₂ O ₄ , β-PbV ₂ O ₄	BaF ₂ Ba ₂ B ₁₀ O ₁₇ , β-BaV ₂ O ₄
Ионный радиус катиона, нм	Pb ²⁺ 0,126	Ba ²⁺ 0,138

Свойство	Система	
	PbF ₂ -PbO-B ₂ O ₃ [46, 4-5]	BaF ₂ -BaO-B ₂ O ₃ [6]
Температуры синтеза, °С	850-930	900-1150
Температуры стеклования, °С	150-240	480 – 605
Показатель преломления	1,85 – 2,15	1,5 – 1,75
Микротвердость кг/мм ²	Низкая 200-400	Средняя, 400-500
Химическая стойкость	Средняя	Высокая
Токсичность ПДК наиболее вредного компонента	PbF ₂ : ПДК _{рз} = 0,01 мг/м ³	BaF ₂ : ПДК _{рз} = 0,2 мг/м ³
% улетучивания фтора	10-20	10-20
Плотность, г/см ³	5,30 – 6,13	1,81 – 4,53
Вхождение активатора	в α-PbF ₂ отсутствует в β-PbF ₂ эффективная	в BaF ₂ слабая

1.7. Фториды бария и свинца и возможность получения твердых растворов в системе PbF₂-BaF₂

1.7.1. Общие сведения о твердых растворах MF₂-RF₃

Для того чтобы понять формирование редкоземельных активированных нанофторидных кристаллов в стеклянных матрицах оксифторидной стеклокерамики, необходимо рассмотреть физико-химические процессы, происходящие в этих системах.

Системы MF₂-RF₃ (где M = Ca, Sr, Ba, Pb, R = редкоземельный элемент) склонны к гетеровалентному изоморфизму и формированию M_{1-x}R_xF_{2+x} твердых растворов. Область гомогенности для этих твердых растворов может достигать 50 мол.% в равновесии при высоких температурах.

Формирование вышеупомянутых твердых растворов сопровождается заменой катионов в отдельных позициях кристаллической решетки флюорита (пространственная группа Fm3m). Катионная подрешетка остается полностью заполнена, и возможно лишь незначительное местное смещение некоторых катионов. Тем не менее, для того, чтобы компенсировать чрезмерный положительный заряд трехвалентных катионов

лантаноидов, вводят дополнительные интерстициальные анионы. Взаимодействие интерстициальных фторид-анионов с катионами редкоземельных металлов приводит к образованию кластерных дефектов. Такие R_6F_{37} кластеры могут быть легко встроены в кристаллическую решетку типа флюорита (рис. 1.9), и изоморфное замещение в образующихся твердых частицах может быть представлено следующим образом [48]:

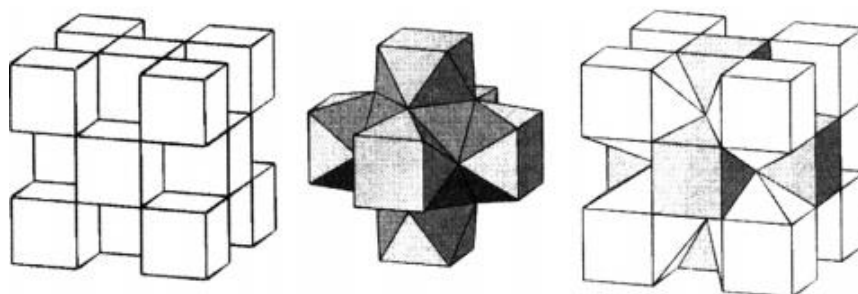


Рис.1.9. R_6F_{37} кластер, построенный в флюоритной матрице.

Разница между формальными зарядами гексамерного кластера R_6F_{37} и замененными блоками внутренней флюоритной матрицы требует введения дополнительного интерстициального фторид-иона. Соотношение параметров кристаллической решетки и химического состава $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ твердых растворов определяется вышеупомянутым гетеровалентным катионным изоморфизмом. Этот процесс зависит от двух различных эффектов: замены относительно большими M^{2+} катионами небольших катионов R^{3+} , а также включение дополнительных фторид-ионов в полости кристаллической решетки. Эти эффекты имеют противоположное влияние на кристаллические параметры решетки, которые могут варьироваться в пределах 5,46-6,20 Å для вышеупомянутых редкоземельных-щелочноземельных систем фторидов металлов.

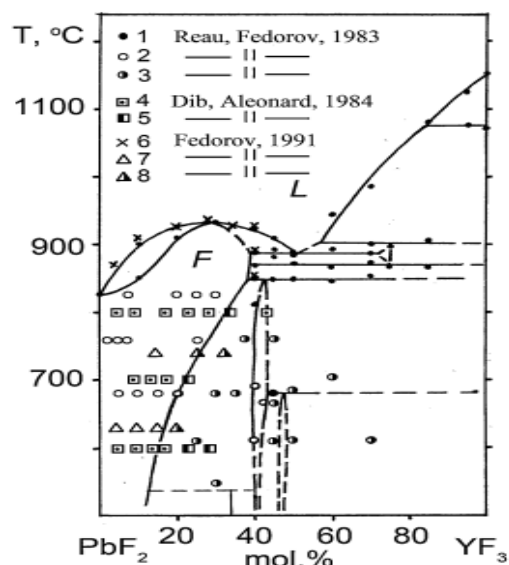


Рис. 1.10. Комбинированная фазовая диаграмма системы PbF_2 - YF_3 [78], полученная по данным ДТА, в герметически закрытых платиновых тиглях (1) и открытых в графитовых тиглях (1, 6) (поправка на испарение PbF_2 была учтена) и в соответствии с функциональными данными рентгеновской дифракции (2-5, 7-8) (однофазные образцы (2, 4, 7) и двухфазные образцы после отжига в золотом (3), платиновом (5) и медном (8) тиглях, соответственно).

В соответствии с существующими MF_2 - RF_3 фазовыми диаграммами (рис. 1.10), снижение температуры в условиях равновесия приводит к разложению твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и образованию ряда упорядоченных флюоритовых одноименных фаз в некоторых системах (преимущественно редкоземельных элементов иттриевой подгруппы): таких, как M_2RF_7 , $M_9R_5F_{33}$, $M_8R_5F_{31}$, $M_4R_3F_{17}$ и т.д. Формирование этих соединений обусловлено упорядочением R_6F_{37} кластеров, которые статистически распределены в кристаллической решетке при высоких температурах.

Твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ фторидов редкоземельных элементов RF_3 в дифторидах MF_2 со структурой флюорита ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$) представляют собой классический пример гетеровалентного изоморфизма. Вхождение фторидов РЗЭ в решетку флюорита сопровождается образованием кластеров дефектов различных типов, что приводит к резкому изменению физико-химических свойств (повышенные механические характеристики, высокая фтор-ионная проводимость и т.д.). При этом, как показали предварительные исследования, теплопроводность падает с концентрацией.

Измерения теплопроводности монокристаллов флюорита и твердых растворов фторидов иттербия и празеодима во фториде кальция показали,

что при 300 К теплопроводность флюорита составляет $10,3 \pm 0,5$ Вт/мК и резко возрастает с понижением температуры ($k = 245 \pm 7$ Вт/мК при 50 К).

Как можно видеть (рис. 1.11), введение фторидов редкоземельных элементов в решетку флюорита резко меняет температурную зависимость теплопроводности [79].

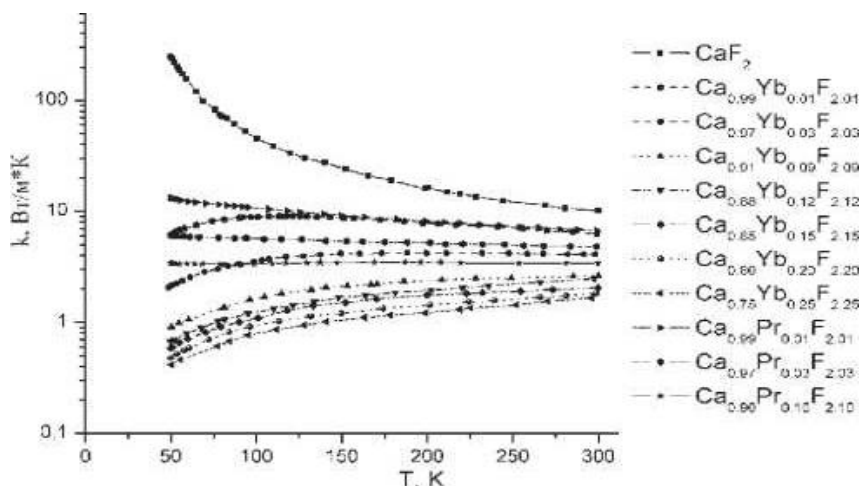


Рис. 1.11. Концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ при 300 К (кружочки - R=Yb, треугольники - R=Pr).

Для твердых растворов с иттербием имеет место переход к стеклообразному поведению материала, несмотря на то, что исследовали кристаллы. Стеклообразное поведение гетеровалентных твердых растворов отмечалось неоднократно. Большая часть образцов демонстрировала аномальную температурную зависимость теплопроводности, которая монотонно возрастала с повышением температуры, такое поведение резко контрастирует с поведением кристаллических тел и характерно для стекол. В системе $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ имеется максимум на кривой теплопроводности, который лежит между 1 и 3 мол. % YbF_3 и означает переход от кристаллического к аморфного поведению.

Иттербий и празеодим влияют на теплопроводности по-разному. По-видимому, это связано с различными типами кластерообразования дефектов в этих системах.

1.7.2. Фторид свинца и твердые растворы на его основе

Фторид свинца (II) — бинарное неорганическое соединение, соль металла свинца и плавиковой кислоты, с формулой PbF_2 . Бесцветные кристаллы с решеткой NaCl. $t_{\text{пл}}=855^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=1292^\circ\text{C}$, плотность равна $8,241$ г/см³ [9]. Мало растворим в воде, плавиковой, соляной и азотной кислоте.

Восстанавливается водородом. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25°C равна 250,8 См.см²/моль [9]. PbF₂ является компонентом твёрдых электролитов, компонентом керамик и эмалей, а также применяется как раствор-расплав при выращивании монокристаллов [80]. Галоидные соединения свинца являются базовыми для синтеза широкого класса суперионных соединений. Однако природа аномально высокой подвижности фтор- или хлоридов пока не получила должного объяснения в физико-химических исследованиях этих соединений. Известно, что фторид свинца кристаллизуется в двух модификациях: кубической (пространственная группа Fm3m) и орторомбической (пространственная группа Pnma). При этом кубический кристалл стабилен при высоких температурах. Для поиска новых перспективных соединений представляется важным определить различия в электронной структуре этих двух модификаций PbF₂.

Суперионное состояние кристалла характеризуется структурным разупорядочением подрешетки фтора во фториде свинца. Можно предположить, что ионы фтора в орторомбическом фториде свинца, имеющем более низкую локальную симметрию, находятся в состоянии, более близком к разупорядоченному. Расчетные данные об электронной структуре фторида свинца в орторомбической модификации представляют интерес для спектроскопических исследований этого кристалла (табл. 1.3).

Таблица 1.3.

Параметры электронной структуры фторидов и хлорида свинца (II) (в eV)

Параметр	Кристалл		
	α -PbF ₂	β -PbF ₂	PbCl ₂
Дно зоны проводимости	1.247	1.227	5.151
Вершина верхней валентной зоны	-4.558	-4.510	-3.748
Энергетическая щель	5.805	5.737	8.899
Дно верхней валентной зоны	-14.816	-15.113	-14.527
Ширина верхней валентной зоны	10.258	10.604	10.779

Кристалл хлорида свинца обладает теми же пространственными характеристиками, что и орторомбический фторид свинца, и известен как

котуннит. Расчеты показали (табл. 1.1), что при переходе кристалла PbF_2 из β -фазы (структура флюорита) в α -фазу (структура котуннита) изменение электронной структуры очень мало. Практически не меняются ширина запрещенной зоны, ширина верхней валентной зоны и заряды на атомах. Вершина верхней валентной зоны состоит в обоих случаях из s -состояний свинца, а дно зоны проводимости — из p -состояний свинца. Наличие достаточно широкой энергетической щели (5,8 и 5,7 эВ для α - и β - PbF_2 соответственно) позволяет уверенно отнести эти кристаллы к изоляторам. Заряды на атомах фтора, полученные в результате расчетов, составляют $-0.94 e$, что согласуется с обнаруженной экспериментально высокой ионной проводимостью по фтору [80].

Для PbF_2 характерна относительно низкая температура плавления, поэтому его применяют как компонент флюсов при выращивании монокристаллов из растворов в расплаве, таких как $\text{PbF}_2\text{-PbO}$, $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и более сложных [9].

Свинец относится к 4 группе (главной подгруппе) периодической таблицы элементов, однако его валентность во фторидах обычно +2. Электронная структура катиона Pb^{2+} отлична от всех других ионов M^{2+} присутствием неспаренных электронов. Это, в свою очередь, является причиной высокой поляризуемости, легкой деформируемости электронной оболочки катиона, рефракции и показателя преломления, высоких значений диэлектрической проницаемости и соответственно низкой температуры плавления PbF_2 ($826 \pm 5^\circ\text{C}$). Кристаллы дифторида свинца бесцветны. Они устойчивы в сухом воздухе при нормальной температуре. Во влажном воздухе при повышенной температуре PbF_2 подвергается пирогидролизу, который протекает с заметной скоростью, начиная с 400°C . Промежуточным продуктом реакции является оксифторид Pb_2OF_2 . Дифторид свинца легче гидролизуется, чем фториды щелочноземельных металлов (Mg-Ba), он более устойчив к действию паров воды, чем фториды Cd , Zn , Co , Ni , Fe , Cr , Ag , и сравним по стойкости с MnF_2 .

От других дифторидов металлов со структурой флюорита PbF_2 отличается наличием двух структурных модификаций при нормальном давлении. Модификация β - PbF_2 является переохлажденной и остается в метастабильном состоянии при комнатной температуре. Параметр

кристаллической решетки β -PbF₂ зависит от охлаждающих условий и изменяется в диапазоне $a - 5,920 \div 5,940 \text{ \AA}$. У PbF₂, как и у любого другого фторида MF₂, есть диффузный фазовый переход, который может быть причиной необычного поведения параметра кристаллической решетки. Согласно геометрии решетки β -PbF₂ находится в серии MF₂ между SrF₂ (5,800 \AA) и BaF₂ (6,200 \AA).

Некоторые эвтектические композиции с участием дифторида свинца перспективны как рабочие материалы для ядерных реакторов (бридеров), так как характеризуются легкоплавкостью и высокой плотностью. Низкое сродство к фтору позволяет использовать дифторид свинца как фторирующий агент.

Монокристаллический фторид свинца PbF₂ известен как оптический функциональный материал, обладающий прозрачностью в широком диапазоне от УФ - до средней ИК-области. Дифторид свинца может образовывать пленки с высоким показателем преломления, он входит в состав различных просветляющих оптических покрытий. Для фторида свинца характерна невысокая средняя дисперсия, около 2000, и не высокий показатель преломления $n_D=1,755$, что ниже, чем у большинства свинцовых стекол. На рис. 1.12 приведена дисперсия показателя преломления PbF₂.

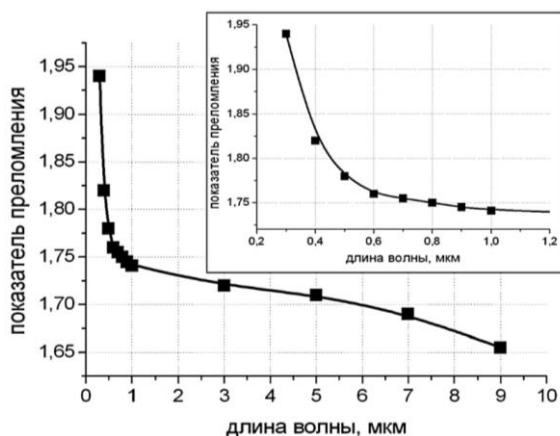


Рис. 1.12. Дисперсия показателя преломления фторида свинца.

Эффективность сцинтилляции примесных ионов повышается при увеличении плотности матрицы, поэтому дифторид свинца, кристаллы и стекла на его основе исследуют и с учетом этой зависимости. Однако, как оказалось, ионы двухвалентного свинца весьма эффективно тушат люминесценцию, в частности трехвалентного церия, во фторидах.

Дифторид свинца входит в состав многих фторидных и оксофторидных стекол, являясь одним из важнейших модификаторов. Введение PbF_2 в состав стекла вызывает структурную деполимеризацию сетки, что стабилизирует стекло. Бинарные композиции фторида свинца со всеми основными стеклообразователями - фторидами алюминия, индия, галлия, цинка, циркония и др. — являются родоначальниками семейств фторидных стекол, содержащих большие количества (десятки процентов) PbF_2 . В чистом виде фторид свинца не стеклится даже при очень высоких скоростях охлаждения ($10^6 \text{K} \cdot \text{c}^{-1}$), однако стекла могут быть получены при наличии кислородсодержащих примесей. Известны устойчивые свинцовые фторид-оксидные стекла, образующиеся в системах $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$, $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$, $\text{PbF}_2\text{-AlF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. Добавки PbF_2 позволяют варьировать физические свойства фторидных стекол, например, увеличивать плотность и показатель преломления. Это используют при дизайне оптического волокна, в котором оболочка должна иметь больший показатель преломления, чем сердцевина, при близости остальных свойств.

Интерес к фазам, сформированным в этих системах, является, главным образом, следствием того, что была обнаружена высокая ионная проводимость в комплексных фторидах свинца ($\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_{2-x}$, PbSnF_4 и т.д.).

В [56] приведены результаты изучения системы $\text{PbF}_2 - \text{SmF}_3$. Наибольшая растворимость SmF_3 в PbF_2 была обнаружена около 45 мол.%. Параметр решетки фазы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{F}_{2+x}$ уменьшается от 5.940 (PbF_2) до 5.878 Å ($x = 0.331$), в то время как температура плавления увеличивается от 826°C (PbF_2) до 1050°C (перитектика).

Предел растворимости RF_3 в PbF_2 был определен для $\text{R} = \text{La}$ (45 ± 3 мол.%); Gd (~30%); Lu (~25%); Y (~25%) при $750 - 850^\circ\text{C}$. Увеличение величины проводимости на порядок было достигнуто в PbF_2 при содержании фторидов Pr , Sm , Eu , Tb , Er (от 0.01 до 0.5 мол.%).

На фазовой диаграмме $\text{PbF}_2 - \text{YF}_3$ (рис. 1.13) при 885°C кроме твердого раствора с пределом содержания YF_3 39 мол.%, были найдены 2 фазы, связанные со фтором: с тригональным нарушением в составе $\text{Pb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ и с тетрагональным нарушением в составе $\text{Pb}_{0.52}\text{Y}_{0.48}\text{F}_{2.48}$. У обеих фаз есть относительно узкие области гомогенности.

При твердофазном синтезе $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с $\text{R} = \text{La}$, Nb , Ho , Yb при 700°C , предел растворимости RF_3 в PbF_2 был найден: $\text{LaF}_3 - 35$ мол.%, $\text{NbF}_3 - 32\%$,

HoF₃ – 23%, YbF₃ – 21%. При таком синтезе часто получается оксифторид. Для температур, не превышающих 600°C, содержание некоторых RF₃ во фторидных фазах было определено: для SmF₃ – 30 мол.%, GdF₃ – 22%, ErF₃ – 16%, TmF₃ – 16%, YbF₃ – 15%, LuF₃ – 13%.

1) Фторидные нестехиометрические фазы Pb_{1-x}R_xF_{2+x} формируются в системах со всеми РЗ металлами. Рис. 1.13 показывает изменение параметров в элементарных ячейках Pb_{1-x}R_xF_{2+x}.

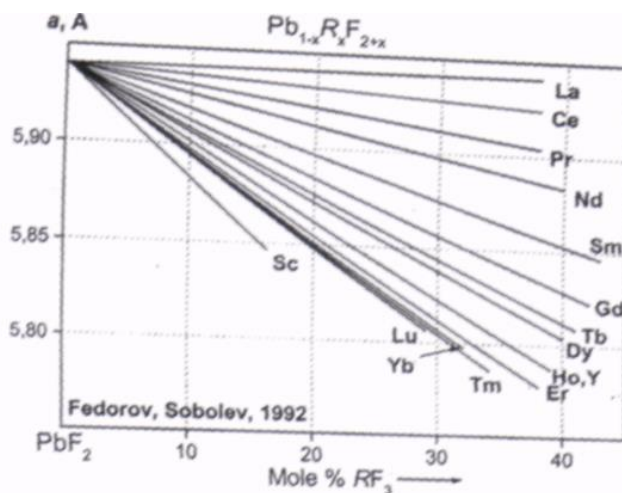


Рис 1.13. Зависимость параметров решетки фаз Pb_{1-x}R_xF_{2+x} от содержания RF₃.

Табл. 1.4 показывает коэффициент уравнения, которое описывает концентрационную зависимость параметров решетки (отклонений от правила Вегарда не обнаружено). Фазы Pb_{1-x}R_xF_{2+x} с редкоземельными металлами из второй половины ряда имеют высокий температурный коэффициент уменьшения растворимости. Это должно приниматься во внимание при анализе данных о пределах растворимости RF₃ в PbF₂. Без определения температур приготовления твердых растворов Pb_{1-x}R_xF_{2+x} нет смысла в обсуждении пределов растворимости RF₃ в них.

Таблица 1.4. Коэффициенты уравнения $a = a_0 + kx$, Å; $a_0 = 5.940$ Å для фаз Pb_{1-x}R_xF_{2+x}.

R	k
La	+0.0031
Ce	-0.0430
Pr	-0.0946
Nd	-0.1412
Sm	-0.2179

R	K
Eu	-
Gd	-0.2721
Tb	-0.3191
Dy	-0.3405
Ho	-0.3914

R	K
Er	-0.4265
Tm	-0.4521
Yb	-0.4464
Lu	-0.4538
Y	-0.3918

2) Фазы Pb₂RF₇ (t') с тетрагональной деформацией во фторидной решетке. Была описана только одна такая фаза (Pb₂YF₇), сформированная

ниже 600°C. Параметры ее решетки: $a = 4,0799 \text{ \AA}$, $c = 17,322 \text{ \AA}$. [57]. Параметры решетки данной фазы связаны с начальной ячейкой фторида соотношением:

$$a_t \approx 0.5\sqrt{2 \cdot a_0}; c_t \approx 3a_0$$

3) Фазы $Pb_4R_3F_{17}$ с тригональной деформацией во фторидной решетке ($\rho h \alpha'$) были получены для $R = Sm, Gd, Er - Lu$ при 600°C. Возможно, фазы подобного состава формируются во всех системах с $R = Sm - Lu, Y$. Вопрос о существовании фаз $Pb_4R_3F_{17}$ в системах с редкоземельными металлами из подгруппы Ce остается открытым.

4) Фазы $PbRF_5$ с тетрагональной деформацией во фторидной решетке. Была описана только одна такая фаза ($PbYF_5$), которая имела маленькую область гомогенности. Параметры решетки для состава, содержащего 48 мол. % YF_3 : $a = 4,076(2)$; $c = 17,400(5) \text{ \AA}$.

Согласно РФА порошка, образец фазы принадлежит к (t') типу деформаций и близок к вышеописанной фазе 2:1. Она устойчива при $680 \pm 5^\circ C$. В других системах серии $PbF_2 - RF_3$ подобные фазы не наблюдались.

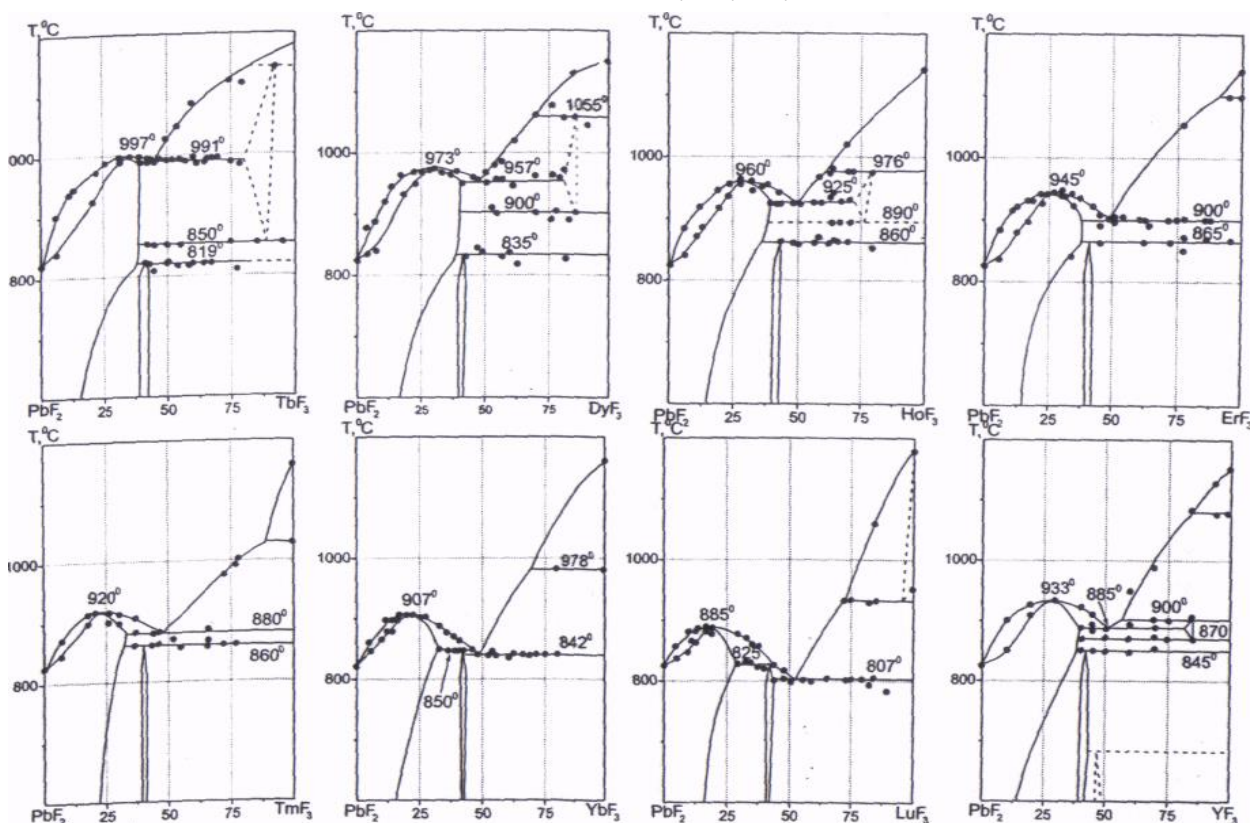
5) Твердые растворы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ со структурой тисонита формируются в системах с $R = La - Ho, Y$. Чтобы достоверно определять методикой РФА растворимость PbF_2 в RF_3 (подгруппа Ce), применяют к системе $PbF_2 - CeF_3$ высокотемпературный отжиг (800°C) с промежуточным размолотом. Отжиг проводят в золотой ампуле. Согласно этим результатам, самая большая концентрация PbF_2 в $Ce_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ была обнаружена при 4 ± 1 мол. %.

6) Фазы $\alpha-(R_{1-y}Pb_y)F_{3-y}$ со структурой $\alpha-YF_3$ на основе высокотемпературной формы RF_3 формируются только в $PbF_2 - LuF_3$. Можно судить об этом в соответствии с понижением температур полиморфного перехода в LuF_3 в бинарной системе.

На рис. 1.14 приведены фазовые диаграммы систем $PbF_2 - RF_3$ со всеми редкоземельными элементами (кроме Pm и Eu). Они публиковались в разное время, но были собраны в [9]. Большое количество трудностей возникает из-за высокого давления пара PbF_2 в сочетании с высокой точкой плавления RF_3 (подгруппа Ce). Из-за большого различия в температурах плавления компонентов, кривые ликвидуса в системах фторидов с вышеупомянутыми металлами были получены для диапазона, ограниченного 1100°C. Был выполнен ДТА в высокочистой фтористой

атмосфере продуктов пиролиза тефлона. Используемые реагенты были предварительно расплавлены в атмосфере фтора, чтобы удалить примесь кислорода. Отжиг продолжался в течение 220 часов при 630°C, 170 часов при 660°C, 40-50 часов при 780 – 790°C и 2 часа при 850°C.

Фазы $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита образуется во всех системах. Они являются твердыми растворами на основе $\beta-PbF_2$. В системах с RF_3 от LaF_3 до EuF_3 включительно фазы $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ плавятся с разложением согласно перитектической реакции:



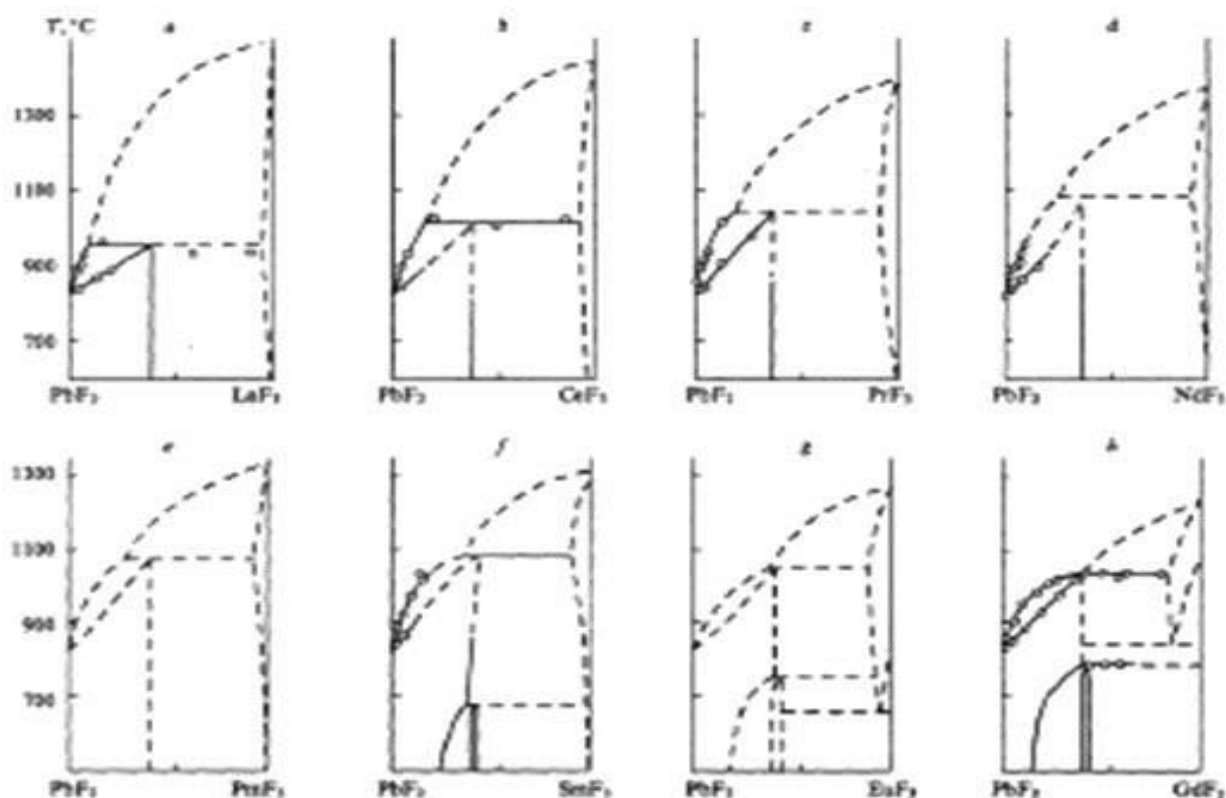


Рис.1.14. Фазовые диаграммы систем $PbF_2 - RF_3$ ($R = La - Gd$).

Температуры перитектических процессов в системах с РЗЭ в подгруппе церия увеличиваются от La к Sm, где они достигают максимума. В системах с «более тяжелыми» РЗЭ перитектические температуры начинают понижаться, в результате того, что плавление фазы флюорита постепенно изменяется от перитектического к эвтектическому, проходя через максимум около Nd-Sm. Это первый, но не единственный случай, когда тепловая стабильность фаз флюорита монотонно не падает от La к «тяжелым» РЗЭ с уменьшением ионного радиуса R^{3+} , подобно как в случае фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, а имеет экстремум. Для «легких» РЗЭ экспериментальные диаграммы построены не полностью, а достроены гипотетически, исходя из общих закономерностей для данных систем, а для Eu и Pm – полностью гипотетически.

Системы с $R=Nd, Eu$ и Er экспериментально рассматривались позднее в [81], но только для твердофазного синтеза при $650^\circ C$. Было показано, что экспериментальные фазовые соотношения (рис. 1.15) для систем с EuF_3 и NdF_3 соответствуют гипотетическим соотношениям для данной температуры на рис. 1.14 с большой точностью. Однако для ErF_3 была обнаружена тетрагональная фаза с концентрацией ErF_3 45-50 мол.%, которой не было обнаружено в [9].

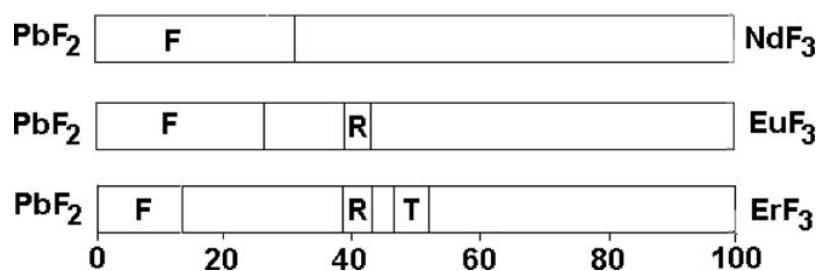


Рис. 1.15. Обобщение фазовых соотношений в системе $\text{PbF}_2\text{-RF}_3$ при 650°C (F = кубическая фаза типа флюорита, R = ромбоэдрическая фаза, T = тетрагональная фаза, немаркированные зоны (двухфазные) содержат две соседние фазы).

Изменение параметров решеток флюоритовых твердых растворов, установленных в [81] показаны на рис. 1.16. Коэффициент k для Nd-системы равен $-0,132 \pm 0,011$, для Er-системы равен $-0,40 \pm 0,03$, что хорошо согласуется с данными табл. 1.4, а для неисследованной в [58] Eu-системы $k = -0,246 \pm 0,017$.

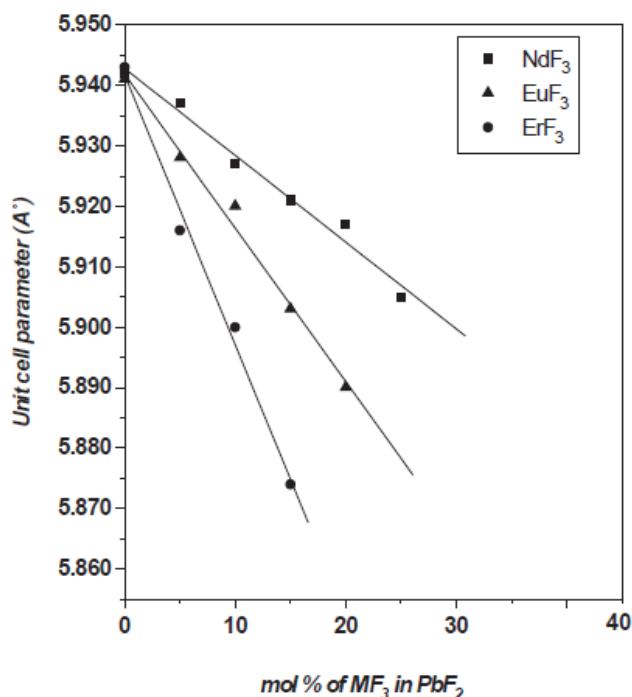


Рис 1.16. Зависимость параметров решетки фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ от содержания RF_3 [81].

Что касается тепловой стабильности структуры флюорита в данных системах, то она значительно выше (в 2-3 раза), чем в подобных системах с $\text{BaF}_2\text{-RF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$. Многие авторы объясняют это специальной электронной структурой иона Pb^{2+} .

1.7.3. Фторид бария и твердые растворы на его основе

Фторид бария (фтористый барий) — бариевая соль фтороводородной кислоты. Химическая формула — BaF_2 . Бесцветные кубические кристаллы.

Молекулярная масса: 175,336 а.е.м. Температура плавления 1368°C. Температура кипения 2250°C. Плотность: 4,893 г/см³. Плохо растворимы в воде. Растворимость (в г/100 г или характеристика): вода: 0,159 (10°C); вода: 0,162 (30°C). Показатель преломления: 1,38.

Монокристаллы фторида бария широко используются в науке и технике. Они применяются для изготовления оптических окон, призм и линз, пропускающих излучение от инфракрасного до вакуумного ультрафиолета. Монокристаллы BaF₂ являются плотными сцинтилляторами с коротким временем излучения и используются в ядерной физике и в физике элементарных частиц для регистрации γ -излучения и электронов в электромагнитных калориметрах. Эти кристаллы могут быть также использованы в позитронной томографии.

Фторид бария относится к кристаллам флюоритового типа. Для структуры флюорита характерна одна формульная единица в кубической элементарной ячейке. Каждый ион металла окружен восемью анионами, а каждый анион в свою очередь – четырьмя ионами металлов, расположенными в вершинах тетраэдра (рис.1.17). Полное колебательное представление можно записать как:

$$\Gamma = F_{1u} (\text{ИК}) + F_{2g} (\text{КР}).$$

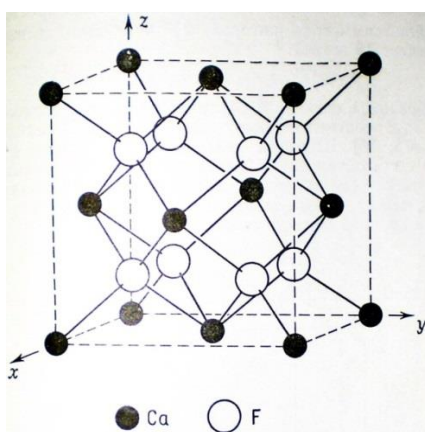


Рис. 1.17. Структура флюорита.

В спектре КРС кристаллов неискаженного флюоритового типа будет наблюдаться одна линия, частота этой линии для кристалла BaF₂ равна 241 см⁻¹ [82].

Известно, что структурные изменения (кластеры структурных дефектов), которые сопровождают образование флюоритовых нестехиометрических фаз M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы – РЗЭ), вызывают значительное увеличение механической

твердости [83]. В [83] изучено изменения микротвердости кристаллов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, выращенных методом Стокбаргера, с ростом содержания РЗЭ в твердых растворах с $R = Pr, Gd, Tb, Tm$ в интервале 0 – 30 мол.% RF_3 (рис. 1.18).

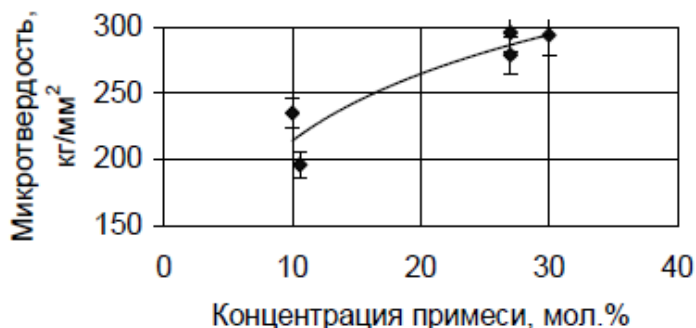


Рис. 1.18. Зависимость микротвердости $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ от концентрации RF_3 .

Из рис. 1.18 видно, что для исследуемого кристалла характерна тенденция повышения микротвердости с ростом концентрации редкоземельного элемента Pr^{3+} .

Фторид бария обладает относительно низким показателем преломления (рис. 1.19).

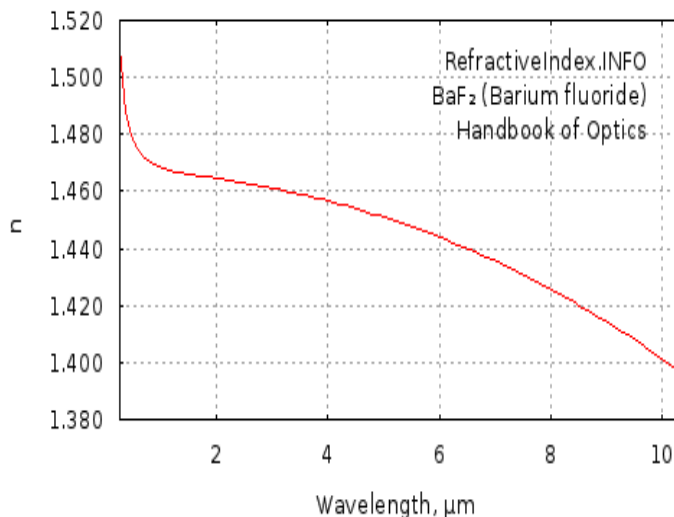


Рис. 1.19. Дисперсия показателя преломления фторида бария.

В [78, 84] приведены фазовые диаграммы систем $BaF_2 - RF_3$ (рис. 1.20).

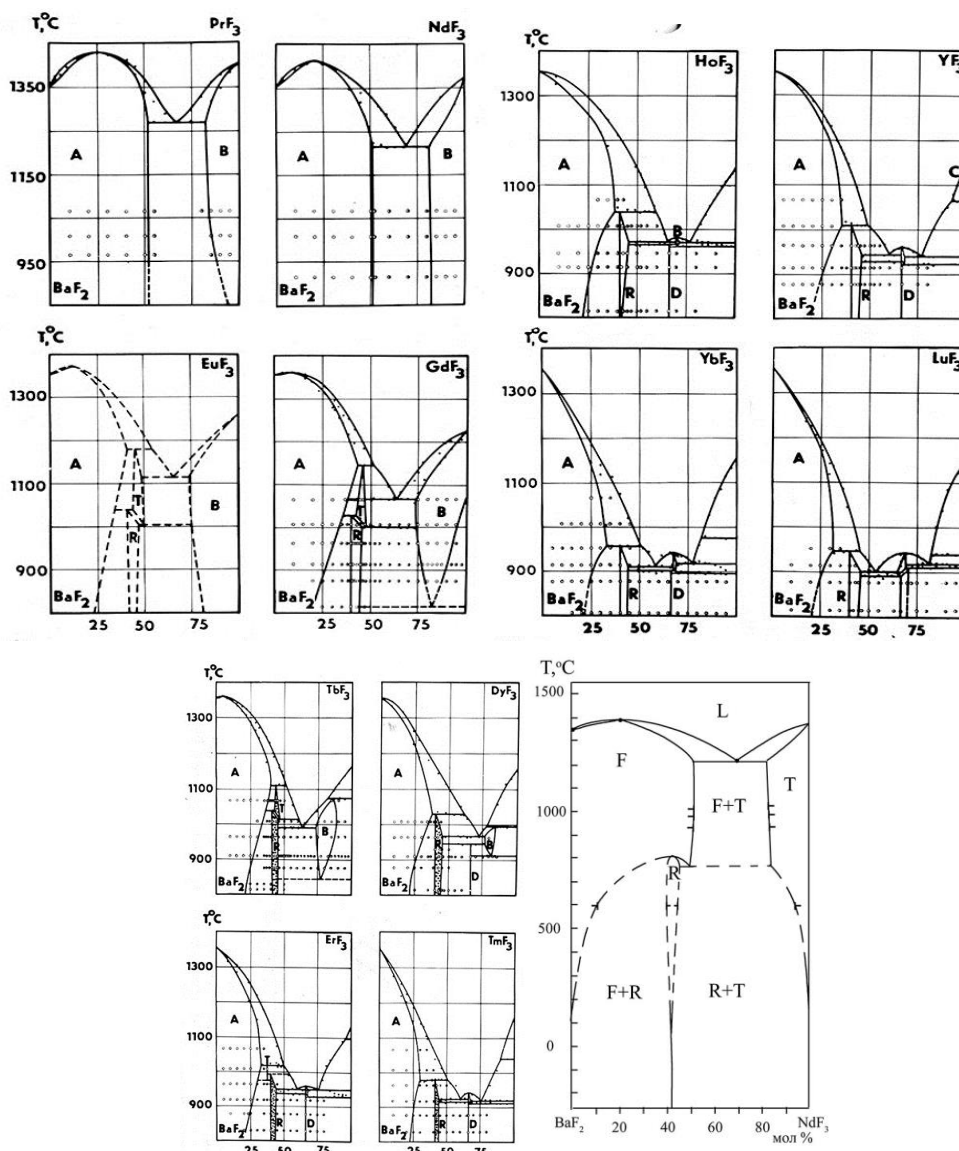


Рис.1.20. Фазовые диаграммы систем $BaF_2 - RF_3$ [78, 84].

При высоких температурах область гомогенности флюоритовой фазы достигает 40-50 мол.% фторидов РЗЭ, однако эта область резко сужается до 10 мол.% уже к 500°C.

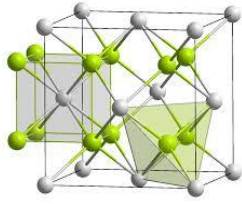
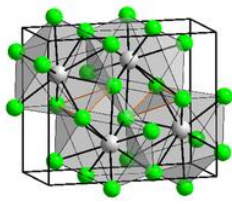
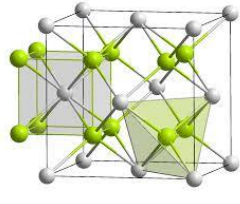
1.7.4. Сравнение свойств PbF_2 и BaF_2

Сравнение основных свойств фторидов бария и свинца приведены в табл.

1.5.

Таблица 1.5. Свойства фторидов бария и свинца.

Свойство	BaF_2 (фторид бария) [85-88]	PbF_2 (фторид свинца) [9, 56, 89]
Кристаллографические характеристики		
Наличие полиморфных модификаций	нет	есть: α - PbF_2 низкотемпературная β - PbF_2 высокотемпературная

Свойство	BaF ₂ (фторид бария) [85-88]	PbF ₂ (фторид свинца) [9, 56, 89]	
Сингония	Кубическая	α -PbF ₂ Ромбическая	β -PbF ₂ Кубическая
Пространственная группа, симметрия	<i>Fm3m</i> флюорит	<i>Rnm</i> PbCl ₂	<i>Fm3m</i> флюорит
Параметры решётки, Å	$a = 0,6196$	$a = 0,6454$ $b = 0,7863$ $c = 0,3899$	$a = 0,5942$
Ионный радиус катиона, нм	Ba ²⁺ 0,138 нм	Pb ²⁺ 0,126	Pb ²⁺ 0,126
Структура	Типа флюорита 	Тип котуннита 	Типа флюорита 
Оптические характеристики			
Область пропускания, мкм	0,14 – 15		0,25 – 11
Показатель преломления	0.3 мкм - 1.5004 0.6 1.4744 1.0 1.4685 5.5 1.44732		0.3 мкм - 1.93665 0.6 1.76489 0.9 1.74455 5.0 1.70805
Прозрачность	130 нм – 14 мкм	250 нм - 11 мкм	
Класс материала	Полифункциональный материал	Оптический функциональный материал	
Теплофизические характеристики			
Температура плавления, °С	1354	822	824
Температура кипения, °С	2250	1292	1293
Механические характеристики			
Плотность, г/см ³	4,89	8,37	7,75
Микротвердость, Па	82 · 10 ⁷		200 · 10 ⁷
Твердость (по Кнуппу), кг/мм ²	82		28
Химическая устойчивость			
Растворимость в воде, г · л ⁻¹	Растворяется при нагревании около 500°С 1,607	Плохо растворяется 0,66	
Получение	Монокристаллы BaF ₂ получают в промышленных масштабах направленной кристаллизацией расплава в вакууме, используя для очистки от кислорода добавку PbF ₂	Дифторид свинца легко получить действием фтористоводородной кислоты на гидроксид (или карбонат) свинца либо осаждением из водных растворов солей свинца фторидом аммония	

Свойство	BaF ₂ (фторид бария) [85-88]	PbF ₂ (фторид свинца) [9, 56, 89]	
Характер связи	Ионная	Ионная	
Ширина запрещённой зоны, эВ	9,1 (широкозонный диэлектрик)	3,25	3,64
Применение	- лазерный, сцинтилляционный материал,	- компонент керамик и эмалей - раствор-расплав при выращивании монокристаллов	

1.7.5. Система фторид свинца – фторид бария

В системах PbF₂–SrF₂, PbF₂–CdF₂ и PbF₂–BaF₂ образуются непрерывные флюоритовые твердые растворы (рис. 1.21), это значит, что стабилизировать кубическую фазу фторида свинца можно путем добавления элементов, образующих с ним сложные фториды кубической структуры, например, фторид бария, фторид кадмия [4, 65, 66, 90, 91].

В соответствии с третьим законом термодинамики непрерывные твердые растворы при снижении температуры должны распадаться или упорядочиваться. По данным проведенных ранее работ, критическая точка купола распада твердого раствора в системе PbF₂–SrF₂ лежит ниже 500 °С, а в системе PbF₂–BaF₂ - около 450 °С [9].

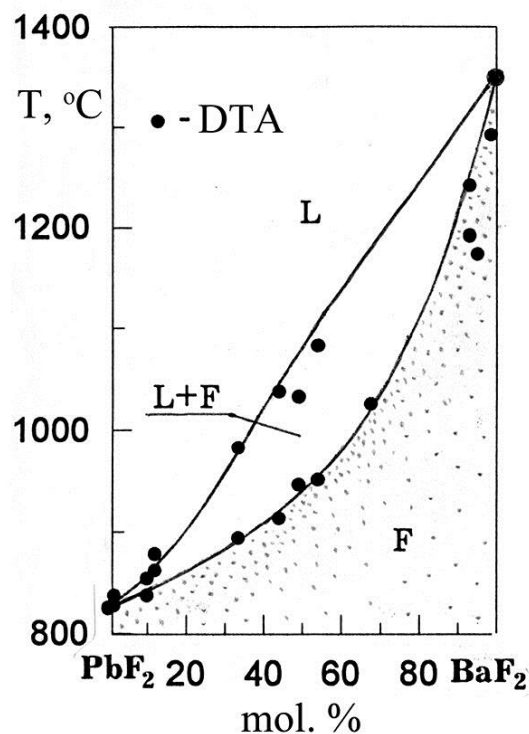


Рис.1.21. Фазовая диаграмма PbF₂–BaF₂.

Добавление CdF_2 к дифториду свинца стабилизирует высокотемпературную кубическую фазу. Твёрдый раствор характеризуется высокой фторид-ионной проводимостью. Возможно упорядочение твёрдого раствора при низкой температуре [92, 93].

1.8. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов

1.8.1. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Nd^{3+}

Основной частью лазера, как известно, является активный элемент. В твердотельном лазере это кристаллический или стеклянный стержень. По существу, кристалл или стекло являются средой, в которой размещены активные частицы. Именно они, находясь в оптическом резонаторе, преобразуют энергию излучения источников накачки в лазерное когерентное излучение. Прозрачные стеклянные и стеклокерамические материалы на основе боратных стекол с высоким содержанием РЗЭ являются перспективными для создания активных элементов лазеров с диодной накачкой.

Наиболее используемыми активными частицами на протяжении 35 лет являются ионы редкоземельного иона неодима Nd^{3+} . Электронная конфигурация этого иона такова, что его энергетический спектр, то есть совокупность энергетических уровней, которыми обладает этот ион, позволяет осуществить наиболее энергетически выгодную четырехуровневую схему работы лазера.

Электронная конфигурация неодима $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$.

Схема нескольких энергетических уровней иона Nd^{3+} эскизно представлена на рис. 1.22.

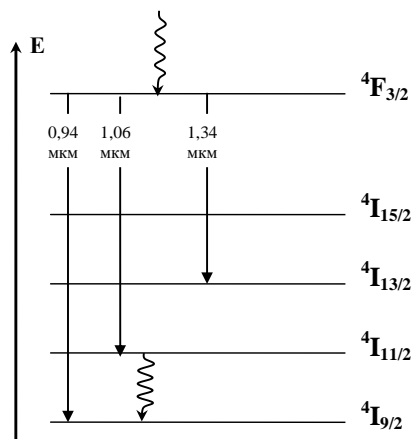


Рис. 1.22. Схема наиболее используемых в фотонике энергетических уровней Nd^{3+} [94].

Энергетические уровни свободного иона неодима вырождены. Это означает, что в случае, когда ион неодима находится в вакууме, энергией, соответствующей данному энергетическому уровню, будут обладать несколько состояний, отличающихся друг от друга ориентацией в пространстве момента количества движения. Когда же ион находится в кристалле, то он оказывается в электрическом неоднородном поле, созданном окружающими его ближними и дальними ионами или ионными группами, образующими кристалл (или стекло). В этом случае энергия уровня будет зависеть от того, как ориентировано электронное облако иона неодима относительно выделенных направлений в кристалле. Говорят, что в таком случае вырождение снимается и уровень расщепляется на штарковские подуровни. Число штарковских компонентов определяется симметрией неоднородного кристаллического поля, которая соответствует симметрии окружения данного иона, и теми состояниями, которые имеют место в свободном ионе. Величина же расщепления определяется силой кристаллического поля, то есть напряженностью этого поля в том месте, где находится примесный ион [95].

В боратных системах за счет больших радиусов первой координационной сферы иона Nd^{3+} концентрационное тушение менее выражено, чем в других системах (кроме ультрафосфатных), что позволяет использовать большие концентрации Nd^{3+} .

Неодим является одним из наиболее широко изученных ионов, используемых в качестве активной примеси, особенно для лазерных устройств. В основном используется ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{11/2}$ переход на длине волны 1,06 мкм. Огромное количество работ были посвящены изучению легированных неодимом оптических стекол и кристаллов, которые привлекли большое внимание в разработке твердотельных лазеров, работающих в ближней ИК-области [95-98]. Однако, гораздо меньше работ посвящено лазерным свойствам иона Nd^{3+} в прозрачной оксифторидной стеклокерамике, потому что Nd^{3+} не всегда эффективно входит в кристаллические фазы, выделяющиеся при контролируемой кристаллизации стекла.

Для стекол, легированных неодимом, характерны относительно широкие полосы поглощения. На рис. 1.23 показаны полосы поглощения в фторборатном стекле [95].

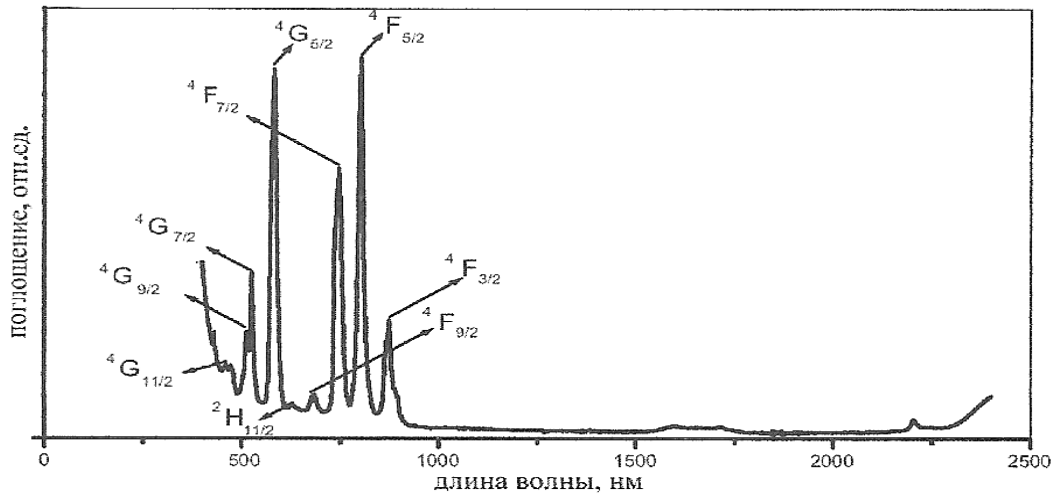


Рис. 1.23. Спектр поглощения стекла с Nd^{3+} при комнатной температуре [96].

Люминесценция как в стеклах, так и кристаллах и СКМ, в основном, изучается на переходах ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$ (длина волны для разных стекол 1045 - 1062 нм) и ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$ (870 - 880 нм). На рис. 1.24 приведен характерный вид спектров люминесценции, соответствующих этим переходам.

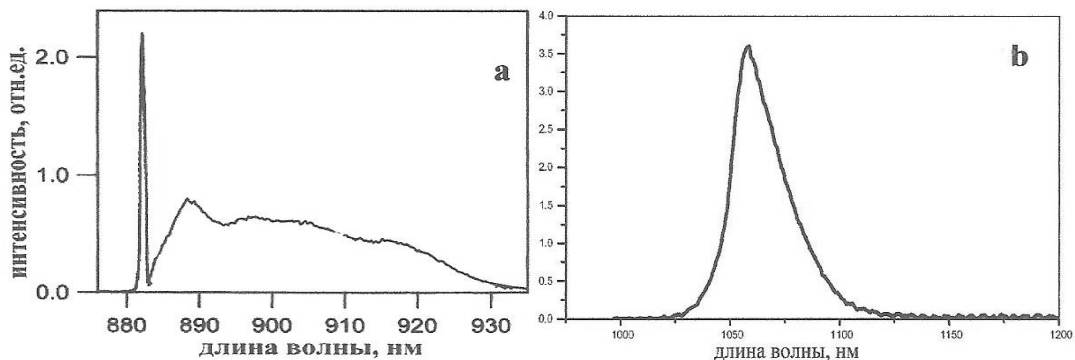


Рис. 1.24. Спектры люминесценции стекла, легированного Nd^{3+}
 а) ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, б) ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$.

Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы, состоящие из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (рис. 1.24. а) и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (рис. 1.24. б) ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением. Подобный спектр люминесценции характерен для всех стекол, активированных Nd^{3+} .

Контролируемая кристаллизация стекла и флуоресцентные свойства ионов Nd^{3+} на лазерном переходе ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$ в прозрачном оксифторидном СКМ, содержащем фазы PbF_2 были рассмотрены в [5]. Спектры люминесценции Nd^{3+} в стеклах, поликристаллах и СКМ существенно различаются. Линия «0-0» межштарковского перехода ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$ в Nd^{3+} при $T=77$ К в частично закристаллизованных стеклах представляет собой, по-видимому, суперпозицию двух типов центров люминесценции Nd^{3+} .

рис.1.25 приведены спектры люминесценции стекол и СКМ, полученных в результате термообработки в режимах, указанных в подписи к рис. 1.25 (спектры 1–3). Для удовлетворительной идентификации на рис. 1.25 приведены также спектры люминесценции поликристаллических образцов β -PbF₂:Nd (рис. 1.25, спектр 4) и PbV₂O₄:Nd (рис. 1.25, спектр 5) [5].

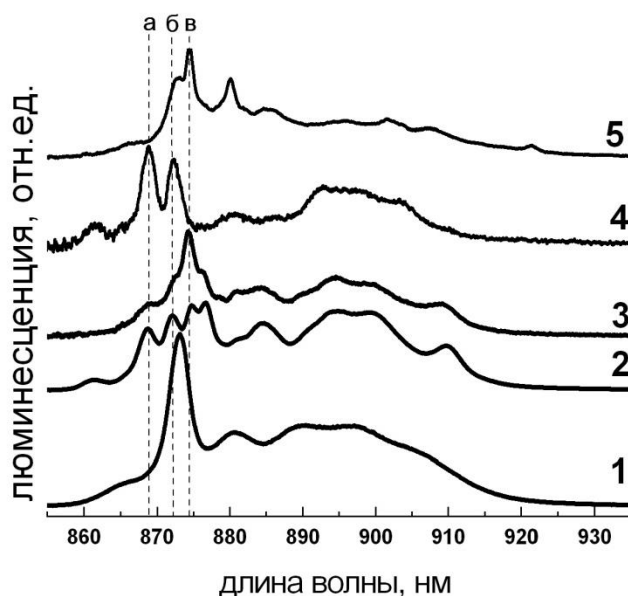


Рис. 1.25. Спектры люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2}$ – ${}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в стеклах и СКМ (пунктирными линиями обозначены: а) 868,8 нм, б) 872,3 нм, в) 874,5 нм):

1. исходное стекло 50PbF₂ – 30PbO – 20B₂O₃ – 1NdF₃,
2. СКМ из исходного стекла (ТО 390 °С, 2 часа),
3. СКМ из исходного стекла (ТО 450 °С, 1 час),
4. β -PbF₂:Nd (поликристалл),
5. PbV₂O₄:Nd (поликристалл).

Сравнение спектров люминесценции Nd^{3+} в стеклах и СКМ со спектрами поликристаллических образцов подтверждает, что ионы Nd^{3+} с большой вероятностью входят как во фторидную, так и в боратную кристаллическую фазу.

Таким образом, перспективной задачей является подбор состава стекла для получения СКМ с одной кристаллической фазой β -PbF₂.

1.8.2. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Er³⁺

Электронная конфигурация Эрбия [Xe] 4f¹²6s².

Спектр поглощения стекла, активированного Er, показан на рис. 1.26.

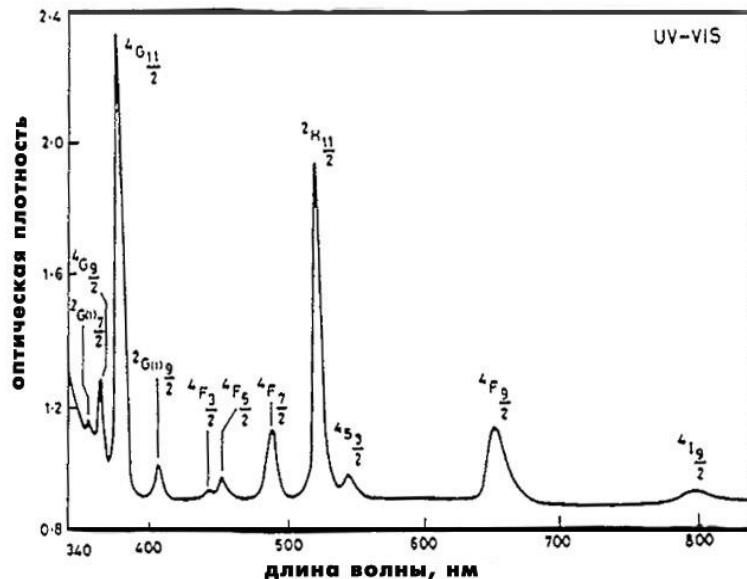


Рис. 1.26. Спектр поглощения иона эрбия в литий-боратном стекле [46].

На спектре видно много узких полос поглощения, характерных для иона Er в стеклах. Они отвечают за переходы с нижнего уровня $^4I_{15/2}$ на уровни $^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ и $^4I_{9/2}$.

В статье [7] рассматриваются особенности люминесценции Er^{3+} в легированном галогенами аморфном диоксиде кремния. При отсутствии концентрационного тушения, связанного с образованием кластеров, квантовая эффективность возбуждения люминесценции лазерного перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} может быть высокой. Такие лазеры и усилители актуальны для телекоммуникационного диапазона длин волн в области 1.55 мкм.

Для ионов Er в больших концентрациях характерна ап-конверсия (рис. 1.27) [99]. Благодаря сложной схеме энергетических уровней иона Er^{3+} , в концентрированных эрбиевых материалах возможны разнообразные процессы передачи возбуждений. Например, на спектрально-люминесцентные параметры эрбиевых материалов сильно влияют процессы ап-конверсии, когда в начальном состоянии два иона находятся на метастабильном уровне $^4I_{13/2}$, а в конечном состоянии один ион переходит в основное состояние, а другой – в высокоэнергетическое состояние $^4I_{9/2}$ [99]. Для эффективной ап-конверсии очень важно выбрать подходящий материал матрицы с «коротким» фононным спектром (высокие частоты фононов кристаллической решетки приводят к безызлучательной релаксации), широкой полосой пропускания и другими функциональными свойствами, например, хорошей биосовместимостью для медицинских применений.

Даже при умеренной концентрации эрбия, когда еще нет явного образования кластеров, ведущего к расслоению оксидов на отдельные, несмешивающиеся фазы, в силикатных стеклах происходит значительное снижение квантовой эффективности люминесценции лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ из-за эффекта ап-конверсии. Этот эффект вызван парным взаимодействием близкорасположенных в матрице ионов, одновременно находящихся в возбужденном состоянии ${}^4I_{13/2}$, результатом которого является безызлучательная релаксация одного из них в основное состояние ${}^4I_{15/2}$ и возбуждение другого на более высокий энергетический уровень ${}^4I_{11/2}$ [91].

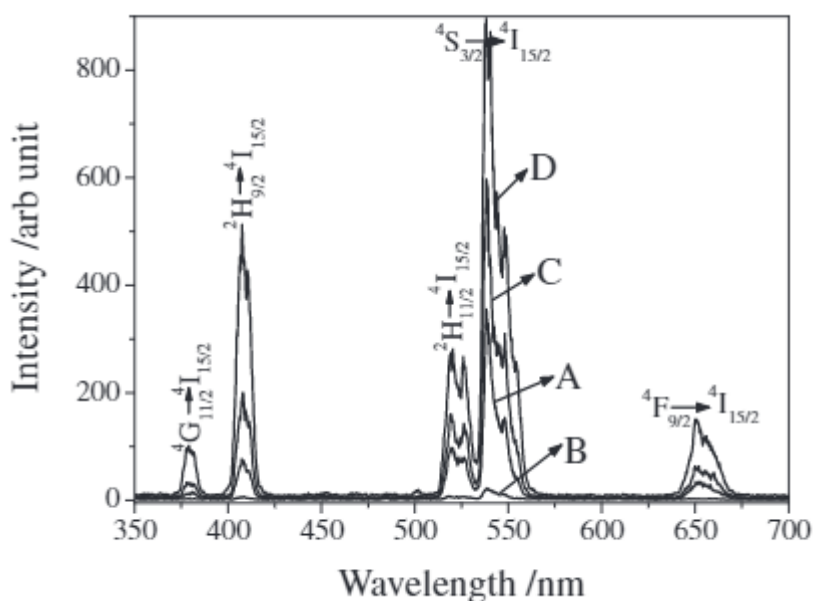


Рис. 1.27. Спектры ап-конверсионной люминесценции коллоидных растворов. (A) гексагональная фаза $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (B) гексагональная фаза $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (C) кубическая фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и (D) гексагональная фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Ап-конверсионные лазеры называют антистоксовыми, так как длина волны излучения меньше, чем длина волны накачки (в большинстве обычных лазеров с оптической накачкой реализуется противоположная ситуация, описываемая законом Стокса). Ап-конверсионная схема накачки заключается в поглощении активной средой нескольких фотонов, вследствие чего энергия перехода с конечного энергетического уровня превышает энергию каждого из поглощённых фотонов.

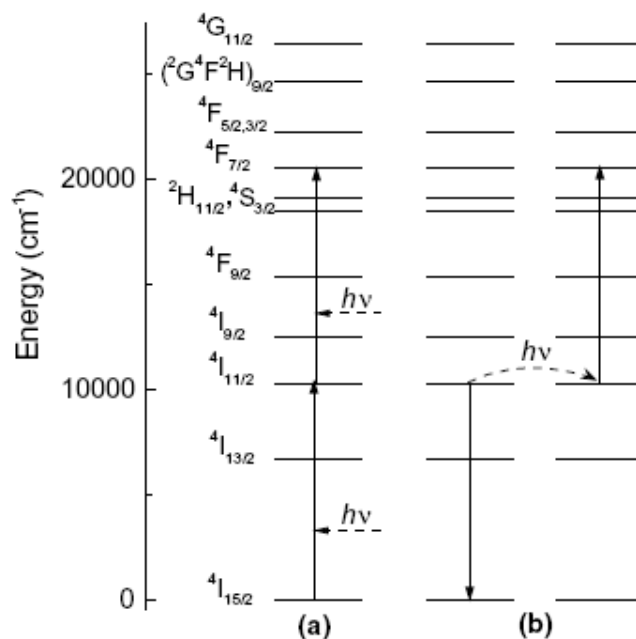


Рис. 1.28. Возможные механизмы люминесценции Er:
 а) поглощение из возбужденного состояния,
 б) ап-конверсия [99].

Таким образом, люминесценция в видимом диапазоне при ИК-накачке на длине волны 975 нм может быть возбуждена за счет ап-конверсионного заселения высоколежащих термов или в результате поглощения из возбужденного состояния (переход $4I_{11/2} \rightarrow 4F_{7/2}$).

На рис. 1.29 представлены спектры люминесценции Er в стекле состава $50SiO_2-50PbF_2-3ErF_3$ и СКМ на его основе.

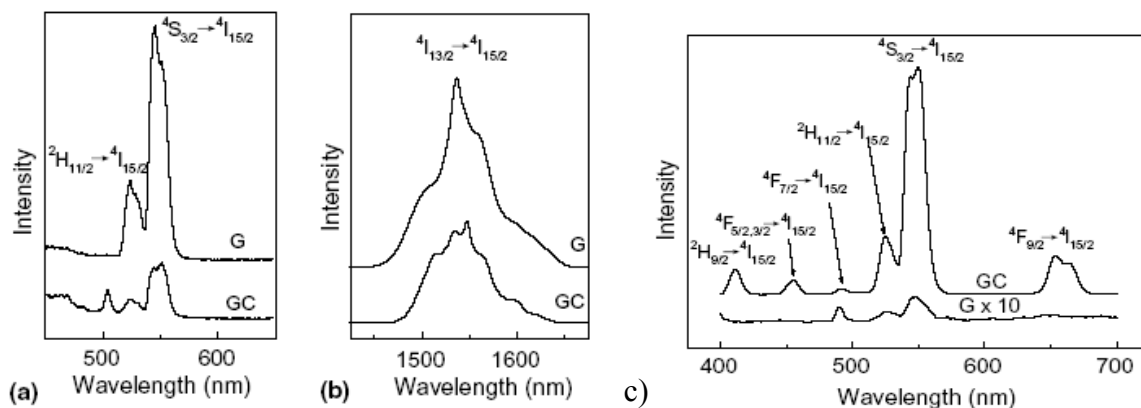


Рис. 1.29. Спектры люминесценции стекла (G) и СКМ (GC) [7]:
 а) возбуждение 378 нм, б) и с) возбуждение 980 нм.

Из рисунка видно, что в образцах СКМ становится заметной штарковская структура уровней. Интенсивность ап-конверсионной люминесценции в СКМ возрастает многократно.

В [100] показано изменение спектров поглощения и ИК-люминесценции оксифторидных стекол состава $(\text{SiO}_2)(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CdF}_2)(\text{PbF}_2)(\text{ZnF}_2):x(\text{ErF}_3)$ после контролируемой кристаллизации (рис. 1.30).

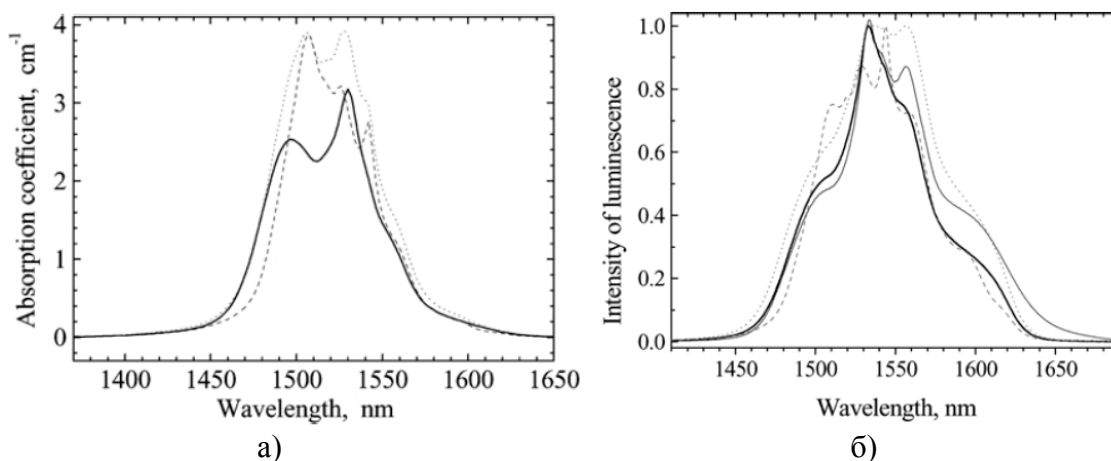


Рис. 1.30. а) Спектр поглощения Er^{3+} на переходе ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
 б) Спектр люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
 сплошная линия - исходное стекло, пунктир - термообработка 440 °С, 5 ч, точечная линия - термообработка 400°С, 4 ч, тонкая линия – теллуридное стекло.

Наблюдается проявление отдельных штарковских компонент и перераспределение интенсивности компонент спектра.

1.8.3. Спектроскопия стекол, СКМ и кристаллов, легированных Eu^{3+}

Спектр поглощения стекла, активированного Eu , представлен на примере состава $4\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$.

Исследование спектров поглощения $4\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ проводилось в спектральном диапазоне от 300 до 1100 нм. Три линии поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, соответствуют известным Eu^{3+} - электронным переходам. Полоса поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ имеет меньшую интенсивность, но находится в хорошем согласовании со спектральными характеристиками второй гармоники $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ – лазерного излучения и может быть использована для эффективной накачки $4\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$. В качестве источника накачки используется высокояркостный EP 2036 – 150B Paralight Corp светоизлучающий диод, который имеет хорошее согласование со спектральной линией поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ($\lambda_{\text{max}} = 485$ нм). Спектры люминесценции $4\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ образца стекла представлены рис. 1.31.

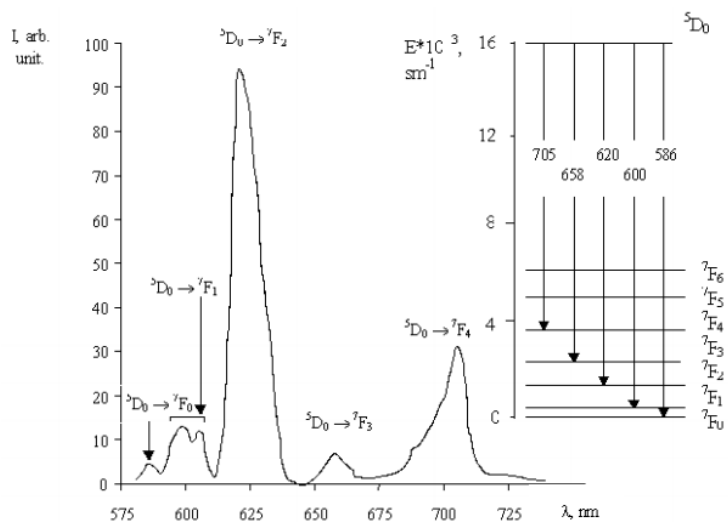


Рис. 1.31. Спектры люминесценции $4\text{SrO}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Были получены пять неомогенных неструктурных широких полос поглощения: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{max}} = 586$ нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda_{\text{max}} = 600$ нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 658$ нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 705$ нм) [101]. Спектры поглощения $4\text{SrO}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в спектральном диапазоне от 430 до 570 нм и энергетическая диаграмма Eu^{3+} представлены на рис. 1.32.

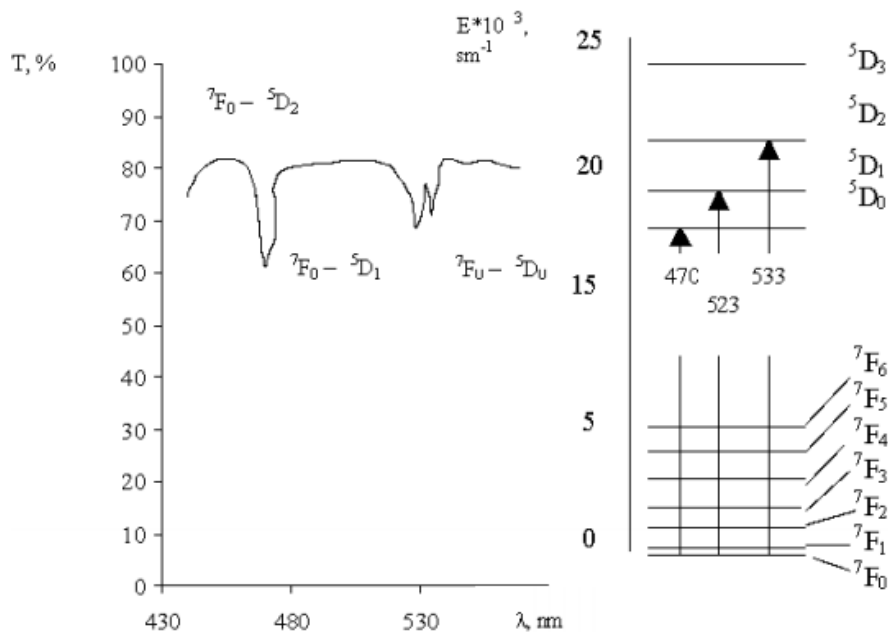


Рис.1.32. Спектры поглощения $4\text{SrO}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в спектральном диапазоне от 430 до 570 нм и энергетическая диаграмма Eu^{3+} .

Спектры люминесценции LaF_3 , легированного 5% Eu^{3+} , при комнатной температуре показаны на рис.1.33.

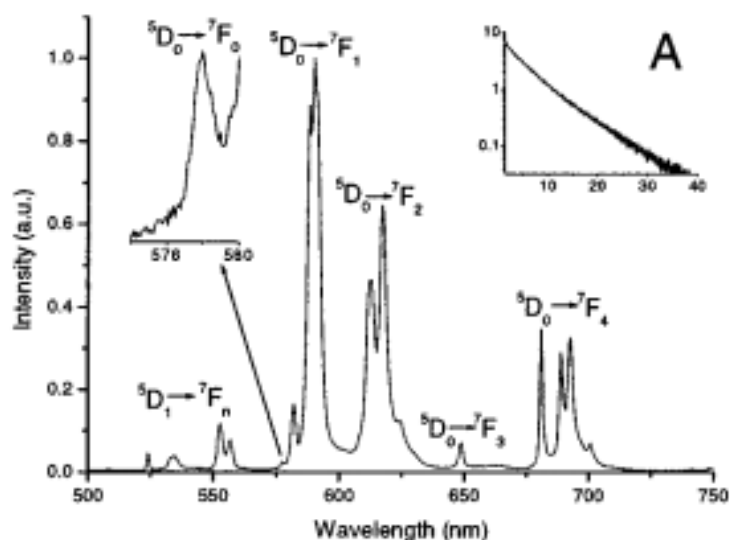


Рис. 1.33. Спектр люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=397$ нм) частиц $\text{LaF}_3:\text{Eu}$, диспергированных в CH_2Cl_2 с Eu^{3+} с концентрацией $\sim 10^{-3}$ М. Врезка слева - высоко разрешенный спектр (0.09 нм) пика перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ на 578 нм. Врезка справа - затухание люминесценции уровня ${}^5\text{D}_0$ на 591 нм ($\lambda_{\text{ex.}}$ 397 нм).

В спектре люминесценции можно увидеть характерные переходы Eu^{3+} с уровней ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_0$. Все ионы Eu^{3+} находятся в одинаковом локальном окружении, так как наблюдается только один пик из перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ на 578 нм. Эти два энергетических уровня являются невырожденными, поэтому один пик будет наблюдаться, когда все ионы Eu^{3+} находятся в той же среде. Симметрию кристаллического участка, в которой находятся ионы Eu^{3+} , можно определить исходя из отношения интенсивностей магнитного дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и электрического дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ гиперчувствительный, а переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ нечувствителен к среде. Если локальное окружение обладает центром инверсии - переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ является доминирующим, а без инверсии интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ наибольшая [102]. Посчитанное соотношение интенсивности равно 0,95, что хорошо согласуется с симметрией C_2 , аналогично в ионе La^{3+} в объеме LaF_3 [103].

1.9. Выводы из обзора литературы

1. Развитие оптики и фотоники требует получения новых материалов с хорошими оптическими свойствами. Основными достоинствами стекол и СКМ как материалов для фотоники по сравнению с монокристаллами являются их технологичность и возможность создавать крупные лазерные элементы и оптические волокна с большой емкостью к

активирующим добавкам, изотропность и однородность свойств, обусловленные, в частности, равномерным распределением активаторов по объему тела. Активированные неодимом и эрбием стекла и прозрачные СКМ широко исследуются в качестве материалов для ИК-лазеров.

2. Барий-боратные стекла изучены довольно хорошо, показано, что вследствие высокой механической прочности, большого показателя преломления и относительно невысокой температуры плавления, они являются перспективными оптическими материалами. В бариевой системе получают твердые и стойкие стекла, кристаллизуется одна кубическая фторидная фаза, но РЗ примеси не входят в эту фазу. Температуры стеклования барий-боратных стёкол лежат в интервале 450-605°C. Составы стёкол находятся в пределах от 32 до 83 мол.% оксида бора.
3. Система фторид свинца – оксид свинца – оксид бора интересна очень широкой областью стеклования. Таким образом, система позволяет получить стекло с большими концентрациями фторида. Стекла в этой системе синтезируют при относительно низких температурах, они обладают высокой плотностью, показателем преломления, ионной проводимостью. Из-за большой разницы в молярных массах свинцовых и боратных компонентов даже небольшие изменения соотношения компонентов могут приводить к заметным изменениям свойств стекла, что облегчает получение материалов с заданными свойствами. В свинцовой системе могут кристаллизоваться две фторидные фазы - кубическая и орторомбическая. При этом вхождение активаторов в кубическую фазу очень эффективно.
4. Фторид свинца является перспективным компонентом СКМ, т.к. его высокотемпературная модификация (β -PbF₂) кристаллизуется в флюоритовой ячейке, он легко образует твердые растворы с фторидами РЗЭ, что должно положительно сказаться на эффективности вхождения РЗ-активатора в кристаллиты. Фториды могут играть роль катализаторов кристаллизации в оксидных стёклах.
5. Фторидные кристаллические фазы являются эффективными люминесцентными и лазерными материалами. Фториды обладают более

низкоэнергетическим фононным спектром и большим диапазоном прозрачности, чем оксиды, большей химической стойкостью и механической прочностью, чем другие галогениды, высокой теплопроводностью. При синтезе фторидов важными проблемами являются окисление кислородом воздуха и особенно пиролиз, вызванный взаимодействием с адсорбированной водой [104]. Поэтому синтез нужно проводить в сухой и, по возможности, не окислительной атмосфере. При активировании фторидных кристаллов РЗЭ (Pr, Nd, Eu, Ho, Er) можно получать люминесцентные материалы со свечением в видимой и ИК-области.

6. Кубические фториды бария и свинца изоструктурны и образуют ряд твердых растворов. В двойных системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ (где Ln = РЗЭ) имеются широкие области существования твердых растворов с кубической структурой типа флюорита. Для систем, содержащих фторид свинца область температур ниже 600°C изучена слабо. В процессе формирования гертеровалентных твердых растворов образуются кластерные дефекты.
7. Оксифторидные стеклокристаллические материалы сочетают все лучшие свойства фторидных нанокристаллов, управляющих оптическими свойствами РЗИ, а также технологичность и прекрасные макроскопические свойства оксидных стекол (химическая устойчивость, механическая прочность и оптическое качество). Основными проблемами в получении СКМ являются выпадение паразитных фаз (эта проблема характерна для систем $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, 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 систем $\text{BaF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$).

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика реактивов и материалов

Все используемые в работе реактивы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Используемые реактивы.

п/п	Название реактива	Химическая формула	Марка или квалификация	ГОСТ, ТУ или производитель
1	Оксид бора (борный ангидрид)	B ₂ O ₃	ОСЧ 12-3	ТУ 6-09-3558-79
2	Карбонат бария	BaCO ₃	ОСЧ 9-2	МРТУ 6-09-1605-64
3	Оксид свинца	PbO	ОСЧ	
4	Фторид бария	BaF ₂	ЧДА	ГОСТ 7168-75
5	Фторид свинца	PbF ₂	ОСЧ 7-3	ТУ 6-09-2037-72
6	Фторид неодима	NdF ₃	ОСЧ	ТУ 48-4-378-76
7	Фторид эрбия	ErF ₃	ОСЧ	МРТУ-6-09-3335-66
8	Фторид европия	EuF ₃	ОСЧ	
9	40 вес.% водная фтороводородная кислота	HF		TECH System
10	Нитрат бария	Ba(NO ₃) ₂	99,99%	Vekton, Санкт-Петербург
11	Нитрат свинца	Pb(NO ₃) ₂	х.ч. 99,5%	ГОСТ 4236-77 ООО Логосиб, Иркутск
12	Нитрат европия	Eu(NO ₃) ₂	х.ч. 99,5%	

В работе применялись материалы, описанные в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Используемые материалы.

№ п/п	Название материала	Марка	ГОСТ или ТУ	Свойства
1	Термопара	Термопара хромель – алюмель (ТХА)	ГОСТ 6616-94	Диапазон измерения при длительном измерении - 200...+1000°C
2	Тигли корундовые	-	ГОСТ 9147-80	Изготовлены из вакуум-плотного керамического материала КВПТ с нулевой открытой пористостью на основе оксида алюминия. Объем тигля 5, 10 и 30 мл.
3	Ступка с пестиком агатовые	-	ГОСТ 801-78 или ГОСТ 380-71	-
4	Фторопласт	(C ₂ F ₄) _n	ГОСТ 10007-80	Фторопласт-4

№ п/п	Название материала	Марка	ГОСТ или ТУ	Свойства
5	Форма латунная			Полированная толстостенная форма для отливки круглых образцов
6	Форма дюралевая			Полированная форма для отливки образцов в виде столбиков с Ø 5мм

2.2. Оборудование

2.2.1. Печь для варки стекол и синтеза твердых растворов

Печь муфельная ПМ-12М1 применялась для варки стёкол и синтеза твердых растворов твердофазным методом, ее характеристики представлены в таблице 2.3. Печь снабжена ПИД регулятором температуры.

Таблица 2.3. Технические характеристики печи ПМ-12М1.

Характеристики	Значения
Диапазон регулируемых температур внутри муфеля, °С	до 1250
Терморегулирование	авт. с погрешностью ± 0,5%
Объем рабочей камеры, л	8,0
Максимальная потребляемая мощность, кВт	4,0
Потребляемая мощность в режиме поддержания температуры 1000 °С, кВт	1,0
Напряжение питания, В/Гц	220/50
Габаритные размеры, мм	470x 500x 600
Тип термопары	ТХА
Точность поддержания температуры, %	3
Материал нагревательного провода	KANTHAL
Масса, кг	53

Печь снабжена микропроцессорным регулятором температуры РТ-1200. Печь выходила на стабильный режим за 1 – 2 часа в зависимости от необходимой температуры.

2.2.2. Прецизионная печь для отжига и термообработки стекол

Печь сопротивления из нихромовой проволоки с блоком управления, состоящим из силового блока СБ25М3 и регулятора температуры ТЕРМОДАТ-14Е5, была смонтирована в ходе работы для отжига и

термообработки стеклянных прекурсоров. Термодат-14Е5 и СБ25М3 были смонтированы в одном корпусе с отдельными пускателями для управляющей и силовой части. Регулятор позволяет записывать до 35 программ, включающих нагрев с заданной скоростью, выдержку при заданной температуре и охлаждение с заданной скоростью. В работе печь с регулятором поддерживала заданные температуры в диапазоне от 200 до 600°С с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.2.3. Вспомогательное оборудование

В работе были использованы электронные весы Explorer Ohaus для взвешивания шихты и образцов.

Обработка поверхности производилась на станке («Станок для огранки камней» Т-080.00.00 НПФ «Тогран»), снабжённом двигателем, вращающим вал, на который надевается планшайба. Процесс осуществлялся с водой – с использованием планшайб с зернистостью 60/40 и 40/28 для сокращения времени шлифовки и улучшения качества поверхности. На том же станке проводилась полировка образцов на оловянной планшайбе без воды. Качество поверхности оценивалось визуально. Толщина образцов в среднем составила 2-3 мм.

Для измерения размеров образцов использовался штангенциркуль по ГОСТ 166-80.

2.3. Методики синтеза образцов

2.3.1. Методика синтеза стеклянных прекурсоров

Для синтеза стеклянных прекурсоров были подготовлены навески соответствующих составов. Навески были тщательно перемешаны в агатовой ступке, помещены в корундовый тигель с крышкой и поставлены в предварительно нагретую печь. Масса навески шихты для одного эксперимента составляла $\sim 6 - 8$ г.

Шихты, содержащие карбонат бария, предварительно фриттовались при температуре 550°С в течение 30 мин для предотвращения вспучивания при варке.

Варка стёкол осуществлялась при температурах 950-1050°С на воздухе в течение 20-30 минут. Для предотвращения пирогидролиза

фторидов в печь были помещены пластинки фторопласта по 8-10 г на каждый синтез образца, таким образом в печи поддерживалась неконтролируемая фторирующая атмосфера [105]. Затем расплав выливали в стальную или дюралевую форму. Толщина образцов составляла 3-4 мм.

После синтеза круглые отливки стекла отжигали при температурах на 20-50°C ниже T_g для снятия термических напряжений, которое контролировалось полярископом ПКС-500. В среднем для снятия напряжений было достаточно 3-4 часов отжига. Образцы в корундовых тиглях помещали в печь для отжига, в которой задавалась программа быстрого нагревания до температуры обработки (скорость 10°C/мин), выдержки при заданной температуре и охлаждения (скорость охлаждения от температуры обработки до 100°C составляла 2°C/мин). Стёкла не деформировались, внешний вид остался прежним.

Образцы в виде столбиков для дилатометрических измерений не подвергали предварительному отжигу.

Образцы для спектроскопических исследований, измерений микротвёрдости и показателя преломления должны быть плоскопараллельными, прозрачными и хорошо отполированными. Поэтому подготовка стёкол и стеклокристаллических материалов включает в себя стадии шлифовки и полировки. Каждая операция производилась поочерёдно для каждой стороны стекла или стеклокерамического материала.

Шлифовка. Обработка поверхности производилась на станке, снабжённом двигателем, вращающимся валом, на который надевается планшайба. Процесс осуществлялся с водой в две стадии – с использованием планшайб различной зернистости для сокращения времени шлифовки и улучшения качества поверхности: 60/40 и 40/28.

Полировка. Полировка образцов проводилась на том же станке. В ряде случаев отшлифованный образец наклеивали на кич при помощи мастики; затем производилась полировка с использованием керамической планшайбы. По достижении необходимого качества полировки кич нагревали для размягчения мастики и отклеивания образца. Некоторые образцы полировались на оловянной планшайбе без воды.

Качество поверхности соответствовало среднеквадратичному отклонению профиля шероховатости (rms) 60 ± 10 нм. Толщина образцов в среднем составила 1,5 – 2,5 мм.

2.3.2. Методика термообработки стеклянных прекурсоров для получения фторидных кристаллических фаз

Температуры термообработок подбирали таким образом, чтобы они лежали выше температуры стеклования исходных стекол. Затем, исходя из результатов кристаллизации на первом этапе, были выбраны дополнительные температуры обработки.

Образцы в корундовых тиглях помещали в печь для отжига и термообработок, в которой задавалась программа быстрого нагревания до температуры обработки (скорость $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), выдержки при заданной температуре и охлаждения (скорость охлаждения от температуры обработки до 100°C составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$).

2.3.3. Методика синтеза твердых растворов фторидов твердофазным методом

Сложность синтеза твердых растворов на основе высокотемпературной модификации PbF_2 заключается в том, что фторид свинца при повышенной температуре во влажном воздухе подвергается пирогидролизу, который протекает с заметной скоростью, начиная с 400°C , промежуточным продуктом реакции является оксифторид Pb_2OF_2 . Недопущение замещения фтора на кислород требует уменьшения температуры и времени синтеза, но с другой стороны, наличие полиморфного перехода требует проводить синтез при температуре заведомо выше температуры этого перехода. Применение неокислительной (восстановительной) атмосферы может приводить к частичному восстановлению Eu^{3+} до Eu^{2+} [106], что может исказить спектроскопические данные.

Визуальным индикатором прохождения твердофазного синтеза является спекание порошка. А признаком окисления – появление желтого или бурого цвета (фторид бария и фторид свинца – белые, высокотемпературная модификация оксида свинца – желтая).

Навески для синтеза составляли по 2 г. Синтез проводили в закрытых корундовых тиглях в печи ПМ-12М1 при различных температурах на воздухе в течение 2 часов, затем образцы извлекались из печи, тщательно перетирались в агатовой ступке и снова помещались в печь при той же температуре на 2 часа.

В печи создавали фторирующую атмосферу для предотвращения пирогидролита методом пиролиза фторопластовых пластин (фторопласт-4). Однофазный состав и соответствие флюоритовой структуры образцов были подтверждены с помощью рентгенофазового анализа (РФА). В случае, когда синтез проводили без фторирующей атмосферы, наблюдали небольшую долю около 1-2% окисленной фазы, которую контролировали по наиболее интенсивному пику оксифторида свинца Pb_2OF_2 $2\Theta=26.75^\circ$ (рис. 2.1).

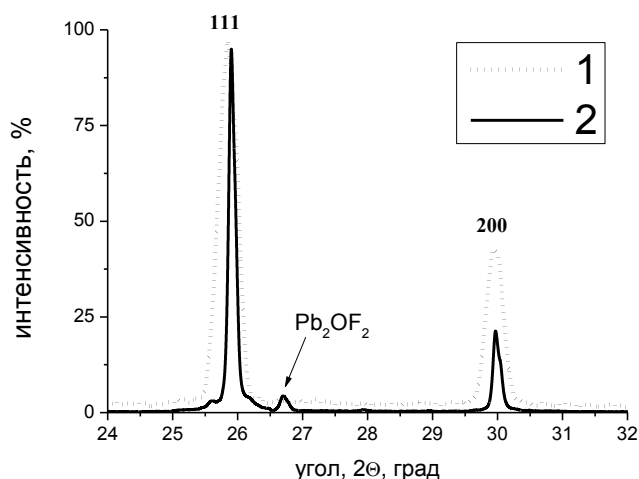


Рис. 2.1. Фрагмент рентгенограмм препаратов, полученных из шихты состава $0.95 PbF_2 - 0.05 EuF_3$: синтез во фторирующей атмосфере (1), синтез на воздухе (2). Рефлексы, относящиеся к твердым растворам на основе кубического фторида свинца, обозначены соответствующими индексами.

2.3.4. Методика синтеза твердых растворов фторидов методом соосаждения

Образцы фторидов в низкотемпературной области синтезировали методом соосаждения из водных растворов по методике, описанной в [107-109] в полипропиленовых реакторах.

В первую очередь готовили растворы нитратов бария, свинца и европия в бидистиллированной воде (0,2 моль/л), затем растворы смешивали и покапельно добавляли в раствор фтороводородной кислоты (2-кратный избыток 5 об.% HF) при постоянном перемешивании магнитной

мешалкой. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллярованной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат ионы и высушивали на воздухе при температуре 40-50°C.¹

2.4. Методы исследования

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) в данной работе использовали для идентификации состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стёкол и синтезе твердых растворов.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ 10-70°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг. Обработка экспериментальных данных и интерпретация фазового состава исследуемых образцов производилась с помощью электронного каталога PCPDFWIN, базы JCPDS-ICDD и программного пакета EVA, а расчет параметров с помощью TOPAS (v.4.2).

2.4.2. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился на дериватографе MOM Q-1500D, в качестве эталона использовался оксид алюминия Al_2O_3 . Нагревание проводили при скорости подъёма температуры 10°C/мин в диапазоне температур от 20 до 1000°C. Точность определения температуры $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для оценки процессов улетучивания легколетучих компонентов шихты одновременно с кривыми ТА и ДТА применяли регистрацию кривой изменения массы образца (термогравиметрический анализ (ТГ)).²

¹ Синтез был проведен в Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Автор выражает благодарность за помощь н.с. Маяковой М.Н.

² Анализ был проведен в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, автор выражает благодарность с.н.с. к.х.н. Кузнецову С.В.

2.4.3. Дилатометрический анализ

В измерениях использовался кварцевый дилатометр Ботвинкина. Характеристики индикатора: цена деления - 0,002 мм, число делений 100, один оборот стрелки индикатора соответствует перемещению на 0,2 мм, предел измерения – 2 мм. Нагревание проводили при скорости подъёма температуры 10°С/мин в диапазоне температур от 20 до 500°С [75]. Точность определения температуры ± 2 °С. Для анализа использовали образцы в виде цилиндрических столбиков \varnothing 5 мм и длиной 40-50 мм с полированными торцами. Для каждого состава изготавливали по 3 столбика, каждый столбик измеряли по 3-4 раза.

2.4.4. Элементный анализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использовался для определения реальной концентрации элементов в стеклах. Полученные данные были использованы для оценки улетучивания компонентов, а также вхождения в стекло материала тигля.

Образцы для анализа представляли собой полированные пластинки, покрытые тонким электропроводящим слоем (углерод).

Анализ производится на установке VEGA-3-LMU (Tescan) и Inca Energy X-MAX-50 (Oxford Instruments), совмещающей функции сканирующего электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализатора. Программное обеспечение AZTec использовалось для сбора и обработки данных.

Количественный анализ проводили в нескольких точках (не менее 6 для каждого образца), заданных оператором.³

2.4.5. Измерение микротвердости

Микротвердость стекол и СКМ определяли, вдавливая алмазную пирамиду Виккерса с квадратным основанием и углом между гранями,

³ Анализ был проведен на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ, автор выражает благодарность ведущему инженеру Сайфутярову Р.Р.

равным 136° , при различных нагрузках. Величину микротвердости вычисляли по формуле:

$$H = \frac{1854P}{L^2}, \text{ кг/мм}^2, \quad (2.1)$$

где P – нагрузка, г,

L – длина диагонали отпечатка, мкм [110].

Значение твердости образца - среднее арифметическое, полученное из результатов 5-6 измерений микротвердости при разных нагрузках.

Измерения проводили на микротвердомере ПМТ-3. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластики. Нагрузки выбирались так, чтобы не было растрескивания образцов. Для каждой нагрузки делалось не менее 5 отпечатков. Измерения проводились на обеих сторонах образцов, для каждой нагрузки делалось по 5 отпечатков, каждый отпечаток измерялся трижды. Использовалось от шести и более вариантов весовых нагрузок на каждый образец. Средняя погрешность измерений составила $\sim 8-10 \text{ кг/мм}^2$.

2.4.6. Измерение показателя преломления и дисперсии

Показатель преломления образцов измерялся с помощью геммологического рефрактометра РГ-1 (производитель – КЛИО), пределы измерения которого $1,3 - 1,81$.

Максимальное измеряемое значение соответствует показателю преломления используемой иммерсионной жидкости. Исходя из предполагаемого показателя преломления для измеряемых образцов, использовалась иммерсионная жидкость 1,80+ refractive index liquid for refractometers производства GEM. Погрешность измерений составила $\pm 0,002$.

Для составов с показателем преломления больше 1,8, показатель преломления измеряли методом Лодочникова с помощью микроскопа МИН-8. Пластинку исследуемого образца с плоскопараллельными полированными поверхностями закрепляли на стекле с нанесенной горизонтальной риской, причем боковая грань исследуемого образца была перпендикулярна нанесенной риске. Стекло помещали на столик Лодочникова, и, поворачивая столик вокруг горизонтальной оси, меняли угол падения лучей на пластинку, при этом наблюдали и измеряли

смещение тени от риски. Показатель преломления рассчитывали по формуле Лодочникова:

$$n^2 = \left(\frac{d \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{d \sin \alpha - l} \right)^2 + \sin^2 \alpha \quad (2.2),$$

где d – толщина образца;

l – величина смещения тени от риски;

α – угол наклона.

Погрешность измерений составила $\pm 0,02$.

Для определения дисперсии показателя преломления микроскоп МИН-8 снабжен тремя светофильтрами, позволяющими проводить измерения для красной (619 нм), желтой (540 нм) и синей (488 нм) линий спектра.

Средняя дисперсия показателя преломления определяется, как разность показателей преломления n_f (488,1 нм) для синей линии спектра и n_c (653 нм) для красной линии спектра. Величина средней дисперсии представляется как $(n_f - n_c) \times 10^5$ и для большинства оптических стекол лежит в диапазоне 639-3178.

Коэффициент дисперсии (число Аббе) - задаётся отношением разности показателя преломления без единицы к средней дисперсии.

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \quad (2.3)$$

В большинстве случаев зависимость показателя преломления от длины волны света λ хорошо описывается дисперсионным уравнением Зельмейера, которое в упрощенном виде можно записать как:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = A - \frac{B}{\lambda^2}, \quad (2.4),$$

где A и B – коэффициенты, описывающие дисперсионные свойства конкретной среды. Для нахождения значений этих величин можно измерить показатель преломления исследуемого материала для нескольких длин волн видимого диапазона и затем аппроксимировать эти точки уравнением. Это удобно сделать, например, нанеся полученные экспериментальные точки на график в линеаризованных координатах $1/(n^2-1) = f(1/\lambda)$, после чего

провести через эти точки прямую. Рассчитав коэффициенты А и В, можно затем приближенно вычислить значения показателя преломления этого материала для любой длины волны оптического диапазона.

Показатели преломления порошков были измерены иммерсионным методом (метод Бекке). Этот метод основан на сравнении оптических характеристик кристаллов и жидкостей, в которые их погружают. Для измерений использовался поляризационный микроскоп МИН-8 и набор иммерсионных жидкостей, содержащий 98 жидкостей с показателями преломления от 1,408 до 1,780. Погрешность определения показателей преломления составляет 0,002.

2.4.7. Измерение плотности

Плотность измеряли гидростатическим взвешиванием. В качестве жидкости использовали бидистиллированную воду. Плотность воды при 20°С равна 0,9982 г/мл.

$$\rho = \frac{m \cdot 0,9982}{(m - m^B)} \quad (2.5),$$

где ρ – плотность материала, г/см³,
 m – масса материала на воздухе, г,
 m^B – масса материала в воде, г.

2.4.8. Спектры поглощения

Поглощение стёкол и СКМ различных составов измеряли на спектрофотометрах Varian 5000 Cary (UV-VIS-NIR) с диапазоном измерений 200-5000 нм и UNICO 2800 (UV/VIS) с диапазоном измерений 190-1100 нм.

2.4.9. Спектрально-люминесцентный анализ

Спектры люминесценции Nd³⁺

Спектры люминесценции Nd³⁺ в стеклах и СКМ исследовали с помощью спектрометра QE65000 (Ocean Optics). Возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм.

Регистрация сигнала происходила на детектор на основе двумерной ПЗС-матрицы (размером 1044 x 64 пикселей) с покадровым переносом

(FFT-CCD) фирмы Hamamatsu (Hamamatsu S7031-1006), который имеет квантовую эффективность на уровне 90% (определяемую как эффективность преобразования фотона в фотозлектрон). Возможный диапазон съемки спектра от 782 до 939,9 нм, щель приемника 50 мкм.

Съемка производилась при комнатной температуре. При регистрации спектров люминесценции геометрия съемки выбиралась такой, чтобы уменьшить искажение спектра из-за влияния эффекта перепоглощения. При этом угол между направлением луча возбуждающего излучения, падающего на образец, и направления регистрируемой люминесценции выбирался близким к 90°.

Спектры люминесценции образцов с Er³⁺

Спектры люминесценции Er³⁺ при возбуждении диодом $\lambda_{\text{exc}} = 975.0$ нм исследовали в двух областях:

- в стоксовой области 1500 нм с помощью спектрометра NIR Quest 512 с диапазоном съемки спектра от 898 до 1731 нм, с шагом 3 нм;

- в антистоксовой области 500-700 нм (где наблюдается люминесценция в результате ап-конверсии или поглощения из возбужденного состояния) с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon) с шагом 1 нм.

Условия и геометрия съемки была такой же, как и при снятии спектров Nd.

Спектры люминесценции образцов с Eu³⁺

Спектры люминесценции Eu³⁺ исследовали в спектральном диапазоне 400-700 нм с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения использовали лампу Xenon 450W Ushio UXL-450S/O, из спектра которой с помощью монохроматора вырезалась линия с длиной волны 377 нм. Условия и геометрия съемки была такой же, как и при снятии спектров Er.⁴

Обработка всех спектров проводилась в программе OriginPro 8 SR4.


⁴ Анализ был проведен на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ, автор выражает благодарность ведущему инженеру Хомякову А.В.

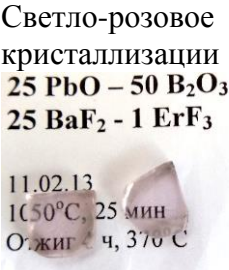
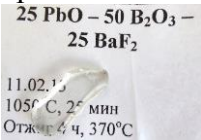
3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВИНЦОВО-БАРИЕВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПРЕКУРСОРОВ

3.1. Получение стеклянных прекурсоров и область стеклования в системах $PbF_2 - BaF_2 - B_2O_3$, $PbF_2 - BaO - B_2O_3$ и $PbO - BaF_2 - B_2O_3$

Синтезированы стекла в системах $BaO-PbF_2-B_2O_3$, $PbO-BaF_2-B_2O_3$ и $BaF_2-PbF_2-B_2O_3$, легированные Nd, Eu и Er, стекла без редкоземельных элементов, а также контрольные свинцово-боратные и барий-боратные стекла (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Условия и результаты синтеза стекол.

Состав шихты, мол. %	Условия	Результат
30-30-40		
30BaO-30PbF ₂ -40B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Полная кристаллизация
30PbO-30BaF ₂ -40B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Полная кристаллизация
30PbO-30BaF ₂ -40B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Полная кристаллизация
25-30-45		
25BaO-30PbF ₂ -45B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Частичная кристаллизация
25-25-50		
25PbO-25BaF ₂ -50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Частичная кристаллизация
25PbO-25BaF ₂ -50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Стекло без признаков кристаллизации
25BaO-25PbF ₂ -50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Стекло без признаков кристаллизации
25BaO-25BaF ₂ -50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Светло-фиолетовое стекло без признаков кристаллизации
25PbO-25PbF ₂ -50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Светло-фиолетовое стекло без признаков кристаллизации <div style="text-align: center;"> <p>25 PbO – 50 B₂O₃ – 25 PbF₂ - 1 NdF₃</p>  </div>

Состав шихты, мол. %	Условия	Результат
25BaO-25PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации 25 BaO – 50 B ₂ O ₃ – 25 PbF ₂ - 1 ErF ₃ 
25PbO-25BaF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации 25 PbO – 50 B ₂ O ₃ – 25 BaF ₂ - 1 ErF ₃ 
25BaO-25PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1EuF ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
25BaO-25PbF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
25PbO-25BaF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации 25 PbO – 50 B ₂ O ₃ – 25 BaF ₂ 
25BaO- 25BaF ₂ -50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
25PbO-25PbF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Стекло без признаков кристаллизации, слабый желтоватый надцвет
20-30-50		
20BaO-30PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	950 ⁰ C, 20 мин	Стекло без признаков кристаллизации
20BaO-30PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ C, 20 мин	Частичная кристаллизация
20PbO-30BaF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	950 ⁰ C, 20 мин	Стекло без признаков кристаллизации
20PbO-30BaF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
30-50-20		
30PbO- 50B ₂ O ₃ - 20BaF ₂ -1NdF ₃	950 ⁰ C, 20 мин	Частичная кристаллизация
30BaO- 50B ₂ O ₃ - 20PbF ₂ -1NdF ₃	950 ⁰ C, 20 мин	Стекло без признаков кристаллизации
30BaO-20PbF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ C, 25 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации 30 BaO – 50 B ₂ O ₃ – 20 PbF ₂ 

Состав шихты, мол. %	Условия	Результат
F-F		
10BaF ₂ - 40PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Белый поликристаллический образец  10 BaF ₂ - 40 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
35BaF ₂ - 15PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Прозрачное чистое стекло светло-сиреневого цвета  35 BaF ₂ - 15 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
20BaF ₂ - 20PbF ₂ - 60B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Прозрачное чистое стекло светло-сиреневого цвета  20 BaF ₂ - 20 PbF ₂ - 60 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
5BaF ₂ -45PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Прозрачное чистое стекло розовато-сиреневого цвета  5 BaF ₂ - 45 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
40BaF ₂ - 20PbF ₂ - 40B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Белый поликристаллический образец с заметными кристаллитами чешуйчатой формы  40 BaF ₂ - 20 PbF ₂ - 40 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
25BaF ₂ - 25PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Белый поликристаллический образец с включениями стеклофазы  25 BaF ₂ - 25 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃ T = 1050 °C, 30 мин
40BaF ₂ - 10PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1NdF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Прозрачное чистое стекло светло-сиреневого цвета, сильно растрескалось при застывании
5BaF ₂ -45PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации
20BaF ₂ - 20PbF ₂ - 60B ₂ O ₃ -1 ErF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации
35BaF ₂ - 15PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации
40BaF ₂ - 10PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1ErF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Светло-розовое стекло без признаков кристаллизации
40BaF ₂ - 10PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1EuF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации

Состав шихты, мол. %	Условия	Результат
5BaF ₂ -45PbF ₂ - 50B ₂ O ₃ -1EuF ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
5BaF ₂ -45PbF ₂ - 50B ₂ O ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
20BaF ₂ - 20PbF ₂ -60B ₂ O ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
35BaF ₂ - 15PbF ₂ -50B ₂ O ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации
40BaF ₂ - 10PbF ₂ -50B ₂ O ₃	1050 ⁰ С, 30 мин	Бесцветное стекло без признаков кристаллизации

Оптическое качество стекол оценивали по рассеянию луча He-Ne лазера (рис. 3.1).

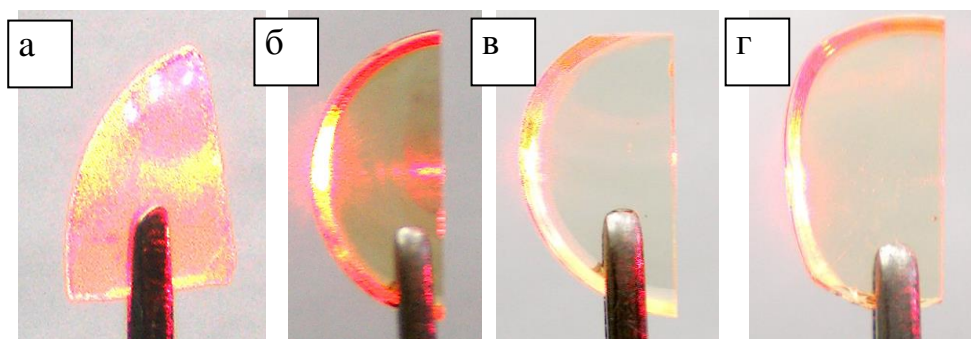


Рис. 3.1. Фотографии прохождения луча лазера через стекла в порядке улучшения качества стекол:

а) 35BaF₂-15PbF₂-50B₂O₃; б) 30BaF₂-20PbF₂-50B₂O₃
в) 25BaF₂-25PbO-50B₂O₃; г) 25BaO-25PbF₂-50B₂O₃.

Получены оптически качественные стекла (прозрачные, без заметных свилей и непрерывного трека рассеяния) с содержанием оксида бора не менее 50 мол. %.

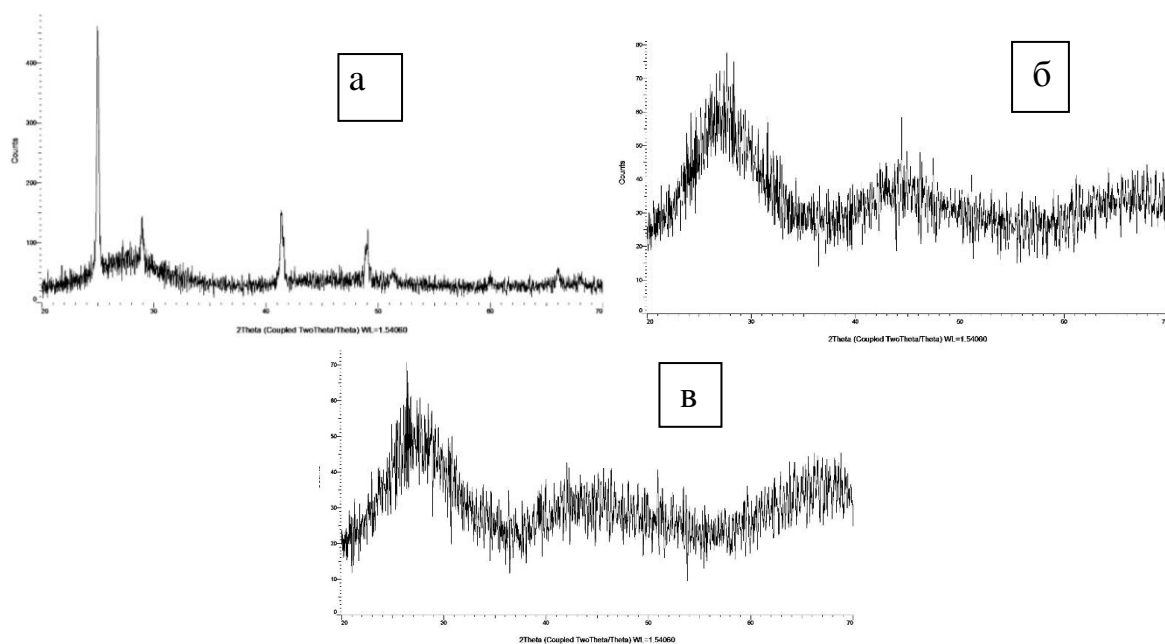


Рис. 3.2. Рентгенограммы составов, закристаллизовавшихся при застывании:
 а) $30\text{PbO}-30\text{BaF}_2-40\text{B}_2\text{O}_3$,
 б) $30\text{PbF}_2-25\text{BaO}-45\text{B}_2\text{O}_3$,
 в) $20\text{PbF}_2-30\text{BaO}-50\text{B}_2\text{O}_3$.

Материалы $30\text{PbF}_2-25\text{BaO}-45\text{B}_2\text{O}_3$ и $20\text{PbF}_2-30\text{BaO}-50\text{B}_2\text{O}_3$ рентгеноаморфны (рис. 3.2 б, в), несмотря на их непрозрачность, которая вызвана, видимо, в большей мере ликвацией и большим количеством свилей. Видно, что при отливке состава $30\text{PbO}-30\text{BaF}_2-40\text{B}_2\text{O}_3$ получается материал с малой долей аморфной фазы и одной кристаллической фазой (рис. 3.2 а). Эта фаза определена как смешанный фторид $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_2$. Параметр кубической ячейки этого соединения – 6,059 нм, что соответствует $x=0,46$, что близко к номинальному соотношению.

Таким образом, можно предположительно оценить область стеклования в системах $\text{PbF}_2-\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO}-\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 3.3, рис. 3.4, рис. 3.5) и отметить составы стекол, полученных в данной работе.

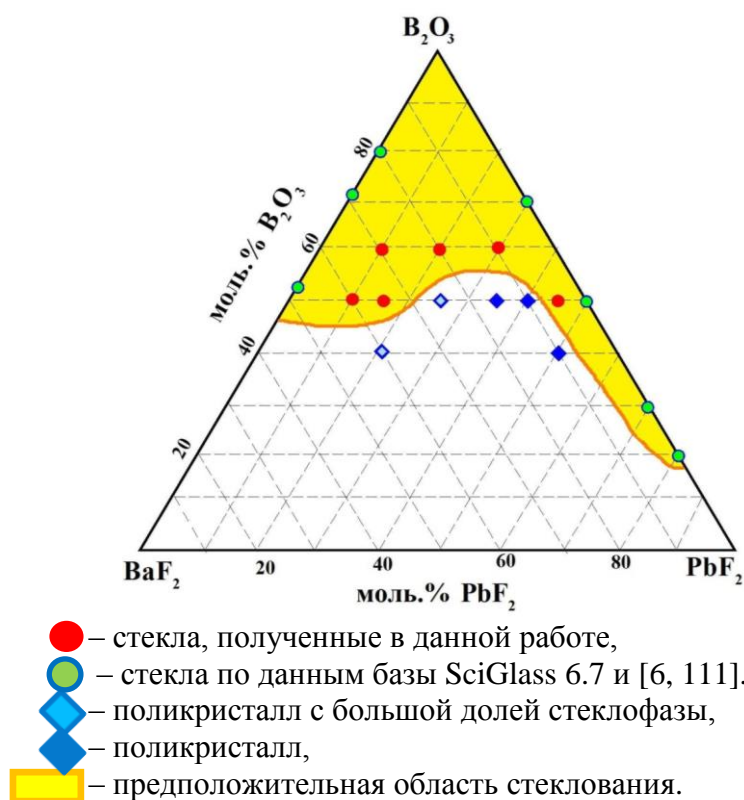


Рис. 3.3. Предположительная область стеклования системе $\text{PbF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ и составы стекол, полученных в работе.

Для дальнейшего исследования этой системы были выбраны 4 состава с наибольшей концентрацией фторидов: $45\text{PbF}_2-5\text{BaF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$, $10\text{PbF}_2-40\text{BaF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$, $15\text{PbF}_2-35\text{BaF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$ и $20\text{PbF}_2-20\text{BaF}_2-60\text{B}_2\text{O}_3$.

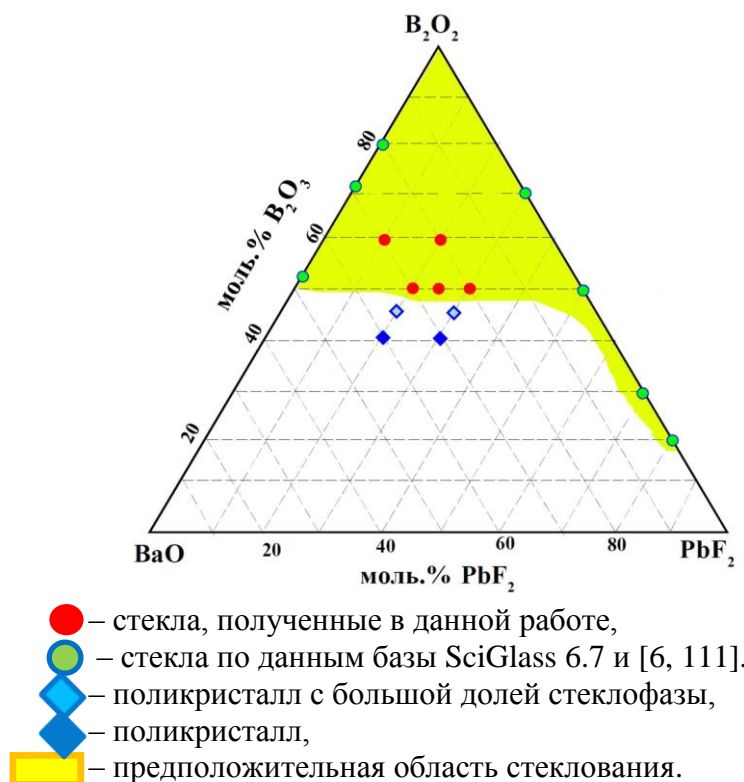


Рис. 3.4. Предположительная область стеклования системе $\text{PbF}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и составы стекол, полученных в работе.

Для дальнейшего исследования были выбраны 2 состава с наибольшей концентрацией фторидов: $25\text{PbF}_2\text{-}25\text{BaO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$ и $20\text{PbF}_2\text{-}30\text{BaO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$.

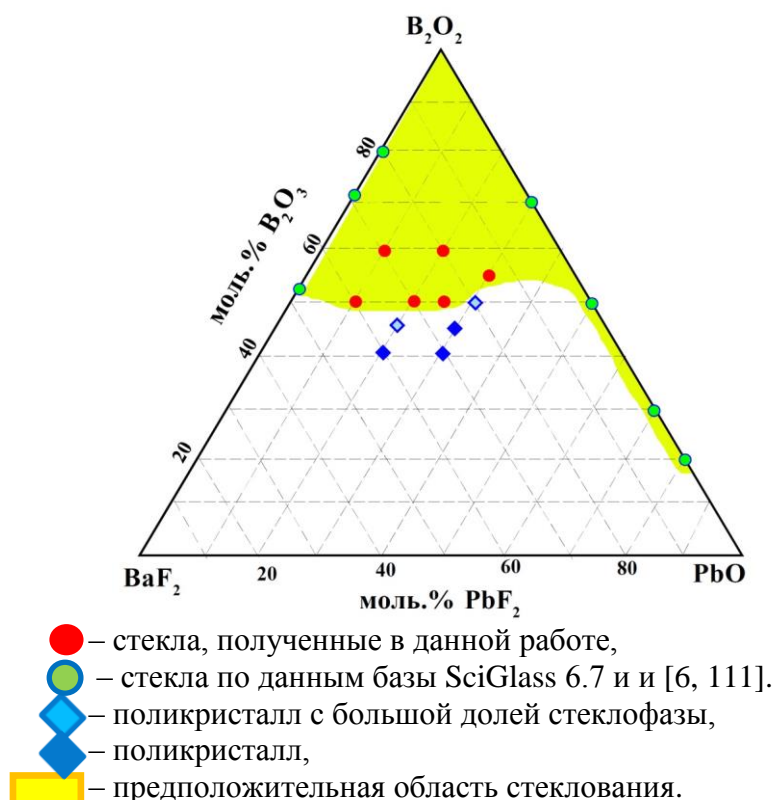


Рис. 3.5. Предположительная область стеклования системе $\text{PbO} - \text{BaF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ и составы стекол, полученных в работе.

Для дальнейшего исследования были выбраны 2 состава с наибольшей концентрацией фторидов: $20\text{PbO}\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$ и $25\text{PbO}\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$.

3.2. Определение характеристических температур

На дериватограммах (рис. 3.6) исследованных стекол отчетливо видны «ступеньки» температур стеклования T_g , отмеченные штрихами. Значения T_g растут с увеличением содержания бария. Пики кристаллизации сложные, представлены наложением двух и более пиков. Температуры начала кристаллизации $450\text{-}550^\circ\text{C}$ для разных составов. Заметные потери массы начинаются выше $650\text{-}700^\circ\text{C}$ и связаны в таких системах по данным [48] с улетучиванием фтор-содержащих летучих компонентов с поверхности, сопровождающееся даже образованием фтор-дефицитного поверхностного слоя $150\text{-}200$ нм. Таким образом, выбор температур для последующей термической обработки ограничен диапазоном $T_g - 650^\circ\text{C}$.

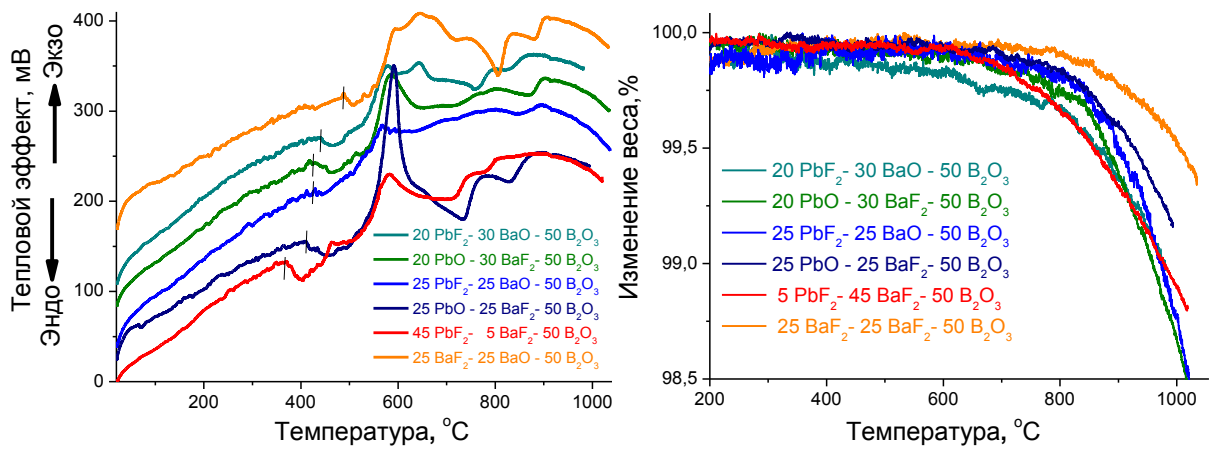


Рис. 3.6. Дериватограммы (слева) и кривые потери веса (справа) стекол.

Дилатометрические измерения (рис. 3.7) показали довольно большой КТР ($(100-120) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), близкий к стеклам железной группы [112].

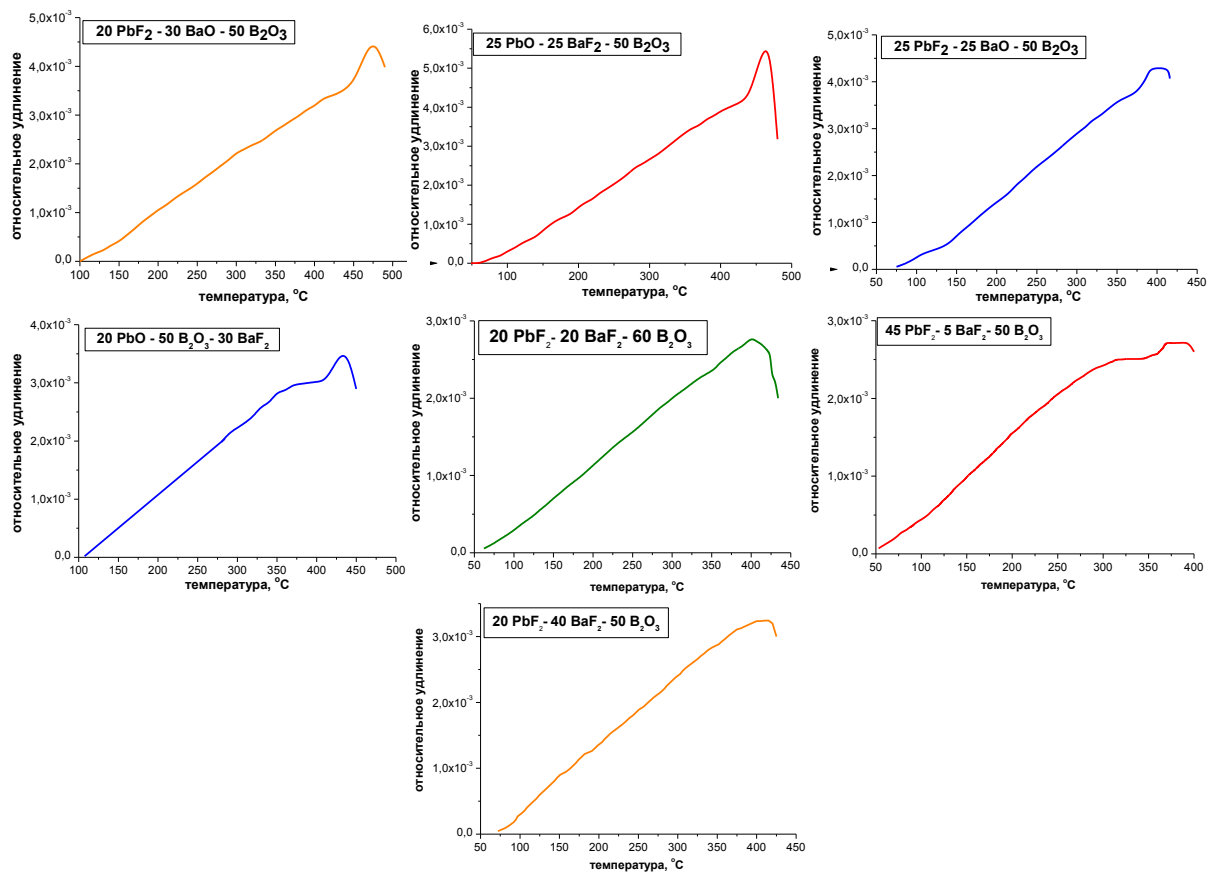


Рис. 3.7. Кривые термического расширения стёкол.

В табл. 3.2 обобщены данные по характеристическим температурам, критерию устойчивости исследуемых стекол и КТР исследуемых стёкол.

Таблица 3.2. Характеристические температуры и КТР стеклянных прекурсоров.

Состав шихты	Характеристические температуры, °С, ± 5				Устойчивость стекла $\Delta T = T_c - T_g$, °С	КТР, *10 ⁻⁷ °С ⁻¹ ±10 10 ⁻⁷
	T _g		T _f	T _c		
	по данным ДТА	по данным дил.				
10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	338	349	418	545	207	100
15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	336	341	405	542	206	100
20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	-	340	400	-	-	90
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	436	438	500	545	109	110
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	419	371	437	546	110	120
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	433	375	483	540	107	120
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	411	400	452	533	122	120
25 PbF ₂ – 25 PbF ₂ – 50 B ₂ O ₃	347	352	423	442, 547	95	130
45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	367	318	438	453, 538	86	120
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	488	453	548	551	63	110

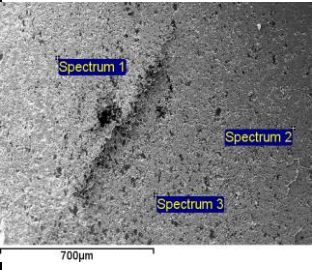
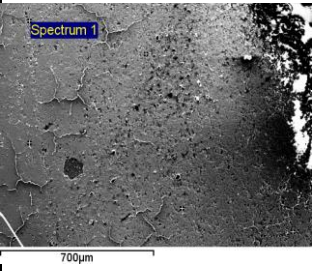
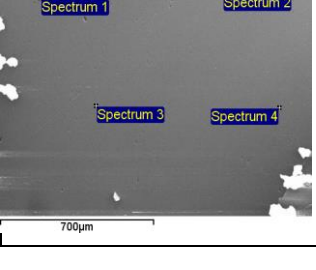
Температура стеклования T_g для свинцово-бариевых фтороборатных стёкол лежит в области 370-420°С. Исходя из этих данных, можно выбрать режим отжига для снятия термических напряжений. Температура стеклования полученных составов стекол меньше температуры стеклования чисто бариевых оксифторидных стекол, но больше, чем температура стеклования чисто свинцовых оксифторидных стекол.

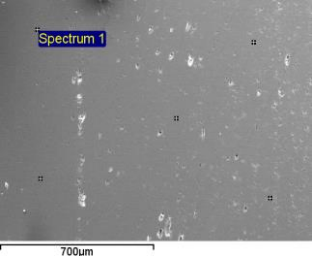
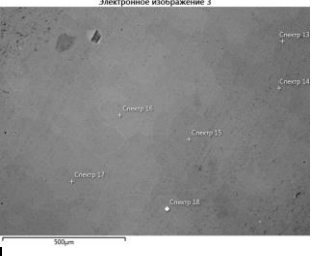
Значения температуры стеклования растут с увеличением концентрации бария. При этом во всех исследованных системах есть пик кристаллизации с температурой начала кристаллизации в диапазоне 540°С, что может быть связано с выпадением одинаковых или близких по составу кристаллических фаз. Все свинцово-бариевые стекла отвечают высокому критерию устойчивости к кристаллизации, таким образом сформированная в таких прекурсорах наноразмерная структура кристаллической фазы будет стабильна.

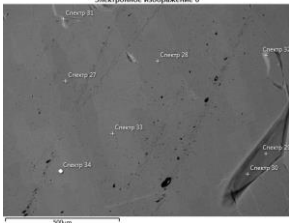
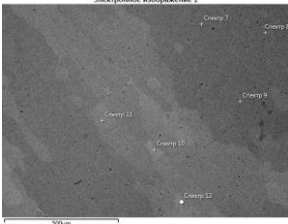
3.3. Анализ реального состава стеклянных прекурсоров

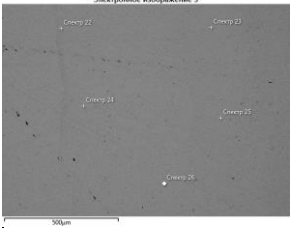
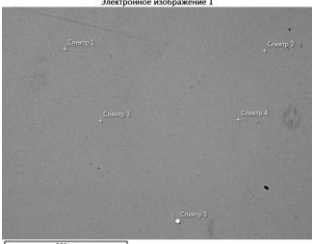
В процессе синтеза стекол происходит как улетучивание некоторых компонентов, так и обогащение расплава оксидом алюминия при растворении корундового тигля (табл. 3.3). При элементном анализе стекол особое внимание уделяли изменению содержания фтора, изменению соотношения свинца и бария и вхождению алюминия.

Таблица 3.3. Результаты РСМА стеклянных прекурсоров.

Состав шихты, мол.%	СЭМ-изображение	Состав, ат.%			Состав стекла пересчет на компоненты шихты ±1 мол.%	% улетучивания F $\frac{C^{F_{\text{ших}}} - C^{F_{\text{ст}}}}{C^{F_{\text{ст}}}} \cdot 100\%$ ±2	Вхождение Al ₂ O ₃ ±1 мол.%	Примечание
		Элем.енты	Шихта	Анализ				
25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃		Элем.енты	Шихта	Анализ	16 PbF ₂ – 30 PbO – 45 B ₂ O ₃ – 9 Al ₂ O ₃	31	9	Состав значительно улетучивается, но при этом соотношение ^B / _{Pb} меняется слабо. Уменьшение относительного содержания бора может быть связано с улетучиванием B ₂ O ₃ , летучих радикалов типа BO ₂ , а также BF ₃ . Улетучивание фтора, происходит, видимо по двум механизмам: через PbF ₂ и BF ₃ .
		Pb	13,3	13,2±0,3				
		F	13,3	9,2±1,2				
		B	26,7	25,9±1,1				
		O	46,7	46,6±1,2				
Al	-	5,2±0,5						
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃		Элем.енты	Шихта	Анализ	18 PbF ₂ – 2 PbO – 26 BaO – 48 B ₂ O ₃ – 5 Al ₂ O ₃	29	5	Состав улетучивается менее, чем предыдущий, но при этом меняются соотношение как ^{Pb} / _{Ba} , так и ^B / _{Ba} .
		Pb	6,7	5,3±0,4				
		Ba	6,7	6,9±0,4				
		F	13,3	9,6±1,2				
		B	26,7	25,6±1,0				
O	46,7	49,9±1,1						
Al	-	2,7±0,6						
25 BaF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃		Элем.енты	Шихта	Анализ	20 BaF ₂ – 5 BaO – 23 PbO – 48 B ₂ O ₃ – 4 Al ₂ O ₃	25	4	Состав улетучивается менее, чем предыдущий, но при этом меняются соотношение как ^{Pb} / _{Ba} , так и ^B / _{Ba} .
		Pb	6,7	6,1±0,3				
		Ba	6,7	6,7±0,3				
		F	13,3	10,6±1,0				
		B	26,7	25,3±1,1				
O	46,7	49,3±1,1						
Al	-	2,1±0,7						

Состав шихты, мол. %	СЭМ-изображение	Состав, ат. %			Состав стекла пересчет на компоненты шихты ±1 мол. %	% улетучивания F $\frac{C^{F_{\text{ших}}} - C^{F_{\text{ст}}}}{C^{F_{\text{ст}}}} \cdot 100\%$ ±2	Вхождение Al ₂ O ₃ ±1 мол. %	Примечание
		Элементы	Шихта	Анализ				
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃		Элементы	Шихта	Анализ	22 BaF ₂ – 31 BaO – 46 B ₂ O ₃ – 2 Al ₂ O ₃	21	2	Состав улетучивается не значительно. Уменьшение относительного содержания бора может быть связано с улетучиванием B ₂ O ₃ , летучих радикалов типа BO ₂ , а также BF ₃ . Улетучивание фтора происходит, в основном через BF ₃ .
Ba	13,3	14,4±0,4						
F	13,3	12,0±0,9						
B	26,7	25,0±1,1						
O	46,7	47,6±1,0						
Al	-	1,1±0,6						
20 BaF ₂ - 20 PbF ₂ - 60 B ₂ O ₃ - 1 ErF ₃		Элементы	Шихта	Анализ	20 PbF ₂ – 50 B ₂ O ₃ - 20 BaO – 9 Al ₂ O ₃ - 1 ErF ₃	50	9	Состав значительно улетучивается, но при этом соотношение Pb/Ba меняется слабо. Уменьшение относительного содержания бора может быть связано с улетучиванием B ₂ O ₃ , летучих радикалов типа BO ₂ , а также BF ₃ .
Pb	4,7	5,7±0,4						
Ba	4,7	5,6±0,4						
F	19,6	11,4±1,1						
B	28,3	29,1±1,0						
O	42,5	42,9±0,9						
Er	0,3	0,3±0,1						
Al	-	5,2±0,5						

Состав шихты, мол. %	СЭМ-изображение	Состав, ат. %			Состав стекла пересчет на компоненты шихты ±1 мол. %	% улетучивания F $\frac{C^{F_{ших}} - C^{F_{ст}}}{C^{F_{ст}}} \cdot 100\%$ ±2	Вхождение Al ₂ O ₃ ±1 мол. %	Примечание
		Элем. енты	Шихта	Анализ				
5 BaF ₂ - 45 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃		Элем. енты	Шихта	Анализ	5 BaO - 27 PbF ₂ - 19 PbO - 43 B ₂ O ₃ - 5 Al ₂ O ₃ - 1NdF ₃	50	5	На поверхности наблюдаются выраженные области разного контраста, что может быть связано с расслаиванием и микроликвацией в стекле. Состав значительно улетучивается, но при этом соотношение ^{Pb} / _{Ba} меняется слабо. Уменьшение относительного содержания бора может быть связано с улетучиванием B ₂ O ₃ , летучих радикалов типа BO ₂ , а также BF ₃ .
		Pb	11,1	10,6±0,4				
		Ba	1,2	1,5±0,4				
		F	25,5	25,5±0,8				
		B	24,8	23,9±1,1				
		O	37,1	38,4±1,2				
		Nd	0,2	0,2±0,1				
Al	-	4,1±0,5						
30 BaF ₂ - 20 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 ErF ₃		Элем. енты	Шихта	Анализ	20 BaF ₂ - 12 PbF ₂ - 42 B ₂ O ₃ - 7 BaO - 18 Al ₂ O ₃ - 1ErF ₃	20	18	На поверхности наблюдаются выраженные области разного контраста, что может быть связано с расслаиванием и микроликвацией в стекле. Косвенно такой неравномерный характер стекла подтверждается и визуальным наблюдением свилей, и не стабильным характером поведения стекла при отливке. Состав улетучивается слабо, соотношение ^{Pb} / _{Ba} не меняется.
		Pb	3,7	3,3±0,2				
		Ba	8,7	7,8±0,3				
		F	25,5	17,8±0,7				
		B	24,8	24,0±1,1				
		O	37,1	37,9±1,0				
		Er	0,2	0,2±0,0				
Al	-	9,9±0,4						

Состав шихты, мол. %	СЭМ-изображение	Состав, ат. %			Состав стекла пересчет на компоненты шихты ±1 мол. %	% улетучивания F $\frac{C^{F_{ших}} - C^{F_{ст}}}{C^{F_{ст}}} \cdot 100\%$ ±2	Вхождение Al ₂ O ₃ ±1 мол. %	Примечание
		Элем.енты	Шихта	Анализ				
35 BaF ₂ - 15 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃		Элем.енты	Шихта	Анализ	22 BaF ₂ - 14 PbF ₂ - 42 B ₂ O ₃ - 11 BaO - 9 Al ₂ O ₃ - 1 NdF ₃	23	9	На поверхности отсутствуют выраженные области разного контраста, что показывает, что в стекле нет областей расслаивания и микроликвации. Это отличает данный образец от стекла того же состава, активированного Er. Такой эффект может быть связан с более стабильным поведением при отливке неодимового состава по сравнению с эрбиевым. Состав улетучивается слабо, соотношение Pb/Ba не меняется.
Pb	3,7	4,4±0,2						
Ba	8,7	10,1±0,3						
F	25,5	22,1±0,7						
B	24,8	25,7±0,8						
O	37,1	32,0±1,0						
Nd	0,2	0,2±0,0						
Al	-	5,4±0,4						
40 BaF ₂ - 10 PbF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 ErF ₃		Элем.енты	Шихта	Анализ	27 BaF ₂ - 7 BaO - 8 PbF ₂ - 40 B ₂ O ₃ - 17 Al ₂ O ₃ - 1 ErF ₃	16	17	На поверхности отсутствуют выраженные области разного контраста, что показывает, что в стекле нет областей расслаивания и микроликвации. Состав улетучивается слабо, соотношение Pb/Ba не меняется.
Pb	2,5	2,2±0,2						
Ba	9,9	8,9±0,2						
F	25,5	18,4±0,4						
B	24,8	22,0±0,8						
O	37,1	39,2±0,9						
Er	0,2	0,2±0,0						
Al	-	9,1±0,3						

Из данных табл. 3.3 видно, что в смешанных свинцово-бариевых составах с ростом содержания фторида бария в шихте уменьшается улетучивание фтора, при этом во всех составах практически не происходит изменения отношения концентраций Ва и Рб, что говорит о слабом улетучивании фторида свинца, видимо, фтор улетает в основном в виде VF_3 . Довольно большое вхождение в стекло алюминия не должно отрицательно сказаться на спектрально-люминесцентных свойствах стекол [113], но может способствовать лучшему удержанию фтора в расплаве [13, 114] (что наблюдается: меньшее вхождение алюминия согласуется с большим улетучиванием фтора из расплава), улучшению механических свойств стекла, а также способствовать более равномерному распределению активаторов в стекле [115]. Введение фтора в виде фторида бария предпочтительнее, т.к. при этом улетучивается меньше фтора (на 4 %) и меньше входит алюминия (~ на 1%).

3.4. Свойства стеклянных прекурсоров

3.4.1. Плотность стекол

Значения плотности стекол позволяют вычислить абсолютные концентрации активаторов (табл. 3.4), которые нужны для расчета сечений переходов в спектрально-люминесцентной части работы.

Таблица 3.4. Плотность стеклянных прекурсоров и концентрации РЗ-активаторов.

Состав шихты	Плотность, г/см ³ ± 0,05				Мол. масса, г/моль	Мол. объем, см ³ /моль *10 ⁴	Конц. РЗЭ, см ⁻³ *10 ²⁰
	---	+1 ErF ₃	+1 NdF ₃	+1 EuF ₃			
10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50B ₂ O ₃	3,43	3,43	3,45	3,45	12961	2,65	1,59
15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	3,59	3,58	3,57	3,56	13309	2,70	1,62
20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	3,57	3,58	3,63	3,61	12595	2,83	1,71
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	4,12	4,10	4,08	4,09	13175	3,13	1,88
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	4,05	4,07	4,09	4,10	13216	3,06	1,85
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	4,26	4,25	4,20	4,22	13636	3,12	1,88
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	4,23	4,26	4,30	4,27	13655	3,10	1,87
25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃	5,41	5,41	5,42	5,42	15190	3,56	2,14
45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	4,53	4,52	4,57	4,55	16089	2,82	1,70
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	3,45	3,47	3,50	3,49	11698	2,95	1,78

С увеличением содержания свинца в стеклах плотность растет. Зависимость плотности от содержания свинца носит линейный характер

(рис. 3.8) для систем, содержащих фториды свинца и бария и для систем, содержащих фторид и оксид, причем плотности стекол, содержащих фториды и оксиды несколько выше, чем стекол, содержащих фториды.

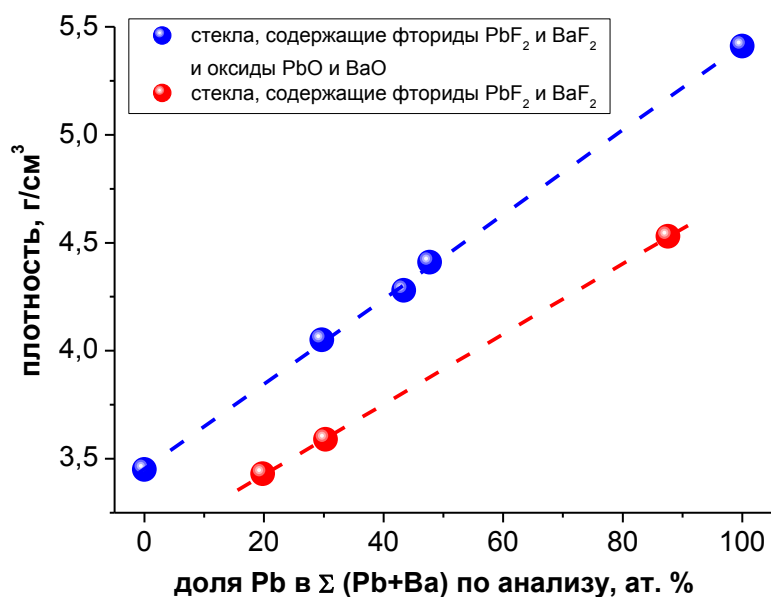


Рис. 3.8. Зависимость плотности стекол от содержания свинца в системах, содержащих 50 мол.% $\Sigma(\text{PbF}_2(\text{PbO})+\text{BaF}_2(\text{BaO}))$ и 50 мол.% B_2O_3 .

Уравнения линейных зависимостей плотности от содержания свинца:

для системы с оксидами и фторидами

$$\rho^{\text{F-O}} = (3,4557 \pm 0,0155) + x \cdot (0,0195 \pm 0,0003) \text{ г/см}^3 \text{ (Adj. R-Square=0,99916)}$$

для системы с фторидами

$$\rho^{\text{F-F}} = (3,1025 \pm 0,0083) + x \cdot (0,0162 \pm 0,0002) \text{ г/см}^3 \text{ (Adj. R-Square=0,99983)}$$

где x – доля Pb в сумме (Pb+Ba).

3.4.2. Микротвердость стекол

Характер изменения микротвердости от нагрузки для исследуемых стекол стандартный [116] (рис. 3.9).

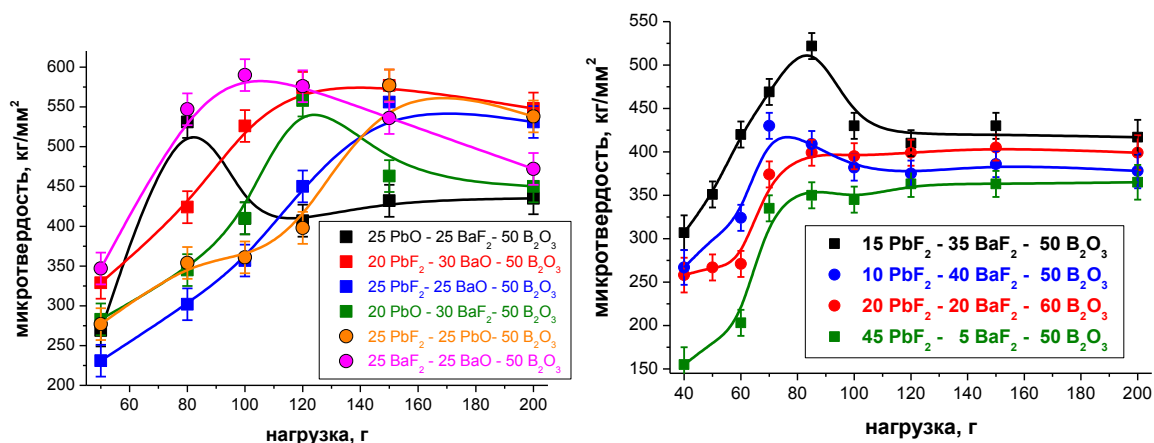


Рис. 3.9. Зависимость микротвёрдости от нагрузки.

В таблице 3.5 приведены средние значения микротвёрдостей для каждого состава. В данном случае «средней микротвёрдостью» является среднее арифметическое из результатов измерений для нагрузок от 50 до 200 г.

Таблица 3.5. Средняя микротвёрдость стекляных прекурсоров.

Состав	Средняя микротвёрдость, кг/мм ²			
	---	+ 1 ErF ₃	+ 1 NdF ₃	+ 1 EuF ₃
10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	369 ± 15		380 ± 9	378 ± 14
15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	355 ± 11	359 ± 15	362 ± 10	
20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	352 ± 13		341 ± 20	
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	453 ± 20		421 ± 18	443 ± 12
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	449 ± 17		432 ± 17	435 ± 8
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	417 ± 15	407 ± 12	409 ± 13	
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	419 ± 14	426 ± 9	420 ± 12	
25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃	343 ± 10		358 ± 10	359 ± 10
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	511 ± 8		502 ± 10	
45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	309 ± 18	311 ± 14	319 ± 15	

Увеличение концентрации фтора в системе способствует снижению твердости. Бариевые стекла являются самыми твердыми. Зависимость средней (практической) микротвёрдости от содержания свинца носит линейный характер (рис. 3.10).

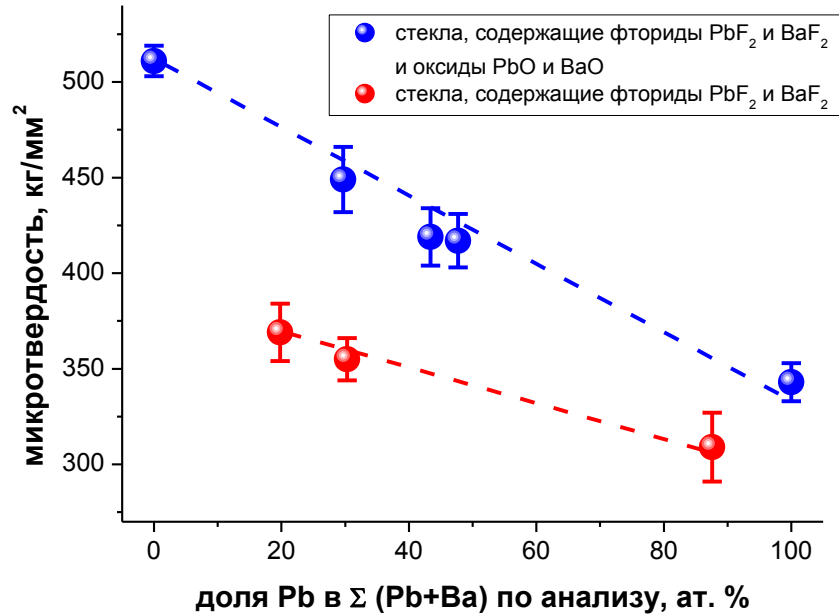


Рис. 3.10. Зависимость средней микротвердости от содержания свинца.

Уравнения линейных зависимостей плотности от содержания свинца:

для системы с оксидами и фторидами:

$$\rho^{F-O} = (500 \pm 7) - x \cdot (1,65 \pm 0,14) \text{ кг/мм}^2 \text{ (Adj. R-Square= 0,9735)}$$

для системы с фторидами:

$$\rho^{F-F} = (384 \pm 4) - x \cdot (0,86 \pm 0,07) \text{ кг/мм}^2 \text{ (Adj. R-Square= 0,98706)}$$

где x – доля Pb в сумме (Pb+Ba).

Добавки 1 мол.% РЗЭ практически не влияют на значения микротвердости и ход зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 3.11).

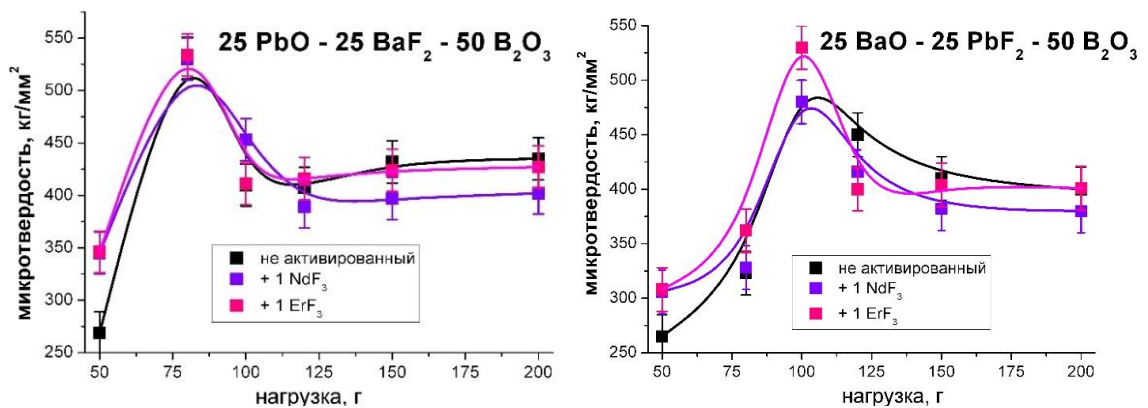


Рис. 3.11. Зависимость микротвёрдости от нагрузки для стекол составов 25 PbO – 50 B₂O₃ – 25 BaF₂ и 25 BaO – 50 B₂O₃ – 25 PbF₂, легированных неодимом, эрбием и нелегированных.

3.4.3. Показатель преломления и дисперсия

На рис. 3.12 представлены зависимости показателя преломления стекол от длины волны.

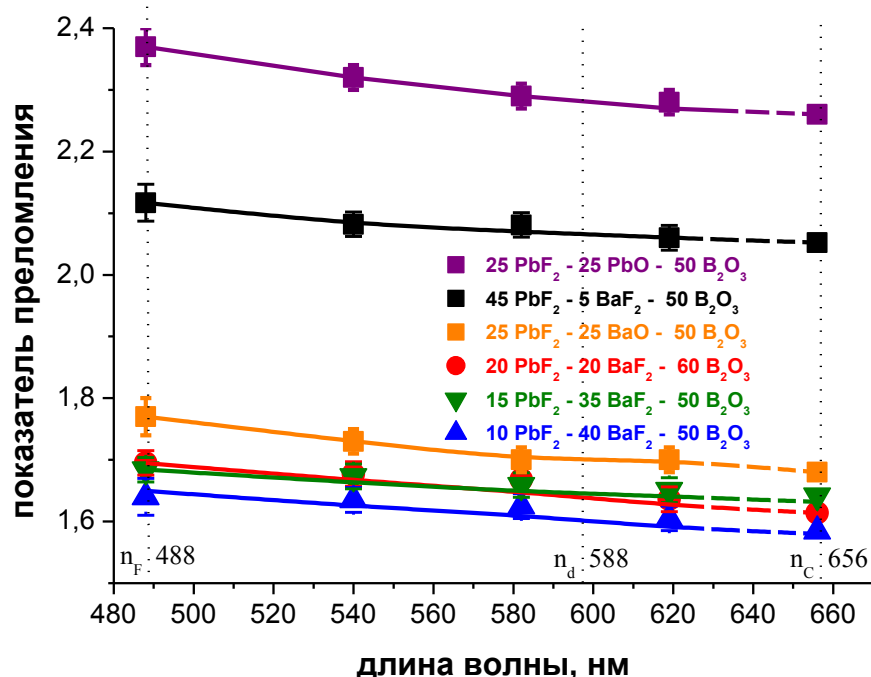


Рис. 3.12. Дисперсия показателя преломления стекол.

Показатель преломления стекол тем выше, чем больше общее содержание свинца в системе. Показатели преломления в других областях спектра были рассчитаны по формуле Зельмейера. Значение параметров уравнения и дисперсия показаны в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Показатели преломления стекол.

Состав	10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃
Измеренные параметры						
n±0,02 λ=488 нм синий светофильтр	1,64	1,68	1,70	1,76	2,12	2,37
n±0,02 λ=540 нм желтый светофильтр	1,63	1,67	1,68	1,73	2,08	2,32
n±0,02 λ=582 нм без светофильтра	1,62	1,66	1,67	1,71	2,08	2,29
n±0,02 λ=619 нм красный светофильтр	1,61	1,65	1,64	1,70	2,06	2,28

Состав		10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃
Рассчитанные параметры							
Параметры уравнения Зельмейера	A	0,339 ±0,008	0,629 ±0,009	0,675 ±0,03	0,659 ±0,009	0,683 ±0,01	0,254 ±0,007
	B	12187 ±239	19507 ±2746	35789 ±9257	45391 ±2796	22213 ±3141	6186 ±212
n _F λ=486,1 нм		1,64	1,68	1,70	1,77	2,12	2,37
n _d λ=589,3 нм		1,60	1,65	1,64	1,70	2,07	2,29
n _c λ=656,3 нм		1,58	1,64	1,61	1,68	2,05	2,26
n λ=1000 нм		1,585	1,625	1,601	1,621	2,015	2,195
n λ=1500 нм		1,577	1,616	1,586	1,601	1,999	2,170
Коэффициент дисперсии		10,0	19,3	10,3	10,1	15,3	12,2
Класс оптических стекол		ТФ	ТФ	ТФ	ТФ	СТФ	СТФ

По соотношению показателя преломления и дисперсии большинство стекол относятся к тяжелым флинтам, кроме составов с большим содержанием свинца (45PbF₂-5BaF₂-50B₂O₃ и 25PbF₂-25PbO-50B₂O₃), относящихся к сверхтяжелым флинтам.

Для некоторых стекол с показателем преломления меньше 1,8 значения были уточнены с помощью геологического рефрактометра (табл. 3.7). Значения показателя преломления n_D, определенные разными методами хорошо согласуются. Введение легирующих добавок мало сказывается на показателях преломления, все отличия лежат в пределах погрешности измерения данным методом.

Таблица 3.7. Показатели преломления стекол.

Состав	n _D ± 0.002			
	---	+ 1 ErF ₃	+ 1 EuF ₃	+ 1 NdF ₃
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	1,690	1,690		1,700
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	1,692		1,690	1,690
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	1,690	1,690		1,692
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	1,662		1,662	1,660
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	1,590		1,592	

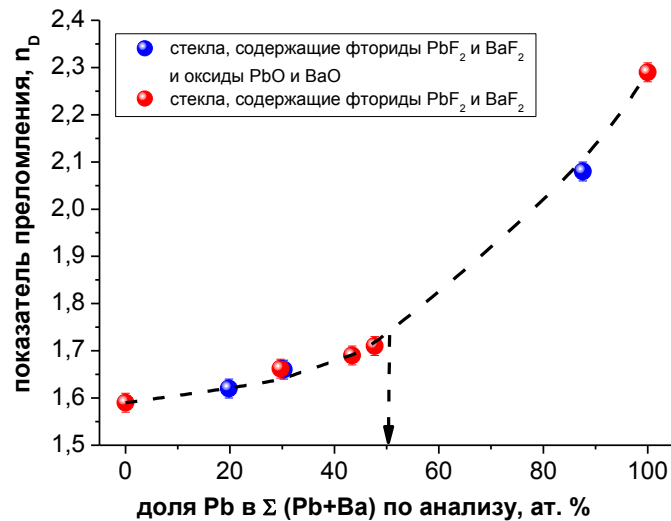


Рис.3.13. Зависимость показателя преломления от содержания свинца.

Зависимость показателя преломления от доли свинца нелинейна (рис. 3.13) с перегибом в районе 50 ат.% свинца по отношению к суммарному содержанию свинца и бария. Возможно, что в этом случае происходит изменение сетки стекла с участием свинцовых группировок, характерных для многосвинцовых стекол (например, пирамиды $[PbO_4]$), влияние концентрации свинца на свойства в таких стеклах возрастает, по сравнению с малосвинцовыми стеклами [75]. Таким образом влияние изменения концентрации свинца в области больших его концентраций (более 50 ат.%) на увеличение показателя преломления также заметно больше, что демонстрирует большой угол наклона кривой.

3.4.4. Спектры поглощения стекол

На рис. 3.14 приведены обзорные спектры пропускания ряда стекол, активированных неодимом.

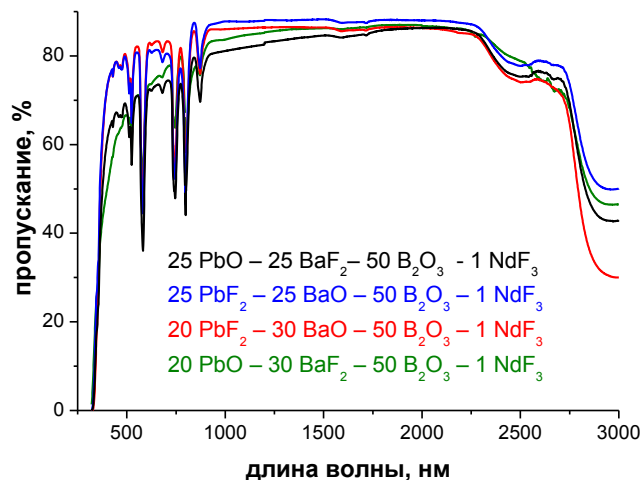


Рис.3.14. Спектры пропускания стекол. Толщина образцов 3мм.

Коротковолновый край поглощения стекол лежит в районе 350 нм. Узкие линии в спектрах являются типичными полосами поглощения иона Nd^{3+} . Широкие полосы в районе 2500 и 2950 нм связаны с колебательными переходами в сетке стекла: полоса в области 2500 нм соответствует колебаниям структурной группировки боратной матрицы $[\text{BO}_3][\text{BO}_4]$ [117], а полоса в области 2950 нм связана с поглощением ОН-групп [118].

Линии поглощения на спектрах (рис. 3.15) образованы электронными переходами с основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ иона Nd^{3+} на возбужденные уровни, подписанные на рис. 3.14, сечения рассчитаны для переходов $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$, на которых чаще всего осуществляется возбуждение люминесценции в неодимовых материалах.

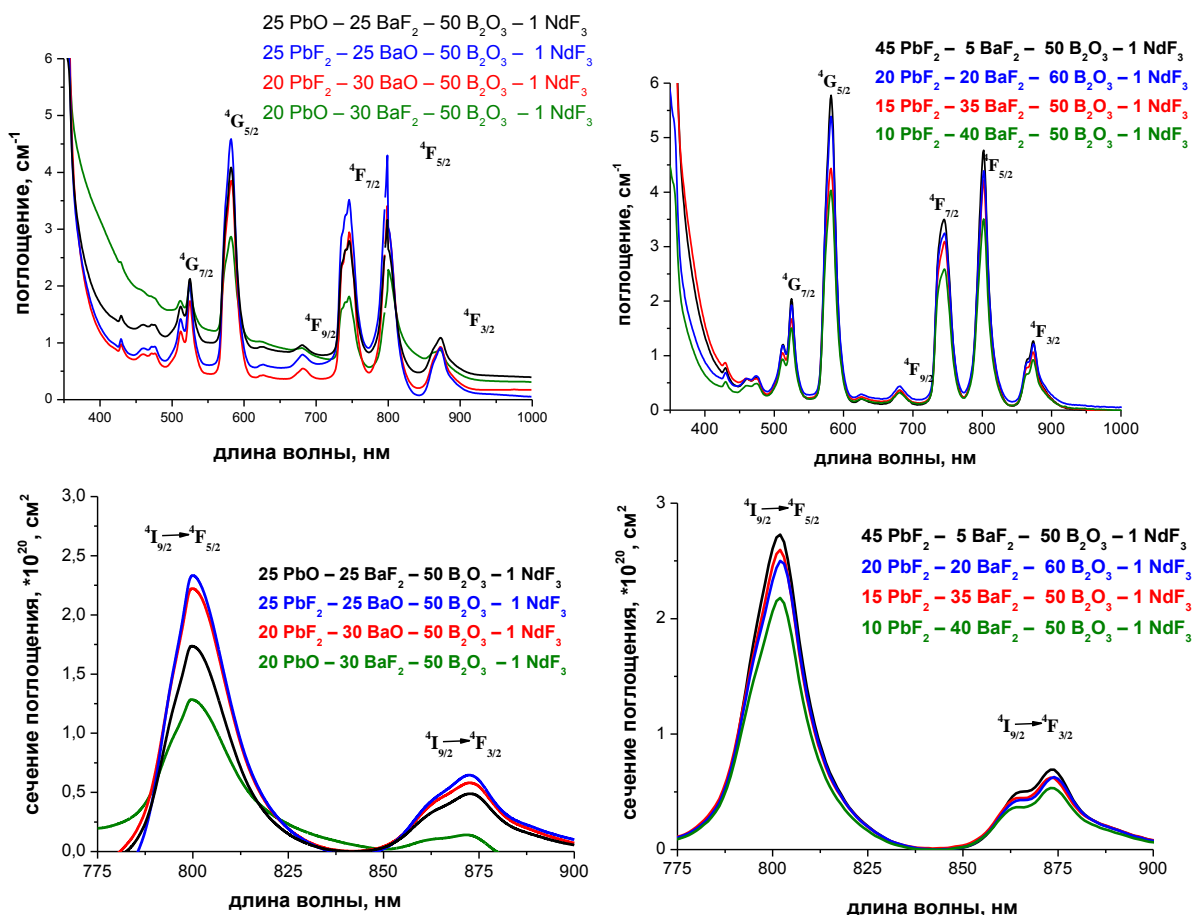


Рис. 3.15. Верхний ряд. Спектры поглощения свинцово-бариевых фтороборатных стекол, легированных Nd;

Нижний ряд. Сечения поглощения свинцово-бариевых фтороборатных стекол на переходах $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$.

Небольшое различие в поглощении обусловлено качеством стекол.

Максимумы линий переходов практически не смещаются по оси абсцисс из-за того, что концентрации фторида в них различаются мало [5].

Видно, что спектры во всех образцах подобны и описывают ряд неоднородно уширенных полос. При этом сечение поглощения растет с ростом концентрации свинца в образцах (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Основные характеристики полос поглощения ионов Nd^{3+} в свинцово-бариевых стеклах на переходах ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$.

Состав	Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$			Переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$		
	$\lambda_{\text{погл. макс}}$ нм	Ширина полосы на полувысоте пика, нм	Сечение погл. см^2 $\cdot 10^{20}$	$\lambda_{\text{погл. макс}}$ нм	Ширина полосы полувысоте пика, нм	Сечение погл., см^2 $\cdot 10^{20}$
45 PbF ₂ - 5 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃	802	16	2,73	873	21	0,69
25 PbF ₂ - 25 BaO - 50 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	800	18	2,34	872	24	0,65
25 PbO - 25 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	799	19	1,74	873	22	0,49
20 PbF ₂ - 30 BaO - 50 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	800	17	2,23	873	21	0,58
20 PbO - 30 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	799	20	1,29	872	18	0,14
15 PbF ₂ - 35 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃	802	16	2,60	873	21	0,62
10 PbF ₂ - 40 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃	802	17	2,18	873	21	0,53
20 PbF ₂ - 20 BaF ₂ - 60 B ₂ O ₃ - 1 NdF ₃	802	18	2,50	874	21	0,63

На спектрах поглощения стекол, легированных Er^{3+} , видны все типичные полосы, образованные электронными переходами с основного состояния $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} на возбужденные уровни, подписанные на рис. 3.16.

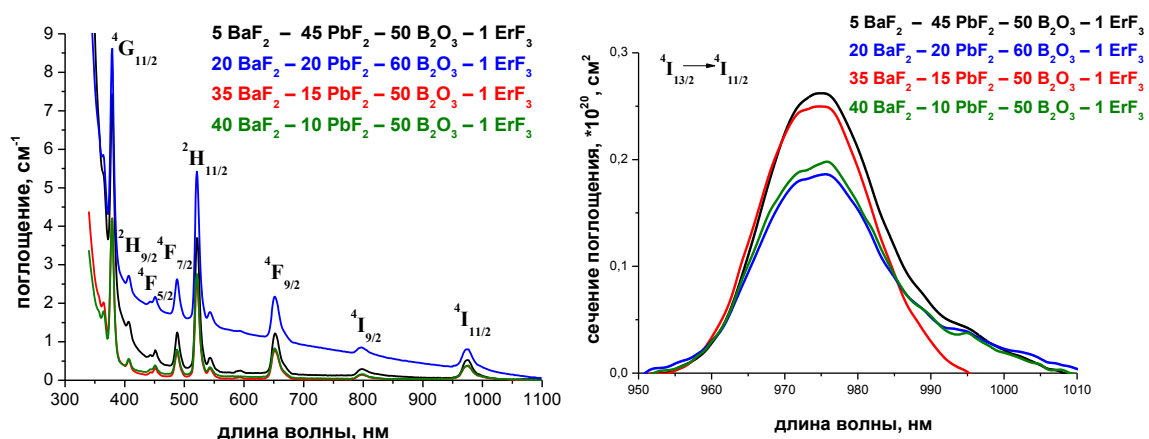


Рис. 3.16. Слева. Спектры поглощения свинцово-бариевых фтороборатных стекол, легированных Er; Справа. Сечения поглощения на переходах $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$.

Таблица 3.9. Основные характеристики полосы поглощения на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} в свинцово-бариевых стеклах.

Состав	$\lambda_{\text{полг. макс}}$ нм	Ширина полосы на полувысоте пика, нм	Сечение поглощения, $\text{см}^2 \cdot 10^{20}$
45 PbF_2 - 5 BaF_2 - 50 B_2O_3 - 1 ErF_3	975	18	0,26
15 PbF_2 - 35 BaF_2 - 50 B_2O_3 - 1 ErF_3	976	18	0,25
10 PbF_2 - 40 BaF_2 - 50 B_2O_3 - 1 ErF_3	976	19	0,20
20 PbF_2 - 20 BaF_2 - 60 B_2O_3 - 1 ErF_3	976	18	0,19

На спектрах поглощения стекол с Eu есть характерные линии переходов с основного уровня $^7\text{F}_0$ на возбужденные, однако сечения переходов очень низкие из-за большой запрещенности этих переходов [119, 120].

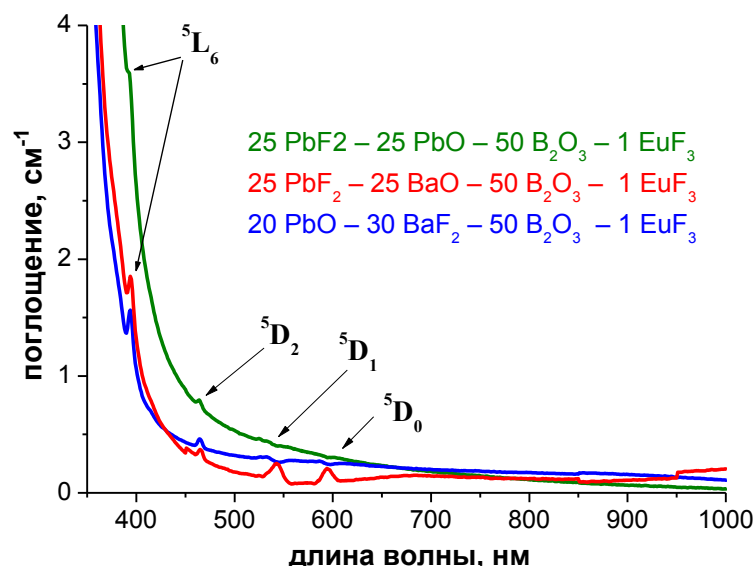


Рис. 3.17. Спектры поглощения свинцово-бариевых фтороборатных стекол, легированных Eu.

3.4.5. Люминесценция стекол

Контур линий спектров люминесценции ионов Nd^{3+} имеет стандартный для «неодимовых» стекол вид [4] - широкая полоса, состоящая из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением (рис. 3.18).

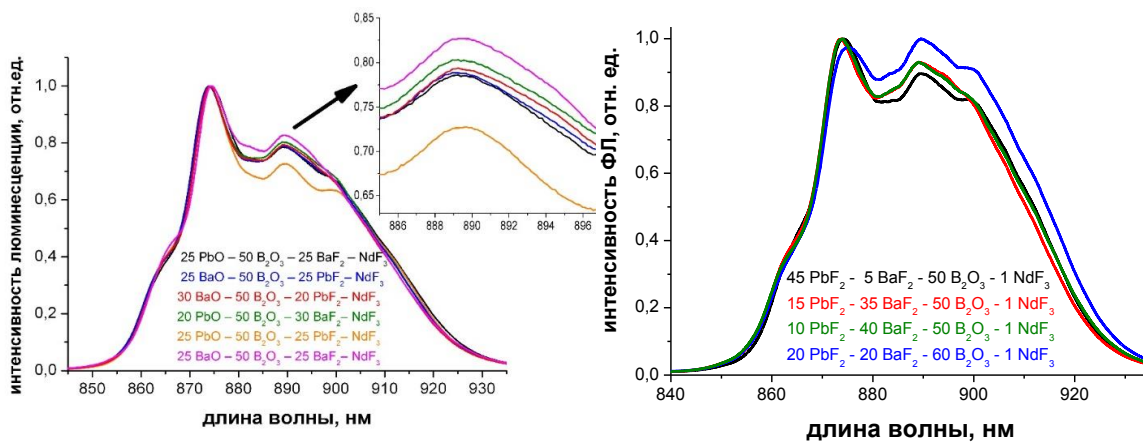


Рис. 3.18. Спектры люминесценции стекол.

Положение основного перехода между нижними штарковскими подуровнями основного и возбужденного состояния не меняется, что подтверждает выводы [5, 6] о том, что положение максимума основного перехода зависит от соотношения фтора и кислорода в первой координационной сфере ионов неодима (положение основного перехода слегка смещено в сторону больших длин волн для состава $20\text{PbF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}$

60B₂O₃-1NdF₃, причем эффект проявляется как в спектрах поглощения, так и люминесценции). Различие в спектрах наблюдается в длинноволновой части, где интенсивность переходов с верхних штарковских подуровней зависит от катионного окружения (влияющего на кристаллическое поле) ионов неодима. При этом положение максимумов штарковских компонент не меняется, что свидетельствует об одинаковом расщеплении уровней Nd³⁺.

Люминесценция ионов Er³⁺ возбуждалась излучением с длиной волны 975 нм и исследовалась в двух спектральных диапазонах: в видимой области, где с помощью механизмов поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии возможна антистоксовая люминесценция в районе 550-660 нм, и в ИК-области, где наблюдается стоксовая люминесценция в районе 1540 нм.

Во всех полученных стеклах антистоксовая люминесценция не наблюдалась. Это отличает полученные стекла от стекол с большим содержанием фторида свинца [48], в которых наблюдается слабоинтенсивная антистоксовая люминесценция с максимумом на 665 нм.

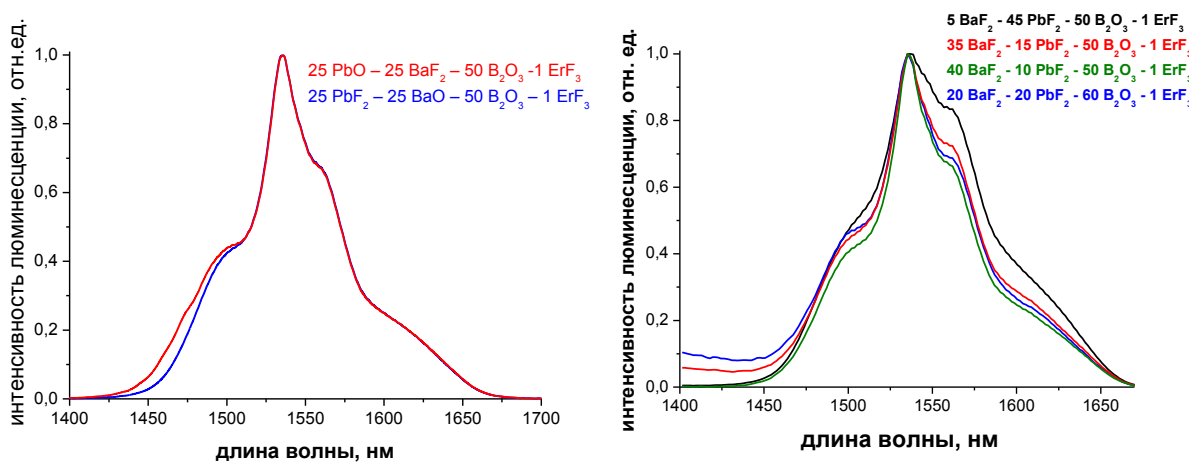


Рис. 3.19. Спектры люминесценции ионов Er³⁺ на переходе ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах.

Спектры стоксовой люминесценции Er³⁺ на переходе ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} в стеклах разного состава (рис. 3.19) представляют собой гладкие неоднородно уширенные контуры, основные характеристики которых приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Основные характеристики полосы люминесценции ионов Er^{3+} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Состав стекла	Длина волны максимума основного перехода, нм	Ширина полосы люминесценции на полувысоте пика, нм
25 PbO – 25 BaF_2 – 50 B_2O_3 – 1 ErF_3	1537	57
25 PbF_2 – 25 BaO – 50 B_2O_3 – 1 ErF_3	1537	57
45 PbF_2 – 5 BaF_2 – 50 B_2O_3 – 1 ErF_3	1537	78
35 BaF_2 – 15 PbF_2 – 50 B_2O_3 – 1 ErF_3	1535	59
40 BaF_2 – 10 PbF_2 – 50 B_2O_3 – 1 ErF_3	1535	55
20 PbF_2 – 20 BaF_2 – 60 B_2O_3 – 1 ErF_3	1535	63

Увеличение концентрации бария приводит к заметному сужению линии люминесценции, в основном, за счет увеличения отношения интенсивности основного перехода относительно переходов как с высоких штарковских подуровней уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$, так и на высокие штарковские подуровни основного состояния ${}^4\text{I}_{15/2}$. При этом положение максимумов переходов не меняется.

В спектрах стекол, активированных Eu , присутствуют полосы, соответствующие f-f энергетическим переходам иона $\text{Eu}(\text{III})$: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (578 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (дублет 591, 596 нм, линии частично перекрыты), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (наиболее интенсивная дублетная полоса 611, 618 нм, тоже перекрытая), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (652 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (700 нм) (рис. 3.20).

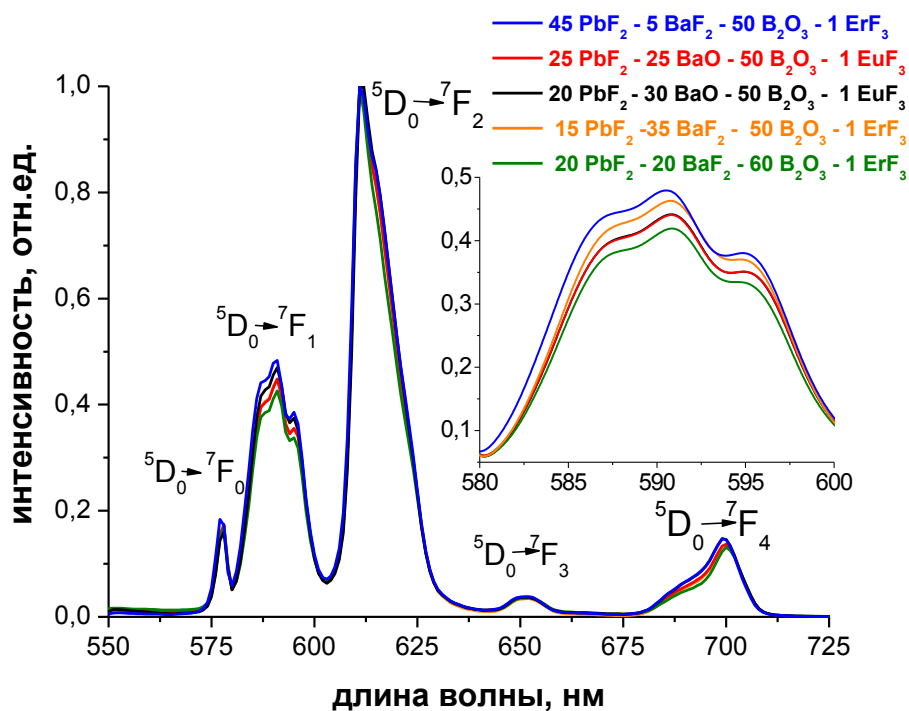


Рис. 3.20. Спектры люминесценции стекол, активированных Eu . На врезке – увеличенный фрагмент максимума перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Соотношение интенсивностей магнито-дипольного перехода (MD) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и сверхчувствительного электро-дипольного перехода (ED) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ составляет 2,0 - 2,5. Такое соотношение меньше значений для нецентросимметричных оптических центров Eu^{3+} в боратных и фтороборатных стеклах, которое составляет около 5 [121], но хорошо согласуется со значениями для свинцово-бариевых фторосиликатных стекол [122].

3.5. Заключение по главе 3

1. Получены стекла в системах: $x\text{PbF}_2\text{-}y\text{BaF}_2\text{-(}100\text{-}x\text{-}y\text{)B}_2\text{O}_3$ ($10 \leq x \leq 45$, $5 \leq y \leq 40$) $x\text{PbO-}y\text{BaF}_2\text{-(}100\text{-}x\text{-}y\text{)B}_2\text{O}_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$), $x\text{PbF}_2\text{-}y\text{BaO-}$ ($100\text{-}x\text{-}y\text{)B}_2\text{O}_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$), 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.
2. Найдены характеристические температуры и по ним выбраны режимы отжига и термообработки стекол. Показано, что увеличение содержания бария увеличивает температуры стеклования, пики кристаллизации имеют сложных вид, однако во всех стеклах есть пик с началом перекристаллизации в районе 540°C .
3. Исследованы свойства полученных стекол (плотность, показатель преломления, микротвердость). Показано, что с ростом содержания свинца линейно растет плотность:

для системы с PbF_2 (PbO) и BaO (BaF_2):

$$\rho^{F-O} = (3,4557 \pm 0,0155) + x \cdot (0,0195 \pm 0,0003) \text{ г/см}^3$$

для системы с PbF_2 и BaF_2 :

$$\rho^{F-F} = (3,1025 \pm 0,0083) + x \cdot (0,0162 \pm 0,0002) \text{ г/см}^3$$

где x – доля Pb в сумме ($\text{Pb} + \text{Ba}$).

линейно понижается микротвердость

для системы с PbF_2 (PbO) и BaO (BaF_2):

$$\rho^{F-O} = (500 \pm 7) - x \cdot (1,65 \pm 0,14) \text{ кг/мм}^2$$

для системы с PbF_2 и BaF_2 :

$$\rho^{F-F} = (384 \pm 4) - x \cdot (0,86 \pm 0,07) \text{ кг/мм}^2$$

где x – доля Pb в сумме ($\text{Pb} + \text{Ba}$).

показатель преломления растет нелинейно с перегибом в районе 50 ат.% Pb от $\sum(\text{Pb}+\text{Ba})$.

При этом способ введения фтора (в виде PbF_2 или BaF_2) незначительно влияет на свойства.

4. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных Nd^{3+} , Eu^{3+} и Er^{3+} . Полосы поглощения и люминесценции в стеклах имеют стандартный вид.

4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$

4.1. Твердофазный синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$

Синтез порошков в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$ проводился с целью отработки методики и условий синтеза порошков сложных фторидов (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Результаты синтеза порошков $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$ при различной температуре.

Состав Темпе- ратура, °С	80 BaF_2 – 20 PbF_2	60 BaF_2 – 40 PbF_2	40 BaF_2 – 60 PbF_2	20 BaF_2 – 80 PbF_2
600	Порошок белого цвета, не спекся	Порошок белого цвета, не спекся	Порошок белого цвета, не спекся	Порошок белого цвета не спекся немного желтоватого отлива
700	Немного спекся, порошок белого цвета хрупок	Немного спекся, порошок белого цвета, хрупок	Немного спекся, порошок белого цвета, хрупок	Немного спекся, порошок белого цвета, хрупок
750	Немного спекся, порошок белого цвета	Немного спекся, порошок белого цвета	Спекся, слегка желтоватый порошок	Спекся, желтоватый порошок
780	Немного спекся, порошок белого цвета	Немного спекся, порошок белого цвета	Спекся, желтоватый порошок	Спекся, ярко-желтый порошок
800	Немного спекся, порошок белого цвета	Спекся, порошок белого цвета	Приплавился к тиглю, оранжевого цвета	Приплавился к тиглю, оранжевого цвета
820	Спекся, порошок белого цвета	Спекся, порошок желтого цвета	–	–
840	Спекся, порошок бурого цвета	Спекся, порошок бурого цвета	–	–

По появлению желтого цвета полученных образцов хорошо видно, что с ростом содержания свинца температуры активного окисления снижаются. Для некоторых составов был проведен РФА с целью установления полноты прохождения реакции (рис. 4.1).

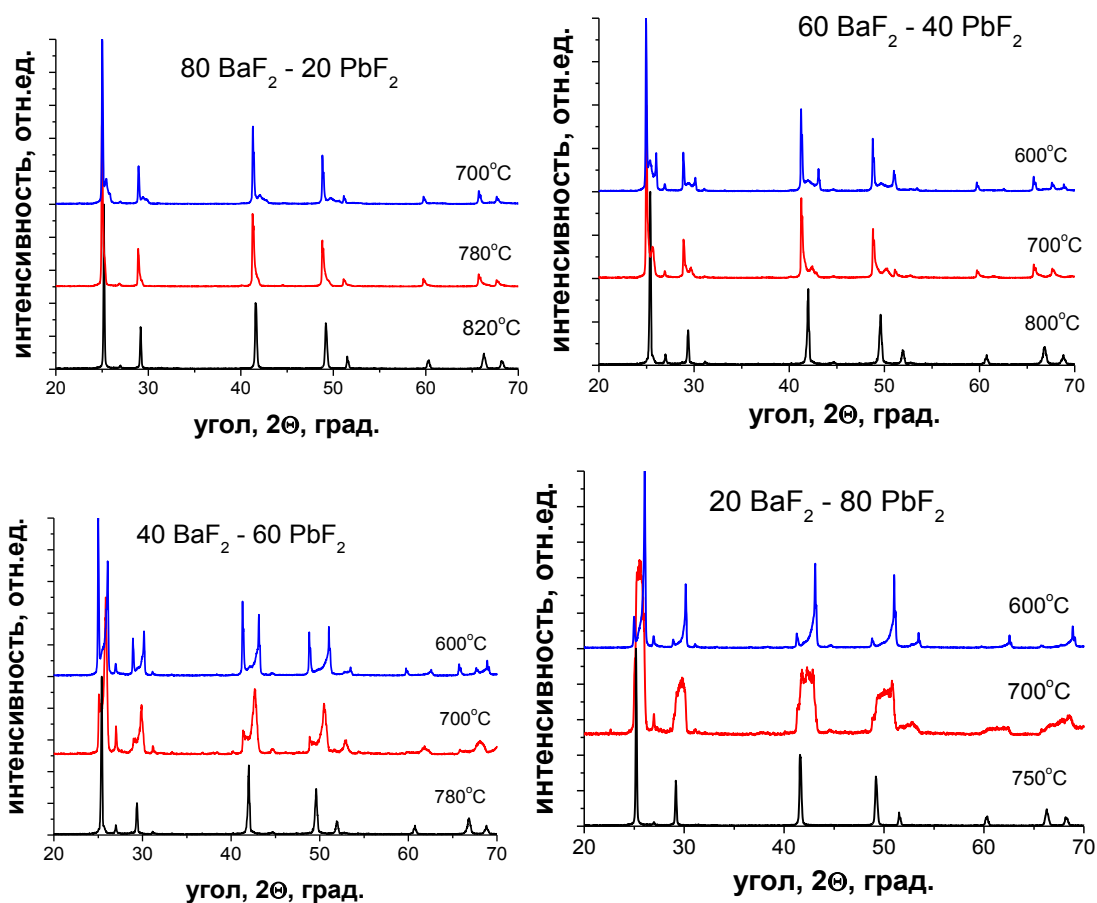


Рис. 4.1. Рентгенограммы порошков после проведения твердофазного синтеза.

По данным РФА были определены фазы и рассчитаны параметры решеток (табл. 4.2.). Так как данные по параметрам решетки твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2$ известны из литературы [78], то можно установить состав образовавшихся продуктов.

Таблица 4.2. Фазы, полученные при твердофазном синтезе и их параметры решеток.

Состав Температура, °C	80 BaF ₂ – 20 PbF ₂	60 BaF ₂ – 40 PbF ₂	40 BaF ₂ – 60 PbF ₂	20 BaF ₂ – 80 PbF ₂
600	–	Две фазы: 6,191 Å (99 % BaF ₂) 6,086 Å (57 % BaF ₂) Синтез не прошел	Две фазы: 5,939 Å (чистый PbF ₂) 6,186 Å (96 % BaF ₂) Синтез не прошел	Две фазы: 5,941 Å (чистый PbF ₂) 6,179 Å (93 % BaF ₂) Синтез не прошел
700	Две фазы: 6,184 Å (95 % BaF ₂) 6,085 Å (56 % BaF ₂) Синтез не прошел	Две фазы: 6,187 Å (97 % BaF ₂) 6,025 Å (33 % BaF ₂) Синтез не прошел	Две фазы: 5,994 Å (21 % BaF ₂) 6,166 Å (87 % BaF ₂) Синтез не прошел	Две фазы: 5,986 Å (18 % BaF ₂) 6,132 Å (75 % BaF ₂) Синтез не прошел

Состав Температура, °С	80 BaF ₂ – 20 PbF ₂	60 BaF ₂ – 40 PbF ₂	40 BaF ₂ – 60 PbF ₂	20 BaF ₂ – 80 PbF ₂
750	–	–	–	5,966 Å (20 % BaF ₂)
780	Две фазы: 6,164 Å (88 % BaF ₂) немного 6,055 Å (46 % BaF ₂) Синтез не прошел	–	6,056 Å (40 % BaF ₂)	–
800	–	6.095 Å (61 % BaF ₂) + немного Pb ₂ OF ₂	–	–
820	6.144 Å (80 % BaF ₂)	–	–	–

Применение фторирующей атмосферы (пиролиз фторопластовых пластин) для подавления пирогидролиза позволило получить порошки без окисленной фазы, соотношение фаз в двухфазных системах сохранялось. Таким образом, можно выбрать оптимальные температуры для получения однофазных, неокисленных, с составом, соответствующим заданному, порошков твердых растворов PbF₂-BaF₂:

80 BaF₂–20 PbF₂ – 820 °С

60 BaF₂–40 PbF₂ – 800 °С

40 BaF₂–60 PbF₂ – 780 °С

20 BaF₂–80 PbF₂ – 750 °С.

В дальнейшем следует учесть, что добавление редкоземельного компонента будет смещать положение оптимальной температуры в соответствии с температурами солидуса фазовых диаграмм.

4.2. Твердофазный синтез твердых растворов в системах PbF₂-BaF₂-LnF₃

Обычно подобные твердые растворы представляют в виде формулы: Pb_xBa_{1-x-y}Ln_yF_{2+y}, в этом случае сумма долей Pb, Ba и Ln составляет 1 [123]. Однако в данном разделе для удобства расчетов (избегания бесконечных десятичных дробей и округления) и наглядности соотношения компонентов твердые растворы представлены формулой

$Pb_xBa_{1-x}Ln_yF_{2+3y}$, где x – доля Pb в соотношении Pb/Ba. В этом случае сумма долей Pb, Ba и Ln составляет $1+y$. Пересчет формул может быть осуществлен делением индексов на величину $1+y$.

Таким образом, например, состав $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nd_{0,1}F_{2,3} = Pb_{0,55}Ba_{0,36}Nd_{0,09}F_{2,09}$, а состав $Pb_{0,2}Ba_{0,8}Er_{0,2}F_{2,6} = Pb_{0,166}Ba_{0,666}Er_{0,166}F_{2,166}$.

4.2.1. Твердофазный синтез твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - NdF_3 ⁵

Был проведен твердофазный синтез порошков тройных твердых растворов (табл. 4.3.) в системе PbF_2 - BaF_2 - NdF_3 . Синтезированы составы с концентрацией Nd 5, 10 и 20 мол.% при соотношении фторидов бария и свинца, исследованных в пункте 4.1. Синтез проводился по той же методике, как и для неактивированных порошков.

Таблица 4.3. Твердофазный синтез в системе PbF_2 - BaF_2 - NdF_3 .

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Nd	Температура синтеза, °C	Результат
0/10	5	1000	Белый спеченный порошок
	10	1000	Белый хорошо спеченный порошок
	20	1000	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок
2/8	5	900	Белый хорошо спеченный порошок
	10	900	Белый хорошо спеченный порошок
	20	900	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок
4/6	5	850	Белый хорошо спеченный порошок
	10	850	Белый хорошо спеченный порошок
	20	850	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок
6/4	5	800	Белый хорошо спеченный порошок
	10	800	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок
	20	800	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок

⁵ О. Б. Петрова, Т. С. Севостьянова, М. О. Анурова, А. В. Хомяков. Свинцово-бариевые фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные ионами Nd^{3+} или Er^{3+} . // Оптика и спектроскопия, 2016, том 120, № 2, с. 272–279.

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Nd	Температура синтеза, °С	Результат
8/2	5	750	Сероватый хорошо спеченный порошок
	10	750	Серовато-лиловый хорошо спеченный порошок
	20	750	Светло-лиловый хорошо спеченный порошок
10/0	5	700	Серовато-лиловый хорошо спеченный порошок
	10	700	Серовато-лиловый хорошо спеченный порошок
	20	700	Серовато-лиловый хорошо спеченный порошок

С целью установления полноты прохождения реакции был проведен РФА полученных составов (рис. 4.2.).

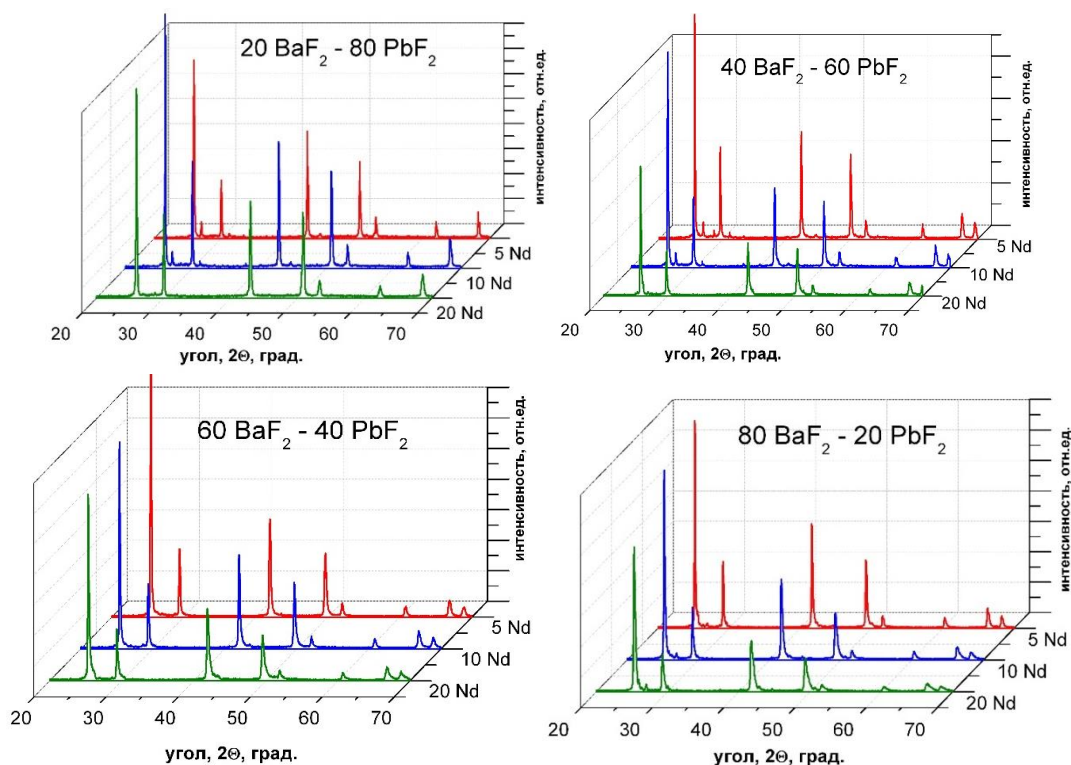


Рис. 4.2. Рентгенограммы порошков, активированных Nd, после проведения твердофазного синтеза.

Из рентгенограмм видно, что синтез прошел полностью, получены однофазные порошки с долей окисленной фазы менее 1%. По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей кубической решетки (рис. 4.3).

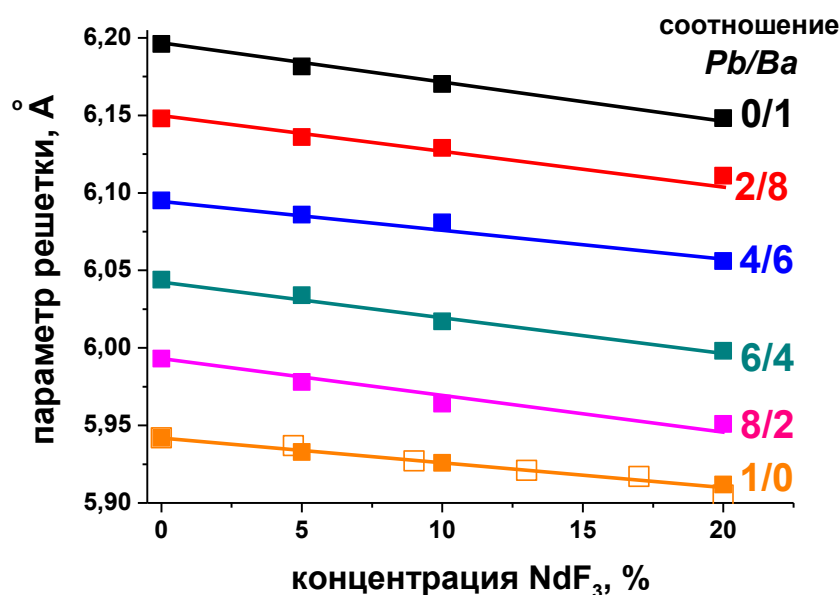


Рис. 4.3. Параметры решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Nd_yF_{2+3y}$.

■ – данные, полученные автором работы, □ – данные из [81].

Видно, что все значения подчиняются закону Вегарда (т.е. ложатся напрямую), что подтверждает образование твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - NdF_3 . Значения параметров для растворов $PbNd_yF_{2+3y}$ хорошо соответствуют полученным ранее для этой системы [81]. Уравнения прямой представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Уравнения прямых зависимости параметра решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Nd_yF_{2+3y}$ от концентрации Nd (y):

$$a = a_0 - ky.$$

Состав твердого раствора	a_0	k	Adj. R-Square скорректированный коэффициент детерминации
$BaNd_yF_{2+3y}$	6,19468 $\pm 0,00114$	0,186 $\pm 9,99134E-3$	0,99466
$Pb_{0,2}Ba_{0,8}Nd_yF_{2+3y}$	6,1468 $\pm 0,00119$	0,161 $\pm 1,04119E-2$	0,99009
$Pb_{0,4}Ba_{0,6}Nd_yF_{2+3y}$	6,0964 $\pm 0,00251$	0,153 $\pm 1,1894E-2$	0,96242
$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nd_yF_{2+3y}$	6,0438 $\pm 0,0022$	0,175 $\pm 1,02258E-2$	0,98016
$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nd_yF_{2+3y}$	5,9896 $\pm 0,00367$	0,157 $\pm 1,20612E-2$	0,93124
$PbNd_yF_{2+3y}$	5,94118 $\pm 7,10292E-4$	0,159 $\pm 6,19993E-3$	0,99482

Параметр a_0 сам подчиняется уравнению:

$$a_0 = a_{BaF_2} + k_I \cdot x = 6,197 - (0,255 \pm 0,002) \cdot x \quad (4.1),$$

где $a_{BaF_2} = 6,197 \text{ \AA}$ параметр решетки чистого BaF_2 ,
Средняя величина $k = 0,165 \pm 0,013$.

Таким образом, общее уравнение для параметра решетки твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}Nd_yF_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,255 \pm 0,002) \cdot x - (0,165 \pm 0,013) \cdot y \quad (4.2),$$

где x и y – индексы в формуле $Pb_xBa_{1-x}Nd_yF_{2+3y}$.

4.2.2. Твердофазный синтез твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - ErF_3

Был проведен твердофазный синтез порошков тройных твердых растворов (табл. 4.5.) в системе PbF_2 - BaF_2 - ErF_3 . Были синтезированы составы с концентрацией Er 5, 10 и 20 мол.% при соотношении фторидов бария и свинца, исследованных в пункте 4.1. Синтез проводился по той же методике, как и для неактивированных порошков.

Таблица 4.5. Твердофазный синтез в системе PbF_2 - BaF_2 - ErF_3 .

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Er	Температура синтеза, °C	Результат
0/10	5	1000	Белый спеченный порошок
	10	1000	Розоватый хорошо спеченный порошок
	20	1000	Розовый хорошо спеченный порошок
2/8	5	900	Белый спеченный порошок
	10	900	Розоватый хорошо спеченный порошок
	20	900	Розовый хорошо спеченный порошок
4/6	5	850	Белый спеченный порошок
	10	850	Розоватый хорошо спеченный порошок
	20	850	Розовый хорошо спеченный порошок
6/4	5	800	Белый спеченный порошок
	10	800	Розоватый хорошо спеченный порошок
	20	800	Розовый хорошо спеченный порошок
8/2	5	750	Розоватый хорошо спеченный порошок
	10	750	Розоватый хорошо спеченный порошок
	20	750	Розовый хорошо спеченный порошок

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Er	Температура синтеза, °С	Результат
10/0	5	700	Розоватый хорошо спеченный порошок
	10	700	Розовый хорошо спеченный порошок
	20	700	Розовый хорошо спеченный порошок

С целью установления полноты прохождения реакции был проведен РФА полученных составов (рис. 4.4).

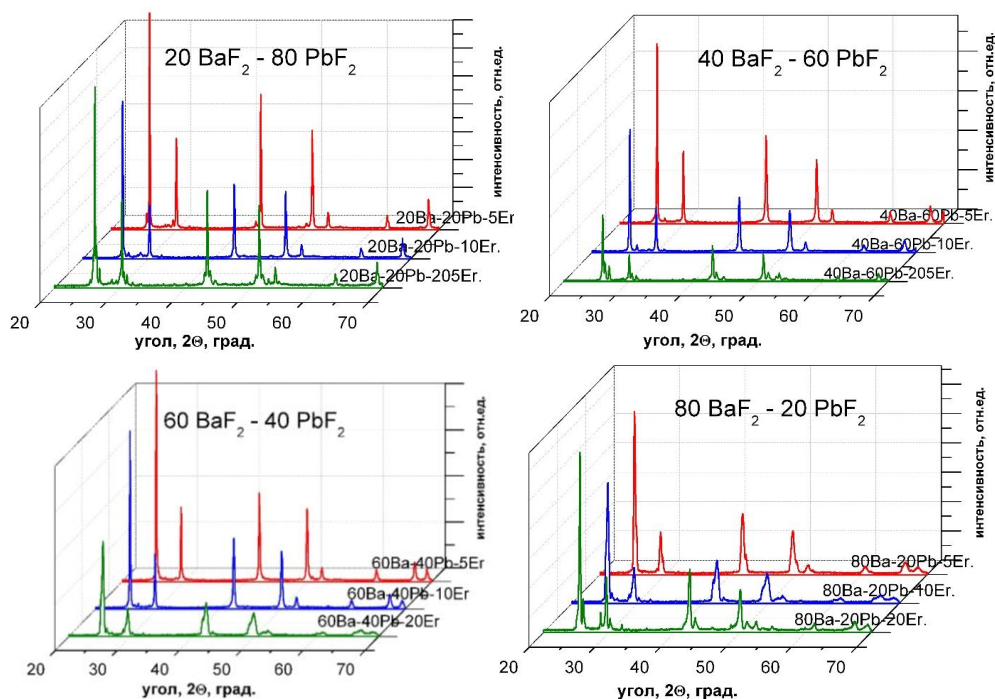


Рис. 4.4. Рентгенограммы порошков, активированных Er, после проведения твердофазного синтеза.

Из рентгенограмм видно, что синтез практически во всех случаях прошел полностью, получены однофазные порошки с долей окисленной фаза менее 1%. Небольшие включения второй фазы наблюдаются только для составов с 20 мол.% ErF_3 , по-видимому, эти составы требуют увеличения температуры синтеза. По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей кубической решетки (рис. 4.5).

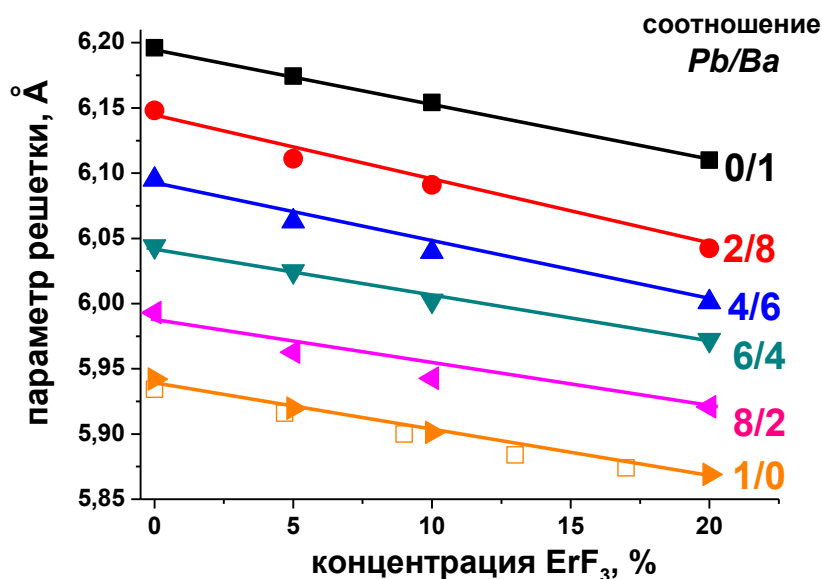


Рис. 4.5. Параметры решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Er_yF_{2+3y}$.

■ – данные, полученные автором работы, □ – данные из [81, 84].

Видно, что все значения подчиняются закону Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - ErF_3 . Значения параметров для растворов $PbEr_yF_{2+3y}$ хорошо соответствуют полученным ранее для этой системы [81]. Уравнения прямой представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Уравнения прямых зависимости параметра решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Er_yF_{2+3y}$ от концентрации Er (y):

$$a = a_0 - ky.$$

Состав твердого раствора	a_0	k	Adj. R-Square скорректированный коэффициент детерминации
$BaEr_yF_{2+3y}$	6,19616 $\pm 6,01712E-4$	0,419 $\pm 5,25217E-3$	0,99955
$Pb_{0,2}Ba_{0,8}Er_yF_{2+3y}$	6,1429 $\pm 0,00458$	0,412 $\pm 3,99845E-2$	0,98194
$Pb_{0,4}Ba_{0,6}Er_yF_{2+3y}$	6,0899 $\pm 0,00459$	0,395 $\pm 4,0053E-2$	0,97762
$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Er_yF_{2+3y}$	6,04236 $\pm 0,00259$	0,361 $\pm 2,26121E-2$	0,9883
$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Er_yF_{2+3y}$	5,98528 $\pm 0,00719$	0,359 $\pm 6,27264E-2$	0,90879
$PbEr_yF_{2+3y}$	5,93954 $\pm 0,00224$	0,361 $\pm 1,95415E-2$	0,99126

Средняя величина $k = 0,385 \pm 0,028$.

Таким образом, общее уравнение для параметра решетки твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}Er_yF_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,258 \pm 0,003) \cdot x - (0,385 \pm 0,028) \cdot y \quad (4.3),$$

где $a_{BaF_2} = 6,197 \text{ \AA}$ параметр решетки чистого BaF_2 ,
 x и y – индексы в формуле $Pb_xBa_{1-x}Er_yF_{2+3y}$.

4.2.3. Твердофазный синтез твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - PrF_3

Был проведен твердофазный синтез порошков тройных твердых растворов (табл. 4.7.) в системе PbF_2 - BaF_2 - PrF_3 . Были синтезированы составы с концентрацией Pr 5, 10 и 20 мол.% при концентрации фторида свинца 0, 0,5 и 1. Синтез проводился по той же методике, как и для неактивированных порошков.

Таблица 4.7. Твердофазный синтез в системе PbF_2 - BaF_2 - PrF_3 .

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Pr	Температура синтеза, °C	Результат
0/1	5	1000	Зеленоватый спеченный порошок
	10	1000	Зеленоватый хорошо спеченный порошок
	20	1000	Зеленоватый хорошо спеченный порошок
1/1	5	850	Зеленоватый спеченный порошок
	10	850	Зеленоватый хорошо спеченный порошок
	20	850	Зеленоватый хорошо спеченный порошок
1/0	5	700	Зеленоватый спеченный порошок
	10	700	Зеленоватый хорошо спеченный порошок
	20	700	Зеленоватый хорошо спеченный порошок

Для полученных составов был проведен РФА с целью установления полноты прохождения реакции (рис. 4.6.).

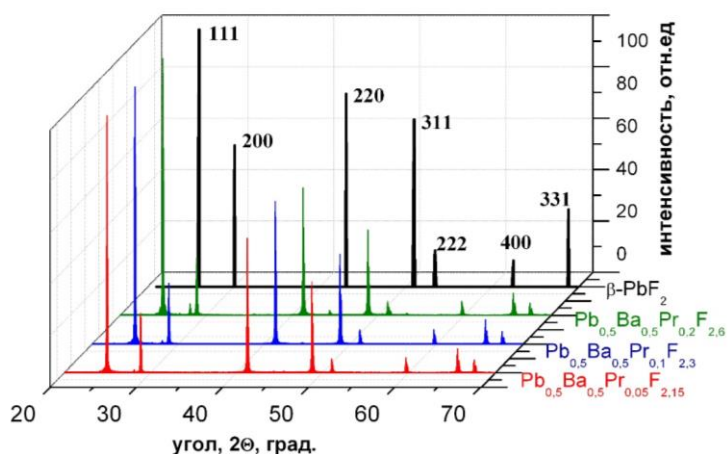


Рис. 4.6. Рентгенограммы порошков, активированных Pr, после проведения твердофазного синтеза.

Из рентгенограмм видно, что синтез прошел полностью во всех случаях. По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей кубической решетки (рис. 4.7.).

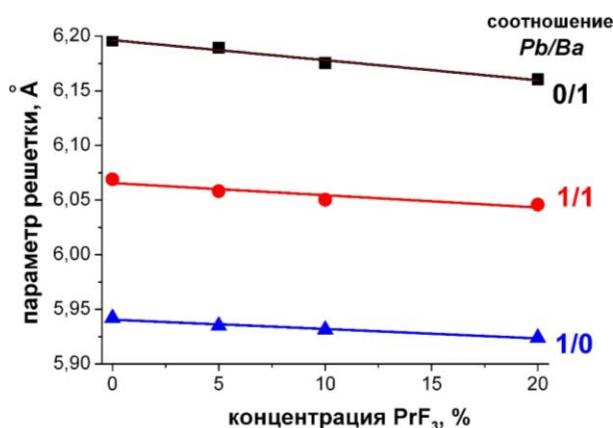


Рис. 4.7. Параметры решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Pr_yF_{2+3y}$.

Видно, что все значения подчиняются закону Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - PrF_3 . Уравнения прямой представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Уравнения прямых зависимости параметра решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Pr_yF_{2+3y}$ от концентрации Pr (y):

$$a = a_0 - ky.$$

Состав твердого раствора	a_0	k	Adj. R-Square скорректированный коэффициент детерминации
$BaPr_yF_{2+3y}$	6,19636 $\pm 0,00193$	0,164 $\pm 1,68322E-2$	0,97519
$Pb_{0,5}Ba_{0,5}Pr_yF_{2+3y}$	6,06554 $\pm 0,00341$	0,111 $\pm 2,97532E-2$	0,9847
$PbPr_yF_{2+3y}$	5,94068 $\pm 0,00114$	0,107 $\pm 9,98153E-3$	0,9612

Средняя величина $k = 0,127 \pm 0,032$.

Таким образом, общее уравнение для параметра решетки твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}Pr_yF_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,255 \pm 0,003) \cdot x - (0,127 \pm 0,032) \cdot y \quad (4.4),$$

где $a_{BaF_2} = 6,197 \text{ \AA}$ параметр решетки чистого BaF_2 ,

x и y – индексы в формуле $Pb_xBa_{1-x}Pr_yF_{2+3y}$.

4.2.4. Твердофазный синтез твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - EuF_3

Был проведен твердофазный синтез порошков тройных твердых растворов (табл. 4.9.) в системе PbF_2 - BaF_2 - EuF_3 . Были синтезированы составы с концентрацией Eu 5, 10 и 20 мол.% при концентрации фторида свинца 0, 0,5 и 1. Синтез проводился по той же методике, как и для неактивированных порошков.

Таблица 4.9. Твердофазный синтез в системе PbF_2 - BaF_2 - EuF_3 .

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Eu	Температура синтеза, °C	Результат
0/1	5	1000	Белый спеченный порошок
	10	1000	Белый хорошо спеченный порошок
	20	1000	Белый хорошо спеченный порошок
1/1	5	850	Белый спеченный порошок
	10	850	Белый хорошо спеченный порошок
	20	850	Белый хорошо спеченный порошок
1/0	5	700	Белый спеченный порошок
	10	700	Белый хорошо спеченный порошок
	20	700	Белый хорошо спеченный порошок

Для полученных составов был проведен РФА с целью установления полноты прохождения реакции (рис. 4.8.).

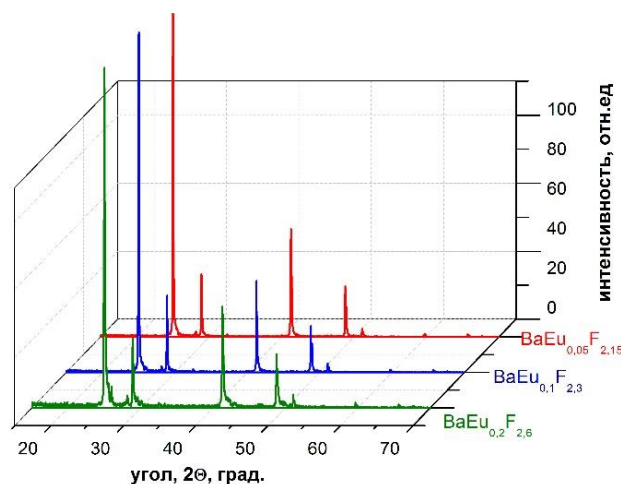


Рис. 4.8. Рентгенограммы порошков, активированных Eu, после проведения твердофазного синтеза.

Из рентгенограмм видно, что синтез прошел полностью во всех случаях. По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей кубической решетки (рис. 4.9).

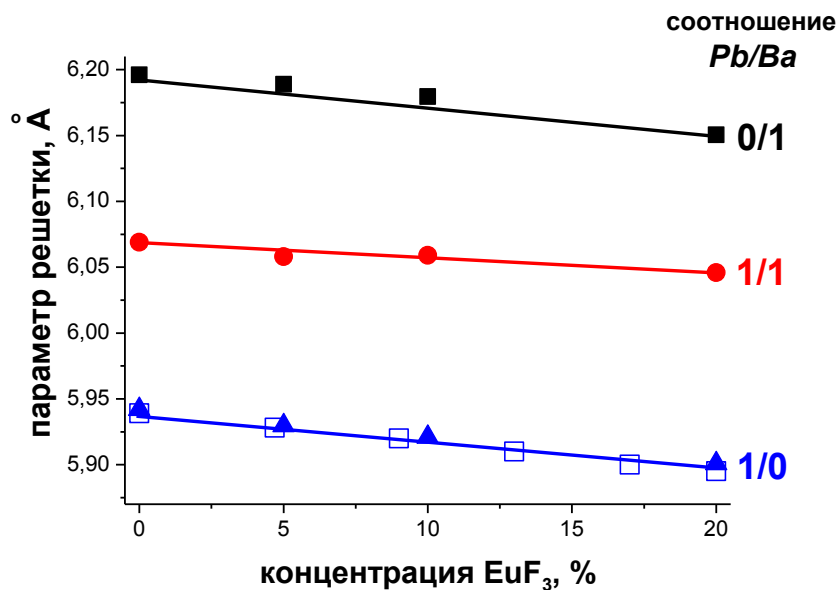


Рис. 4.9. Параметры решетки твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_y\text{F}_{2+3y}$.

■ – данные, полученные автором работы, □ – данные из [81].

Все значения подчиняются закону Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-EuF}_3$. Значения параметров для растворов $\text{PbEu}_y\text{F}_{2+3y}$ хорошо соответствуют полученным ранее для этой системы [81]. Уравнения прямой представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. Уравнения прямых зависимости параметра решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Eu_yF_{2+3y}$ от концентрации Eu (y):

$$a = a_0 - ky.$$

Состав твердого раствора	a_0	k	Adj. R-Square скорректированный коэффициент детерминации
$BaEu_yF_{2+3y}$	6,19898 $\pm 0,00299$	0,231 $\pm 2,61027E-2$	0,96258
$Pb_{0,5}Ba_{0,5}Eu_yF_{2+3y}$	6,06728 $\pm 0,00265$	0,236 $\pm 2,31603E-2$	0,97003
$PbEu_yF_{2+3y}$	5,93986 $\pm 0,00199$	0,243 $\pm 1,73462E-2$	0,9601

Средняя величина $k = 0,237 \pm 0,008$.

Таким образом, общее уравнение для параметра решетки твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}Eu_yF_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,257 \pm 0,002) \cdot x - (0,237 \pm 0,008) \cdot y \quad (4.5),$$

где $a_{BaF_2} = 6,197 \text{ \AA}$ параметр решетки чистого BaF_2 ,

x и y – индексы в формуле $Pb_xBa_{1-x}Eu_yF_{2+3y}$.

4.2.5. Твердофазный синтез твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - HoF_3

Проведен твердофазный синтез порошков тройных твердых растворов (табл. 4.11.) в системе PbF_2 - BaF_2 - HoF_3 , синтезированы составы с концентрацией Ho 5, 10 и 20 мол.% при концентрации фторида свинца 0, 0,5 и 1.

Таблица 4.11. Твердофазный синтез в системе PbF_2 - BaF_2 - HoF_3 .

Соотношение Pb/Ba	Концентрация Ho	Температура синтеза, °C	Результат
0/1	5	1000	Белый спеченный порошок
	10	1000	Белый хорошо спеченный порошок
	20	1000	Розоватый хорошо спеченный порошок
1/1	5	850	Белый спеченный порошок
	10	850	Белый хорошо спеченный порошок
	20	850	Розоватый хорошо спеченный порошок
1/0	5	700	Белый спеченный порошок
	10	700	Белый хорошо спеченный порошок
	20	700	Розоватый хорошо спеченный порошок

Для полученных составов был проведен РФА с целью установления полноты прохождения реакции (рис. 4.10).

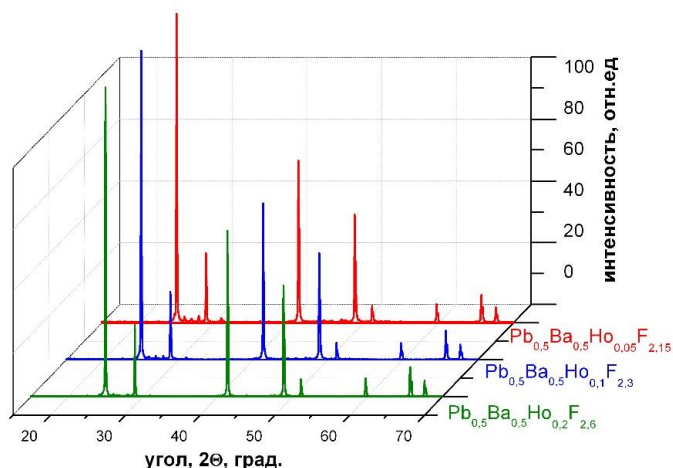


Рис. 4.10. Рентгенограммы порошков, активированных Ho, после проведения твердофазного синтеза.

Из рентгенограмм видно, что синтез прошел полностью во всех случаях. По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей кубической решетки (рис. 4.11).

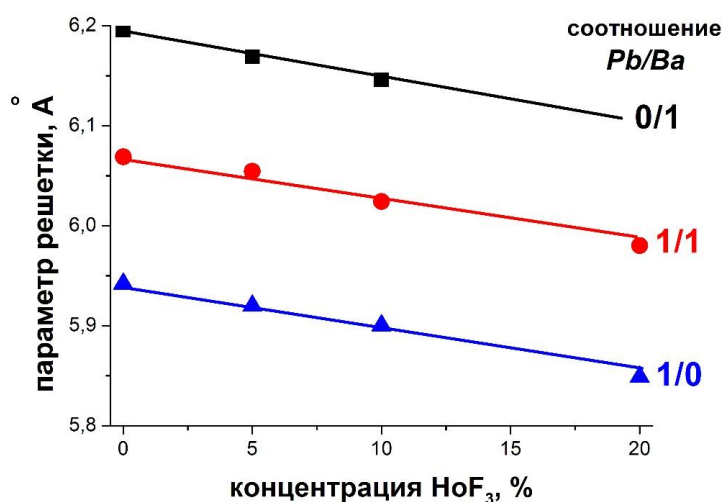


Рис. 4.11. Параметры решетки твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Ho_yF_{2+3y}$.

Все значения подчиняются закону Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - HoF_3 . Уравнения прямой представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12. Уравнения прямых зависимости параметра решетки твердых растворов

$Pb_xBa_{1-x}Ho_yF_{2+3y}$ от концентрации Ho (y):

$$a = a_0 - ky.$$

Состав твердого раствора	a_0	k	Adj. R-Square скорректированный коэффициент детерминации
$BaHo_yF_{2+3y}$	6,19538 $\pm 0,00139$	0,331 $\pm 2,14774E-2$	0,99633
$Pb_{0,5}Ba_{0,5}Ho_yF_{2+3y}$	6,07194 $\pm 0,00351$	0,357 $\pm 3,06357E-2$	0,98663
$PbHo_yF_{2+3y}$	5,9435 $\pm 0,0022$	0,345 $\pm 1,91731E-2$	0,99493

Средняя величина $k = 0,344 \pm 0,013$.

Таким образом, общее уравнение для параметра решетки твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}Ho_yF_{2+3y}$

$$a = 6,197 - (0,252 \pm 0,003) \cdot x - (0,344 \pm 0,013) \cdot y \quad (4.6),$$

где $a_{BaF_2} = 6,197 \text{ \AA}$ параметр решетки чистого BaF_2 ,

x и y – индексы в формуле $Pb_xBa_{1-x}Ho_yF_{2+3y}$.

4.2.6. Обобщение данных о параметрах структуры твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - LnF_3

Данные по изменению параметров решетки твердых растворов обобщены в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Ионные радиусы используемых катионов.

РЗЭ	Ионный радиус, \AA (К.Ч. 8, фторидное окружение) [124]	Коэффициент k	Параметр для твердого раствора PbF_2 - BaF_2
Pr^{3+}	1,28	$0,127 \pm 0,042$	$0,255 \pm 0,003$
Nd^{3+}	1,26	$0,199 \pm 0,036$	$0,255 \pm 0,002$
Eu^{3+}	1,21	$0,228 \pm 0,021$	$0,257 \pm 0,002$
Ho^{3+}	1,16	$0,374 \pm 0,023$	$0,252 \pm 0,003$
Er^{3+}	1,14	$0,412 \pm 0,067$	$0,258 \pm 0,003$
Pb^{2+}	1,45		
Ba^{2+}	1,56		

На рис. 4.12 приведена зависимость коэффициента k в уравнении параметров ячеек от ионного радиуса катиона лантаноида.

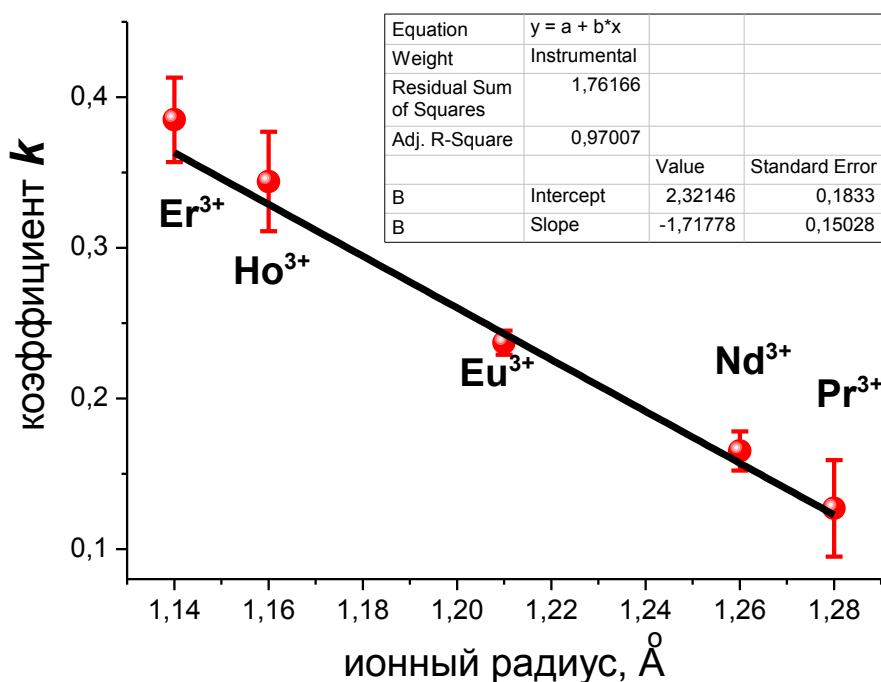


Рис. 4.12. Зависимость углового коэффициента k от ионного радиуса катиона.

Тангенс угла наклона прямых зависимостей параметров решетки для тройных твердых растворов фторидов свинца, бария и редкоземельных элементов линейно зависит от ионного радиуса РЗЭ в соответствии с уравнением:

$$a = 6,197 - x \cdot (0,255 \pm 0,003) - y \cdot ((2,3215 \pm 0,1833) - r \cdot (1,7178 \pm 0,1503)) \quad (4.7),$$

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

r – ионный радиус РЗЭ, Å.

4.3. Синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ методом соосаждения⁶

Методом соосаждения были синтезированы твердые растворы с фторидом европия. При этом результаты синтеза образцов в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ отличается по фазовому составу от порошков, синтезированных аналогичным образом в системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$; R – РЗЭ) [108, 109, 125]. Отличие связано с отсутствием у фторидов бария и стронция

⁶ 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, том 123, № 5, с. 734-744

низкотемпературных ромбических модификаций, а также с образованием гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в процессе осаждения.

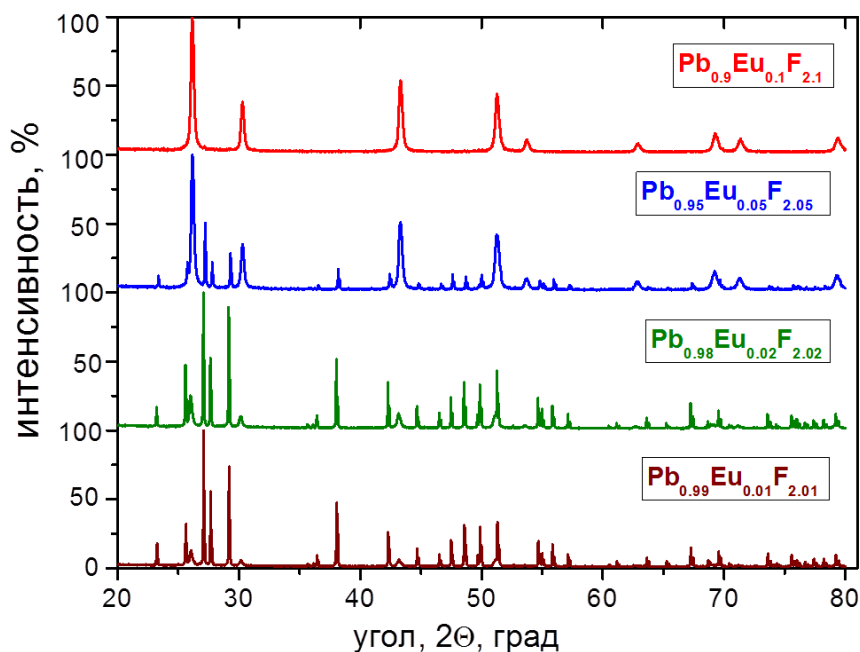


Рис. 4.13. Рентгенограммы образцов, синтезированных методом соосаждения из водных растворов, номинального состава: $\text{Pb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_{2.01}$, $\text{Pb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{F}_{2.02}$, $\text{Pb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{F}_{2.05}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$.

Твердый раствор на основе кубического фторида свинца получен из раствора с номинальным содержанием европия $x=0,1$ (рис. 4.13). Рентгенограмма проиндексирована в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 5.9168 \text{ \AA}$, что практически точно соответствует составу $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$. Образцы с меньшим содержанием европия в исходном растворе двухфазные и содержат твердый раствор на основе кубического фторида свинца и ромбического фторида свинца (пр.гр. $Rnma$). Параметр решетки твердого раствора на основе кубического фторида свинца для всех двухфазных образцов составил $a = 5.9240 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, что соответствует составу $\text{Pb}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{F}_{2.07}$, в случае однофазного твердого раствора на основе кубического фторида свинца параметр решетки несколько меньше и составил $a = 5.9168 \text{ \AA}$. Параметр решетки ромбического фторида свинца незначительно монотонно убывает с уменьшением его доли в двухфазном образце (параметры решетки приведены в табл. 4.14).

Таблица 4.14. Параметры порошков номинального состава $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$, полученных методом соосаждения из водных растворов.

Номинальный состав	Параметры решетки		
	PbF_2 (пр.гр. $Pnma$) $a; b; c, \text{Å}$	$Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ (пр.гр. $Fm3m$)	
		$a, \text{Å}$	$D, \text{нм}$
$Pb_{0,99}Eu_{0,01}F_{2,01}$	6.4448; 3.9012; 7.6535	5.924	21 ± 1
$Pb_{0,98}Eu_{0,02}F_{2,02}$	6.4445; 3.9010; 7.6532	5.924	26 ± 1
$Pb_{0,95}Eu_{0,05}F_{2,05}$	6.4438; 3.9004; 7.6527	5.924	37 ± 2
$Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}$	–	5.9168	34 ± 1

Размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов твердого раствора на основе кубического фторида свинца составляют примерно от 20 до 40 нм. Уширения линий, относящихся к ромбическому фториду свинца, на рентгенограмме не наблюдается, что говорит о крупных микронных размерах частиц.

Таким образом, увеличение концентрации фторида европия при соосаждении способствует кристаллизации высокотемпературной кубической фазы твердых растворов на основе фторида свинца. Для стабилизации высокотемпературной фазы достаточно около 7 мол.% фторида европия.

4.4. Показатели преломления твердых растворов

В технологии прозрачных стеклокристаллических материалов большую роль играет уменьшение рассеяния света на кристаллитах. Минимальные потери на рассеяние наблюдаются в том случае, когда показатели преломления среды стекла и кристаллитов очень близки.

Согласно формуле Релея-Дебая, величина потерь пропорциональна четвертой степени среднего расстояния между рассеивающими частицами, а также квадрату разницы между показателями преломления рассеивающих частиц и среды, в которой они распределены, а также обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света [16]:

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi(1-\varphi)k^8 R^7 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2, \quad (4.8),$$

где φ – объемная доля кристаллической фазы в стекле,

R – средний размер кристаллита, [см],

n – средний показатель преломления среды,

Δn – разница между показателями преломления кристаллитов и остаточного стекла,

k – волновое число рассеиваемого света, k [см⁻¹] = 10000/λ [мкм],

τ – коэффициент рассеяния [см⁻¹].

Таким образом, исследование показателей преломления твердых растворов, которые могут выделяться при кристаллизации, является важной задачей (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Показатели преломления сложных фторидов.

Состав	Показатель преломления n_D
PbF ₂	1,76489
Pb _{0,8} Ba _{0,2} F ₂	1,5270 ±0,002
Pb _{0,6} Ba _{0,4} F ₂	1,5155 ±0,002
Pb _{0,4} Ba _{0,6} F ₂	1,4955 ±0,002
Pb _{0,2} Ba _{0,8} F ₂	1,4972 ±0,002
BaF ₂	1,4744
BaEu _{0,05} F _{2,15}	1,538 ±0,002
BaEu _{0,1} F _{2,3}	1,547 ±0,002
BaEu _{0,2} F _{2,6}	1,553 ±0,002
PbEu _{0,05} F _{2,15}	1,79 ±0,002
PbEu _{0,1} F _{2,3}	>1,8
PbEu _{0,2} F _{2,6}	>1,8
Pb _{0,5} Ba _{0,5} Eu _{0,05} F _{2,15}	1,6315 ±0,002
Pb _{0,5} Ba _{0,5} Eu _{0,1} F _{2,3}	1,636 ±0,002
Pb _{0,5} Ba _{0,5} Eu _{0,2} F _{2,6}	1,639 ±0,002
Pb _{0,8} Ba _{0,2} Nd _{0,05} F _{2,15}	1,6785 ±0,002
Pb _{0,8} Ba _{0,2} Nd _{0,10} F _{2,3}	1,684 ±0,002
Pb _{0,8} Ba _{0,2} Nd _{0,2} F _{2,6}	1,689 ±0,002
Pb _{0,6} Ba _{0,4} Nd _{0,05} F _{2,15}	1,651 ±0,002
Pb _{0,6} Ba _{0,4} Nd _{0,1} F _{2,3}	1,657 ±0,002

Состав	Показатель преломления n_D
$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nd_{0,2}F_{2,6}$	$1,664 \pm 0,002$
$Pb_{0,4}Ba_{0,6}Nd_{0,05}F_{2,15}$	$1,6195 \pm 0,002$
$Pb_{0,4}Ba_{0,6}Nd_{0,1}F_{2,3}$	$1,618 \pm 0,002$
$Pb_{0,4}Ba_{0,6}Nd_{0,2}F_{2,6}$	$1,612 \pm 0,002$
$Pb_{0,2}Ba_{0,8}Nd_{0,05}F_{2,15}$	$1,588 \pm 0,002$
$Pb_{0,2}Ba_{0,8}Nd_{0,1}F_{2,3}$	$1,609 \pm 0,002$
$Pb_{0,2}Ba_{0,8}Nd_{0,2}F_{2,6}$	$1,612 \pm 0,002$

С учетом того, что для чистых фторидов свинца и бария показатели преломления на длине волны 589 нм известны (1,76489 и 1,4744 соответственно) можно построить графики зависимости показателя преломления от состава (рис. 4.14).

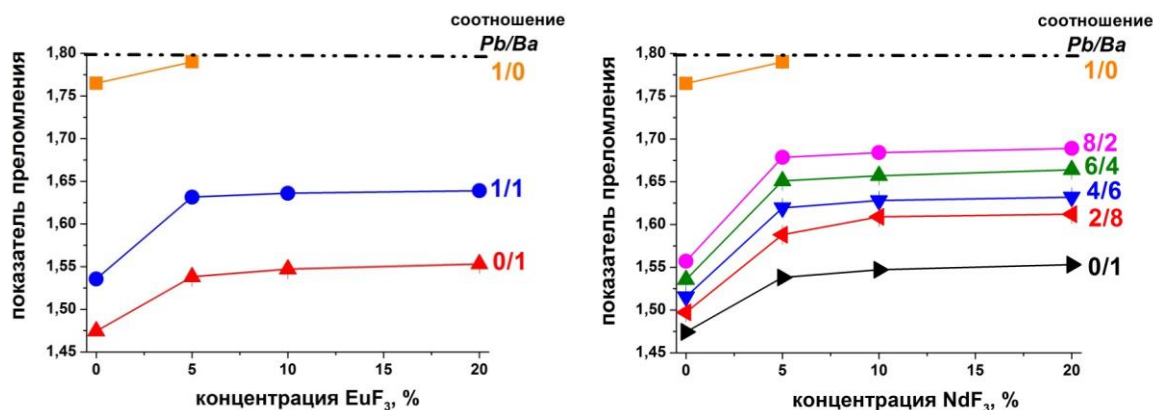


Рис. 4.14. Зависимость показателя преломления фторидов от состава. (слева в системе $Pb_xBa_{1-x}Eu_yF_{2+3y}$, справа в системе $Pb_xBa_{1-x}Nd_yF_{2+3y}$).

Таким образом, фториды РЗЭ увеличивают показатели преломления смешанных фторидов, показатель преломления зависит от состава нелинейно, так же как и в случае стекол (раздел 3.4.3).

4.5. Спектры люминесценции твердых растворов

4.5.1. Спектры люминесценции твердых растворов в системе

PbF_2 - BaF_2 - NdF_3

Контур линий спектров люминесценции ионов Nd^{3+} в порошках разного состава на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (рис. 4.15) имеет стандартный вид для кристаллов, легированных неодимом: широкая полоса, состоящая из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением. Максимум

приходится не на «0-0» межштарковский переход, а на длинноволновую область.

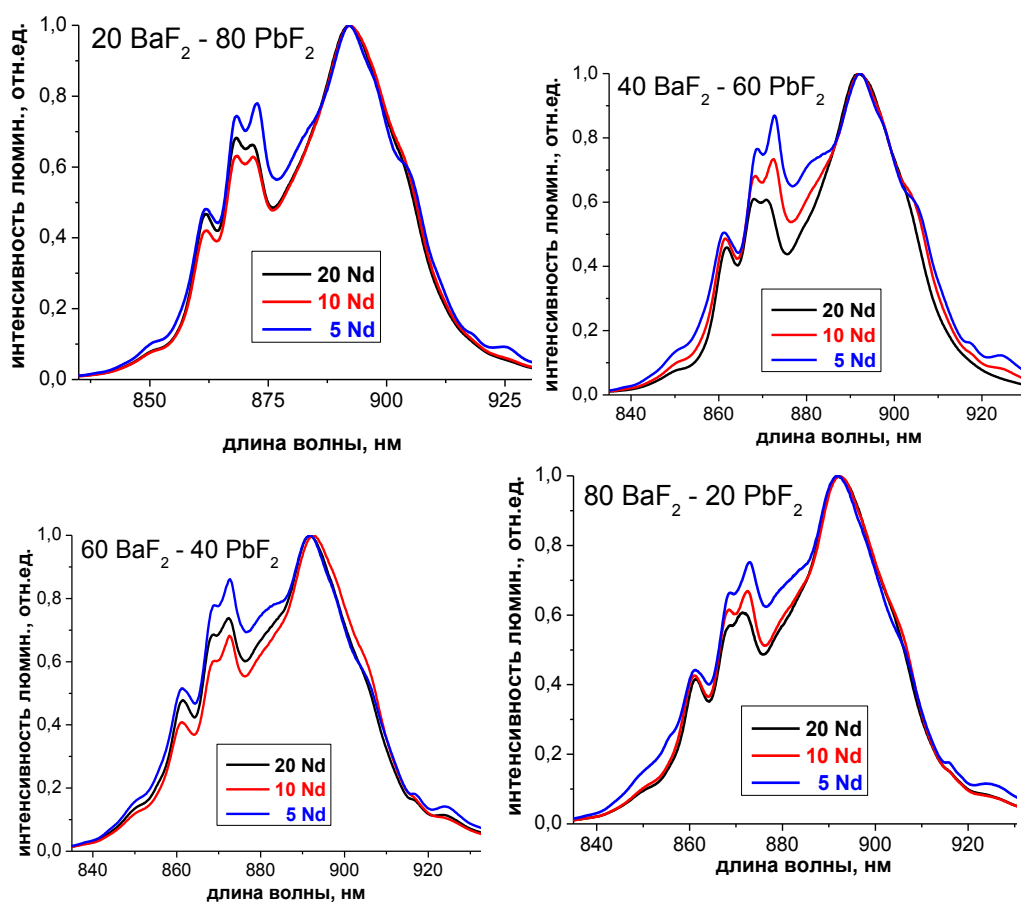


Рис. 4.15. Спектры люминесценции порошков, активированных Nd.

Различие в спектрах наблюдается в коротковолновой части, при этом положение максимумов штарковских компонент не меняется, что свидетельствует об одинаковом расщеплении уровней Nd^{3+} . Индикатором соотношения Ba/Pb может служить соотношение интенсивностей межштарковских компонент на длинах волн 868,3 нм и 873,0 нм, которое убывает по мере роста содержания бария. А индикатором содержания неодима – соотношение интенсивностей межштарковских компонент на длинах волн 873,0 нм и 892,0 нм, которое растет с ростом концентрации неодима.

4.5.2. Спектры люминесценции твердых растворов в системе $PbF_2-BaF_2-ErF_3$

Спектры люминесценции ионов Er^{3+} снимали в двух областях: в стоксовой области 1500 нм для перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 4.16) и для антистоксовой области, где может наблюдаться люминесценция, вызванная ап-конверсией или поглощением из возбужденного состояния (рис. 4.17).

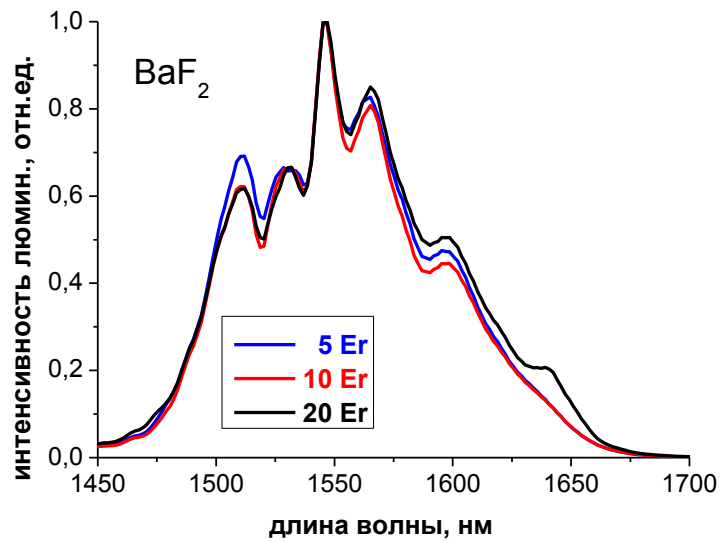


Рис. 4.16. Спектры люминесценции фторида бария, активированного Er на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

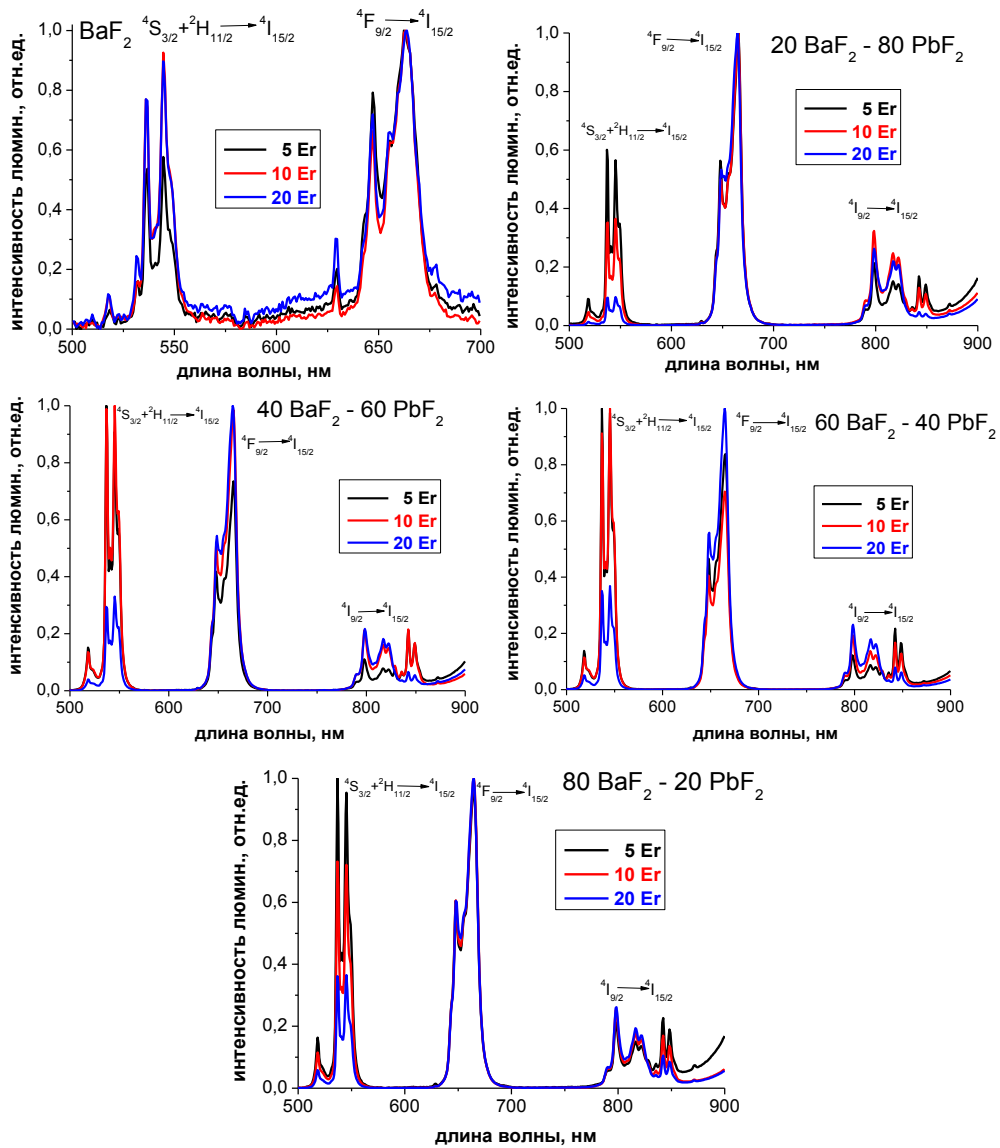


Рис. 4.17. Спектры антистоксовой люминесценции Er в порошках.

На всех спектрах порошков отчетливо видны типичные переходы для кристаллов, активированных Er. Интенсивная ап-конверсия вызвана большими концентрациями Er, а также малой энергией фононов фторидной решетки кристаллов. Относительная интенсивность перехода ${}^4S_{3/2}+{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~ 540 нм) уменьшается с ростом концентрации Er.

4.5.3. Спектры люминесценции твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 - EuF_3

Спектры люминесценции порошков, активированных Eu, имеют стандартный для европиевых материалов спектр (рис. 4.18).

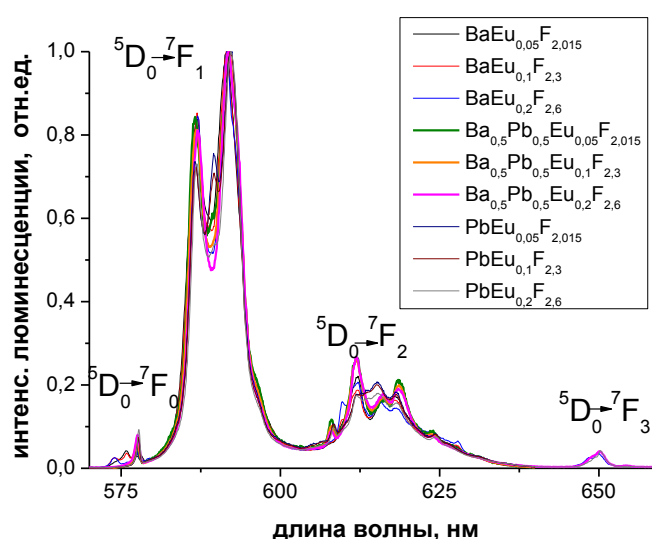


Рис. 4.18. Спектры люминесценции порошков, активированных Eu.

В спектре люминесценции можно увидеть характерные переходы Eu^{3+} с уровней 5D_0 : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (575-578 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (дублет 591, 596 нм, линии частично перекрыты), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (полоса 610-620 нм, тоже перекрытая), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (652 нм). Характерно, что наиболее интенсивной является полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, как во фториде лантана [105], а не ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, как в Eu-стеклах и органических комплексах [104]. Симметрия кристаллического участка, в которой находятся ионы Eu^{3+} , определяются соотношением переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ гиперчувствительный, но переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ нечувствителен к среде. В участке с инверсией переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ является доминирующим, в то время как без инверсии, переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ наиболее сильный [104]. Таким образом, Eu-центры во всех порошках имеют центр инверсии.

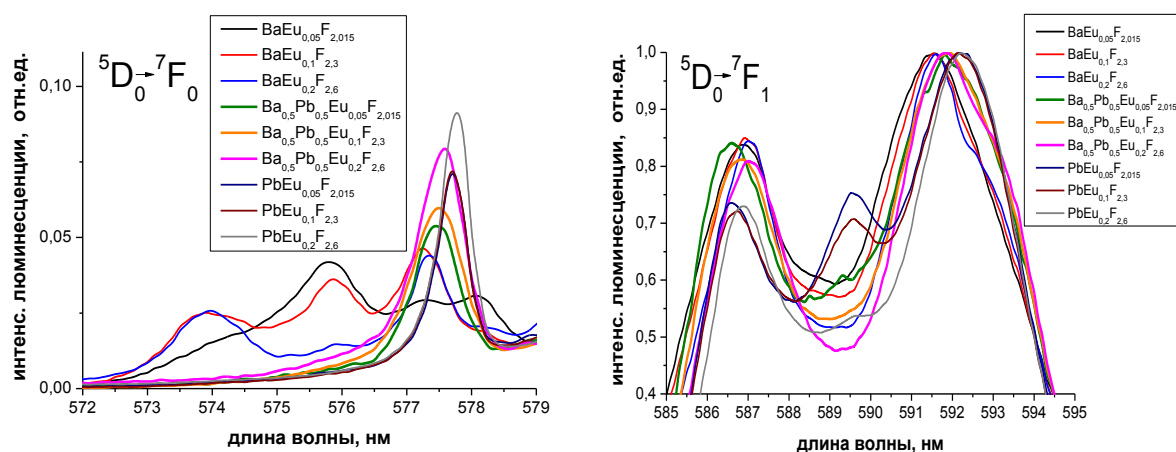


Рис. 4.19. Фрагменты спектра люминесценции порошков, активированных Eu: слева на на полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ справа на полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Если рассмотреть пик перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (рис. 4.19) (эти два энергетических уровня являются невырожденными, поэтому один пик будет наблюдаться, когда все ионы Eu^{3+} находятся в одинаковом окружении), то можно заключить, что в порошках с фторидом свинца и в смешанных свинцово-бариевых порошках все ионы Eu^{3+} находятся в одинаковом локальном окружении, потому что наблюдается только один пик, причем его максимум для свинцовых порошков лежит на 577,8 нм, а для смешанных - на 577,5 нм. В бариевых порошках пик разделен на 3 максимума, что говорит о существовании 3 различных Eu-центров в таких порошках.

Вид и положение максимума самой интенсивной полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ также зависит от соотношения компонентов (рис. 4.19). В свинцовых порошках пик имеет 3 максимума (586,6 нм, 589,6 нм и 592,3 нм), а в бариевых и смешанных только два. При этом самый интенсивный максимум изменяет свое положение в ряду бариевый – смешанный – свинцовый фторид как 591,5 – 591,9 – 592,3 нм.

Все эти особенности спектров могут использоваться как индикаторные признаки.

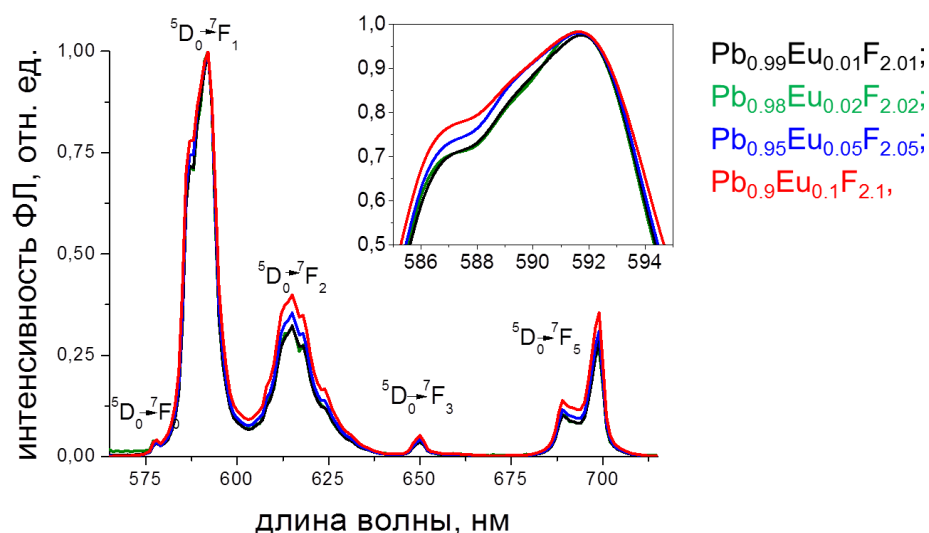


Рис. 4.20. Спектры люминесценции порошков, активированных Eu, полученных соосаждением из водных растворов.

В порошках, полученных соосаждением (рис. 4.20), отношение интенсивностей ED и MD возрастает при увеличении доли твердого раствора на основе кубического фторида свинца в двухфазных образцах с 0,32 до 0,35 и достигает значения 0,40 для однофазного твердого раствора на основе кубического фторида свинца с номинальным составом $Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}$.

Таблица 4.16. Отношение интенсивностей ED и MD переходов в ионе Eu^{3+} в разных материалах.

Материал (номинальный состав)	$I_{ED}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I_{MD}(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
порошок $Pb_{0,95}Eu_{0,05}F_{2,05}$ твердофазный синтез	0,20
порошок $Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}$ твердофазный синтез	0,19
порошок $Pb_{0,85}Eu_{0,15}F_{2,25}$ твердофазный синтез	0,17
порошок $Pb_{0,8}Eu_{0,2}F_{2,2}$ твердофазный синтез	0,15
порошок $Pb_{0,99}Eu_{0,01}F_{2,01}$ растворный синтез	0,32
порошок $Pb_{0,98}Eu_{0,02}F_{2,02}$ растворный синтез	0,32
порошок $Pb_{0,95}Eu_{0,05}F_{2,05}$ растворный синтез	0,35
порошок $Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}$ растворный синтез	0,40

Таким образом, в целом, порошки твердых растворов, полученные твердофазным синтезом, характеризуются более centrosymmetricными оптическими центрами Eu^{3+} , чем полученные соосаждением. Причем с ростом содержания европия симметрия оптических центров падает. Это

может быть связано с тем, что при растворном синтезе в гетеровалентном твердом растворе успевает сформироваться более равновесная структура с соответствующими кластерами [48].

4. Заключение по главе 4

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 $0 \leq y \leq 0,2$. Для всех полученных твердых растворов выведены уравнения зависимости параметра решетки (a , Å) от коэффициентов x и y .
2. Показано, что для исследованных твердых растворов параметр решетки (a , Å) зависит от ионного радиуса РЗМ (r , Å) и описываются обобщенным уравнением:
$$a = 6,197 - x \cdot (0,255 \pm 0,003) - y \cdot ((2,3215 \pm 0,1833) - r \cdot (1,7178 \pm 0,1503))$$
3. 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 Nd(Eu)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.
4. 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.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ИЗ СВИНЦОВО- БАРИЕВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПРЕКУРСОРОВ И ИХ СВОЙСТВА

5.1. Получение стеклокристаллических материалов

5.1.1. Выбор режимов термообработок

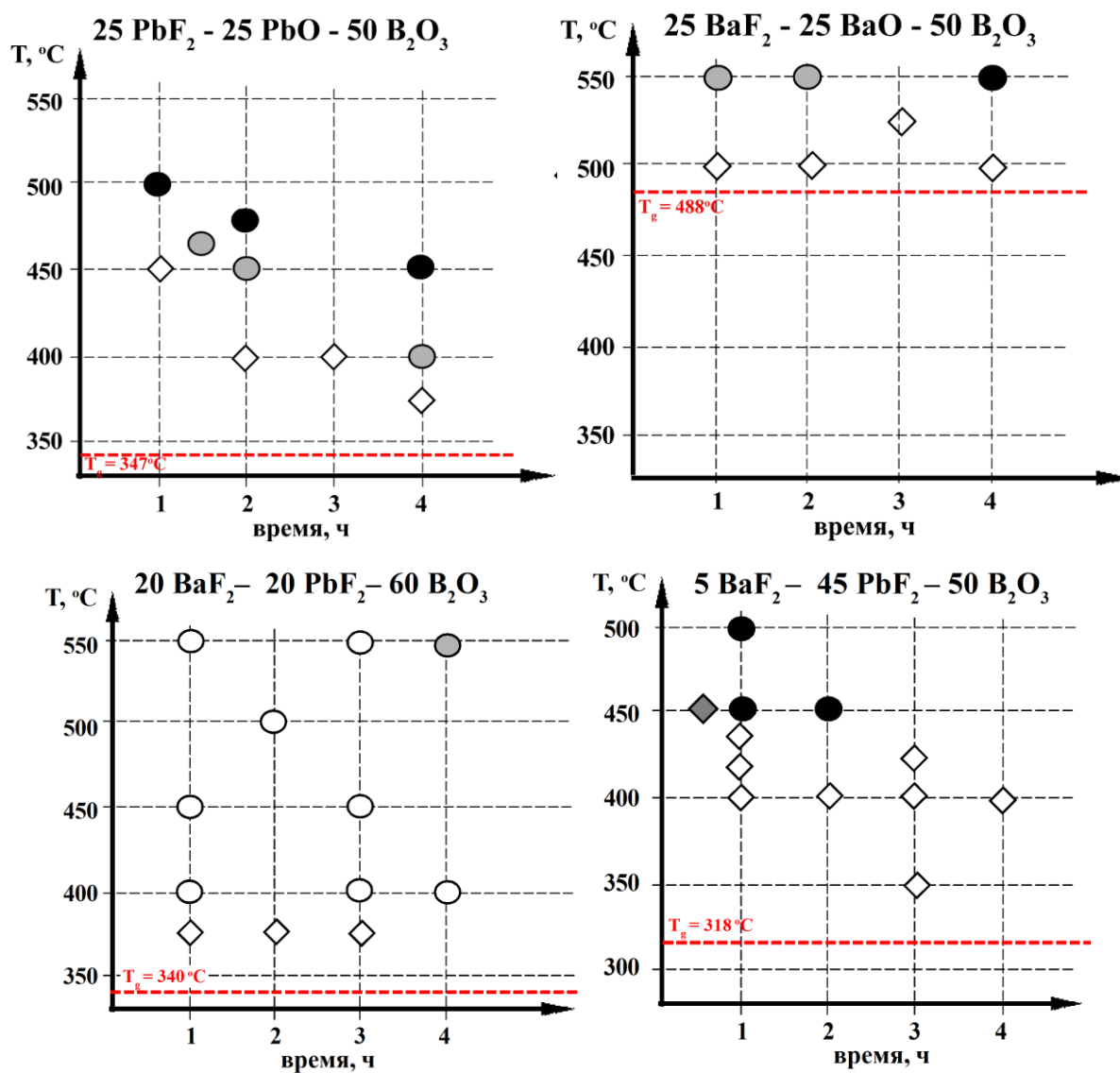
Условия термообработок подбирали таким образом, чтобы температуры обработок лежали выше температуры стеклования исходных стекол. Затем, исходя из результатов кристаллизации на первом этапе, были выбраны дополнительные температуры обработки. Условия термообработки и результаты приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Режимы термообработок.

Состав шихты	Условия	Результат
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Практически не изменился
	480 °С, 2 ч	Небольшая кристаллизация, помутнел
	500 °С, 1 ч	Помутнел, оплавился
	500 °С, 2 ч	Полная кристаллизация
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Практически не изменился
	480 °С, 2 ч	Небольшая кристаллизация, помутнел
	500 °С, 1 ч	Полностью непрозрачный
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Практически не изменился
	480 °С, 2 ч	Небольшая кристаллизация, помутнел
	500 °С, 1 ч	Полностью непрозрачный
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Практически не изменился
	480 °С, 2 ч	Небольшая кристаллизация, помутнел
	500 °С, 1 ч	Помутнел, оплавился
25 BaF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Практически не изменился
	500 °С, 1 ч	Полностью непрозрачный
	500 °С, 2 ч	Полная кристаллизация
25 PbF ₂ – 25 PbO – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 2 ч	Помутнел, оплавился
	500 °С, 1 ч	Полностью непрозрачный
	500 °С, 2 ч	Полная кристаллизация
45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	450 °С, 0,5 ч	Помутнел, кромки острые
	450 °С, 2 ч	Непрозрачный, оплавился
	500 °С, 1 ч	Непрозрачный, оплавился

Состав шихты	Условия	Результат
15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	500 °С, 1 ч	Без изменений
	500 °С, 4 ч	Помутнел, кромки острые
	520 °С, 0,5 ч	Помутнел, оплавился
	520 °С, 3 ч	Непрозрачный, оплавился
10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	520 °С, 3 ч	Помутнел, кромки острые
	550 °С, 1 ч	Помутнел, кромки острые
	550 °С, 3 ч	Непрозрачный, оплавился
20 PbF ₂ – 20 BaF ₂ – 60 B ₂ O ₃	400 °С, 1 ч	Прозрачный, оплавился
	550 °С, 3 ч	Прозрачный, сильно оплавился
	550 °С, 4 ч	Слабое помутнение, сильно оплавился

Видно, что стекла выдерживают большие перегревы выше температуры стеклования без видимых признаков кристаллизации. На рис. 5.1 представлены схемы поведения стекол при термообработках.



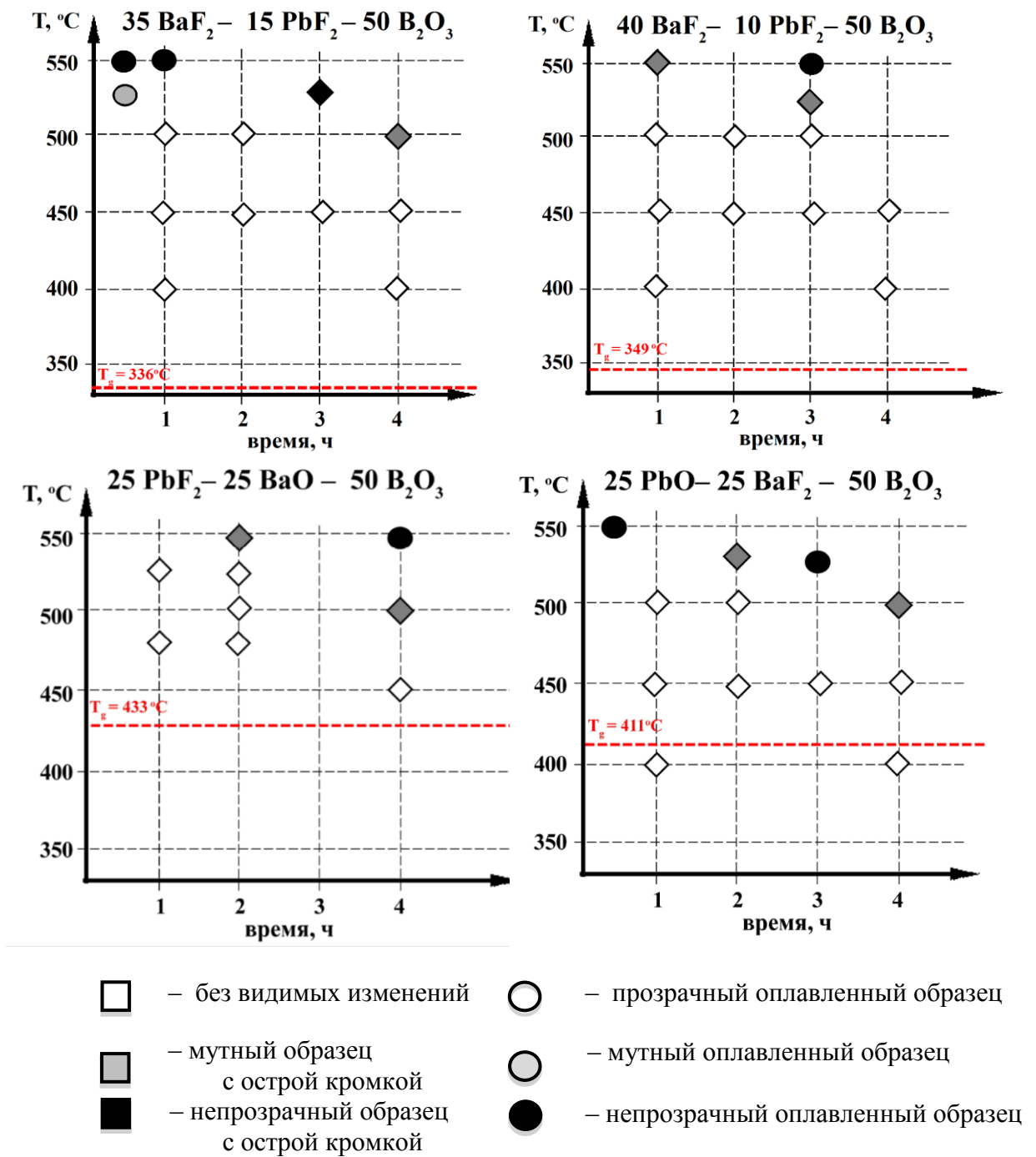


Рис. 5.1. Поведение стекол при термообработках в различных режимах.

Видно, что стекла с большей концентрацией бария кристаллизуются при более высоких температурах, чем с преобладанием свинца, что согласуется с их характеристическими температурами. Состав $20\text{PbF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$ начинает плавиться и растекаться раньше, чем в нем начинается кристаллизация. Видимо, это связано с большей долей стеклообразователя. Таким образом, получение стеклокристаллических

изделий на основе такого состава затруднительно, в дальнейшем его не исследуем.

Легирование стекол РЗЭ практически не влияет на поведение стекла. Внешний вид образцов после термообработки представлен на рис. 5.2.

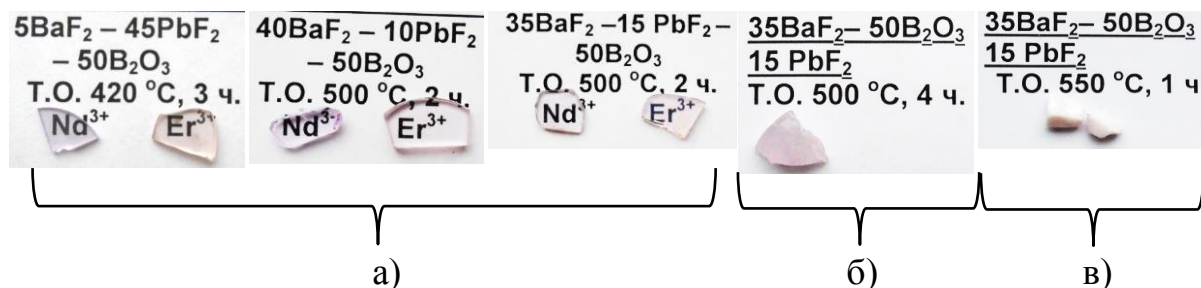


Рис. 5.2. Образцы стеклянных прекурсоров, активированных РЗЭ после термообработки: а) прозрачные образцы, без видимых изменений, б) мутные образцы, в) непрозрачные образцы.

5.1.2. Кристаллические фазы, выделяющиеся при кристаллизации прекурсоров

Методом РФА были исследованы закристаллизованные в одинаковых (близких) условиях до частичной потери прозрачности стекла без активатора, с Er и с Nd (рис. 5.3).

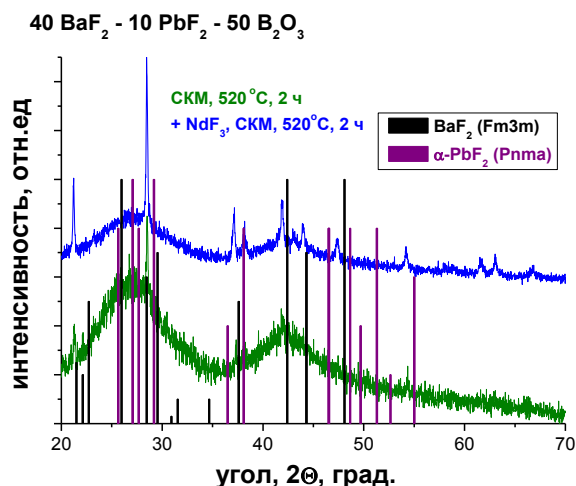


Рис. 5.3. Рентгенограммы частично закристаллизовавшихся стёкол.

В неактивированных образцах на дифрактограммах видны гало, свидетельствующие о большой доле стеклофазы в образцах. Пики кристаллических фаз описываются в основном двумя соединениями: BaF_2 и $\alpha-PbF_2$ (табл. 5.2), причем рефлексы совсем не смешены или слабо

смещены относительно табличных. В случае активированных образцов доля кубической фазы возрастает (рис. 5.4) и появляется сдвиг рефлексов.

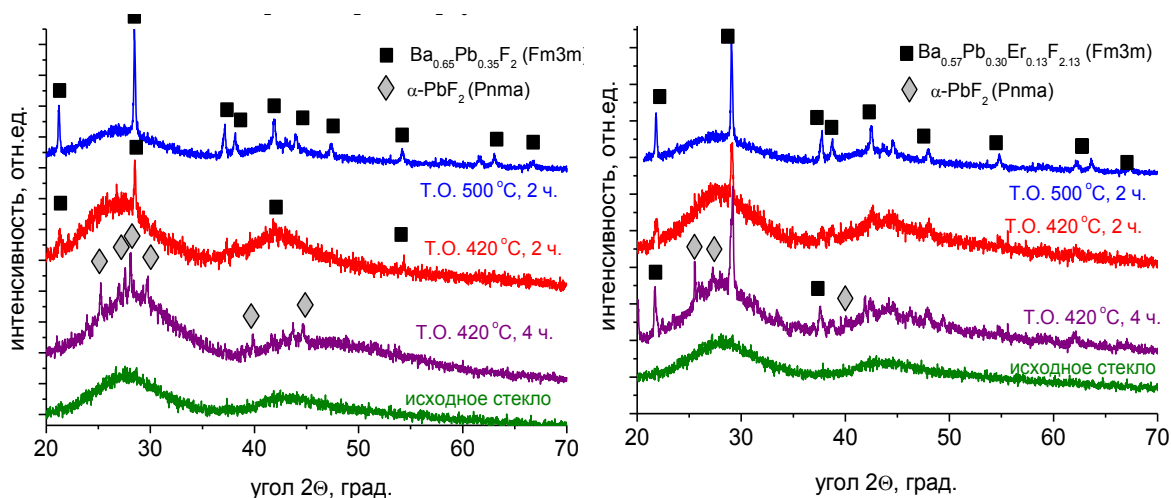


Рис. 5.4. Сравнение рентгенограмм частично закристаллизованных стекол состава $15\text{PbF}_2\text{--}35\text{BaF}_2\text{--}50\text{B}_2\text{O}_3$, полученных из неактивированных (слева) и активированных 1 мол.% ErF_3 (справа) стекол.

Пики рентгенограмм уширены, что связано с малыми размерами кристаллитов. Оценочное значение размеров кристаллитов кубической структуры для СКМ, вычисленное по формуле Шеррера, составляет от 20 до 50 нм.

Уменьшение параметра решетки BaF_2 может свидетельствовать об образовании кубических твердых растворов, как с фторидом свинца, так и с фторидами РЗЭ. При этом уменьшение наблюдается как для содержащих РЗЭ СКМ, так и для неактивированных. По данным РФА при кристаллизации смешанных свинцово-бариевых стекол выпадает кубическая кристаллическая фаза с рефлексами близкими к BaF_2 или $\alpha\text{-PbF}_2$. При кристаллизации свинцового фтороборатного стекла с тем же соотношением фтора и бора выпадает $\alpha\text{-PbF}_2$. Более подробное описание рефлексов на рентгенограммах выбранных для дальнейшего исследования образцах (прозрачных образцах с наибольшей долей кристаллической фазы) приведено в табл. 5.3.

Таблица 5.2. Параметры кристаллических фаз.

Состав		Термо- обработка	Кристаллические фазы и параметры ячейки, Å	
			Кубическая	Орторомбическая
25 BaF ₂ - 25 BaO- 50 B ₂ O ₃		525 °C, 3 часа	BaF ₂ ; $a=6,200$	–
	+1NdF ₃		BaF ₂ ; $a=6,200$	–
	+1EuF ₃		BaF ₂ ; $a=6,200$	–
	+1ErF ₃		BaF ₂ ; $a=6,200$	–
10 PbF ₂ - 40 BaF ₂ - 50B ₂ O ₃		520 °C, 2 часа	BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,116$ твёрдый раствор: Ba _{0,68} Pb _{0,32} F ₂	α -PbF ₂ (<i>Pnma</i>) $a=5,905$ $b=7,280$ $c=3,696$
	+1NdF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,098$ вероятные твёрдые растворы: от Ba _{0,61} Pb _{0,39} F ₂ до Ba _{0,55} Pb _{0,35} Nd _{0,10} F _{2,1}	Следы α -PbF ₂ (<i>Pnma</i>)
	+1ErF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,089$ вероятные твёрдые растворы: от Ba _{0,58} Pb _{0,42} F ₂ до Ba _{0,55} Pb _{0,35} Er _{0,06} F _{2,06}	Следы α -PbF ₂ (<i>Pnma</i>)
15 PbF ₂ - 35 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃		500 °C, 2 часа	BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,097$ твёрдый раствор: Ba _{0,65} Pb _{0,35} F ₂	α -PbF ₂ (<i>Pnma</i>) $a=5,775$ $b=7,386$ $c=3,732$
	+1NdF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,028$ вероятные твёрдые растворы: от Ba _{0,34} Pb _{0,66} F ₂ до Ba _{0,37} Pb _{0,56} Nd _{0,07} F _{2,07}	–
	+1EuF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,056$ вероятные твёрдые растворы: от Ba _{0,55} Pb _{0,45} F ₂ до Ba _{0,47} Pb _{0,53} Eu _{0,08} F _{2,08}	–
	+1ErF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) $a=6,089$ вероятные твёрдые растворы: от Ba _{0,58} Pb _{0,42} F ₂ до Ba _{0,62} Pb _{0,31} Er _{0,13} F _{2,13}	Следы α -PbF ₂ (<i>Pnma</i>) $a=5,771$ $b=7,383$ $c=3,732$

Состав		Термо- обработка	Кристаллические фазы и параметры ячейки, Å	
			Кубическая	Орторомбическая
20 PbO- 30 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃		500 °C, 2 часа	β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) твердый раствор <i>a</i> =5,989 Pb _{0,82} Ba _{0,18} F ₂	—
	+1NdF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,983 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,16} Pb _{0,84} F ₂ до Ba _{0,03} Pb _{0,97} Nd _{0,20} F _{2,02}	—
	+1ErF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,980 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,15} Pb _{0,85} F ₂ до Ba _{0,02} Pb _{0,98} Er _{0,20} F _{2,2}	—
25 PbO- 25 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃		500 °C, 2 часа	β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) твердый раствор <i>a</i> =5,987 Pb _{0,82} Ba _{0,18} F ₂	—
	+1NdF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,982 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,16} Pb _{0,84} F ₂ до Ba _{0,03} Pb _{0,97} Nd _{0,2} F _{2,2}	—
	+1EuF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,976 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,13} Pb _{0,87} F ₂ до Ba _{0,07} Pb _{0,93} Eu _{0,1} F _{2,1}	—
	+1ErF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,979 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,15} Pb _{0,85} F ₂ до Ba _{0,04} Pb _{0,96} Er _{0,07} F _{2,07}	—

Состав		Термо- обработка	Кристаллические фазы и параметры ячейки, Å	
			Кубическая	Орторомбическая
25 PbF ₂ - 25 BaO- 50 B ₂ O ₃		500 °C, 2 часа	BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,059 твердый раствор: Pb _{0,55} Ba _{0,45} F ₂	—
	+1NdF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,056 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,45} Pb _{0,55} F ₂ до Ba _{0,32} Pb _{0,68} Nd _{0,2} F _{2,2}	—
	+1ErF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,052 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,43} Pb _{0,57} F ₂ до Ba _{0,18} Pb _{0,87} Er _{0,2} F _{2,2}	—
20 PbF ₂ - 30 BaO- 50 B ₂ O ₃		500 °C, 2 часа	BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,058 твердый раствор: Pb _{0,55} Ba _{0,45} F ₂	—
	+1NdF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,071 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,51} Pb _{0,49} F ₂ до Ba _{0,38} Pb _{0,62} Nd _{0,2} F _{2,2}	—
	+1ErF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,070 вероятные твердые растворы: от Ba _{0,51} Pb _{0,49} F ₂ до Ba _{0,20} Pb _{0,80} Er _{0,2} F _{2,2}	—
25 PbF ₂ - 25 PbO- 50 B ₂ O ₃		450 °C, 1 час	Следы β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,943	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =5,771 <i>b</i> =7,341 <i>c</i> =3,737
	+1NdF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,922 твердый раствор Pb _{0,88} Nd _{0,12} F _{2,12}	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =5,772 <i>b</i> =7,389 <i>c</i> =3,733
	+1ErF ₃		β-PbF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =5,894 твердый раствор Pb _{0,87} Er _{0,13} F _{2,13}	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =5,777 <i>b</i> =7,384 <i>c</i> =3,732

Состав		Термо- обработка	Кристаллические фазы и параметры ячейки, Å	
			Кубическая	Орторомбическая
45 PbF ₂ - 5 BaF ₂ - 50 B ₂ O ₃		420 °С, 3 часа	BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,200	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =6,044 <i>b</i> =7,648 <i>c</i> =3,985
	+1NdF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,200	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =6,112 <i>b</i> =7,601 <i>c</i> =3,832
	+1EuF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,200	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =6,111 <i>b</i> =7,589 <i>c</i> =3,838
	+1ErF ₃		BaF ₂ (<i>Fm3m</i>) <i>a</i> =6,200	α-PbF ₂ (<i>Pnma</i>) <i>a</i> =5,998 <i>b</i> =7,547 <i>c</i> =3,795

По данным рентгенограмм были рассчитаны параметры ячеек для кубической кристаллической фазы изоструктурной β-PbF₂ и BaF₂ (табл. 5.3) и определена концентрация свинца в смешанном фториде для неактивированных СКМ, где это можно сделать однозначно.

Таблица 5.3. Параметры ячейки состава кристаллической фазы в неактивированных СКМ.

Состав СКМ (по шихте)	Параметр решетки, Å	Состав кристаллической фазы	Доля Pb в Σ(Pb+Ba)	
			прекурс ор	кристалличес кая фаза
45 PbF ₂ – 5 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	6,200	BaF ₂	0,90	0
25 PbF ₂ – 25 BaO – 50 B ₂ O ₃	6,059	Pb _{0,55} Ba _{0,45} F ₂	0,43	0,55
20 PbF ₂ – 30 BaO – 50 B ₂ O ₃	6,058	Pb _{0,55} Ba _{0,45} F ₂	0,31	0,55
25 PbO – 25 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	5,982	Pb _{0,82} Ba _{0,18} F ₂	0,47	0,82
20 PbO – 30 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	5,989	Pb _{0,82} Ba _{0,18} F ₂	0,32	0,82
15 PbF ₂ – 35 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	6,097	Pb _{0,39} Ba _{0,61} F ₂	0,30	0,39
10 PbF ₂ – 40 BaF ₂ – 50 B ₂ O ₃	6,116	Pb _{0,32} Ba _{0,68} F ₂	0,18	0,32

Анализ полученных данных (рис. 5.5) позволяет видеть, что способ введения фтора в шихту стекла (в виде PbF₂, BaF₂ или PbF₂+BaF₂) влияет на состав образующихся кристаллитов больше, чем соотношение свинца и бария в исходном стеклянном прекурсор. При введении фторида свинца выпадает твердый раствор близкий к составу 1:1 (красные кружки на рис. 5.5), а при введении фторида бария – 4:1 (синие треугольники на рис. 5.5). При введение двух фторидов – состав близок к 1:3 (черные квадратики на

рис. 5.5), за исключением состава $45\text{PbF}_2-5\text{BaF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$, в котором кристаллизуется фторид бария.

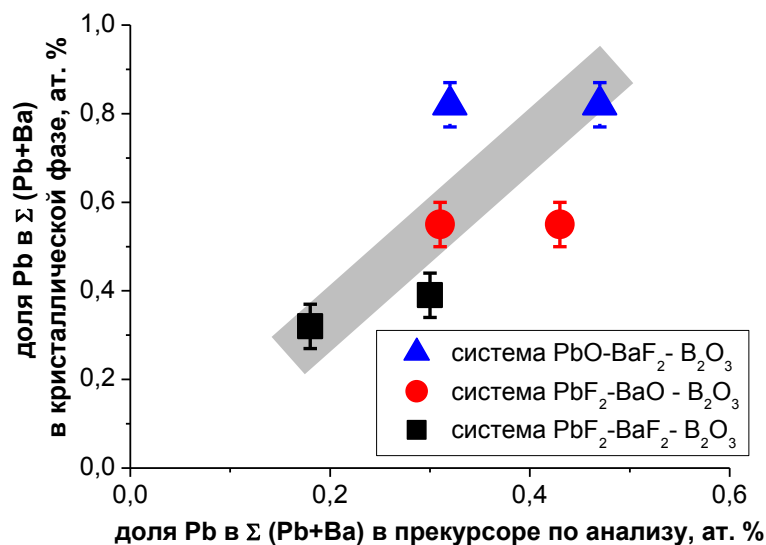


Рис. 5.5. Сравнение рентгенограмм частично СКМ, полученных из неактивированных (слева) и активированных 1 мол.% ErF_3 стекол.

В общем можно отметить, что в области содержания свинца в прекурсоре 18-50 ат.% коэффициент распределения свинца больше 1 (около 1,5). В других областях это соотношение нарушается из-за изменения температур термообработок и выпадения второй фазы - фазы ромбического фторида свинца.

В случаях кристаллизации фторида бария, РЗ-активаторы не входят в кристаллическую фазу. При образовании твердых растворов с содержанием фторида свинца менее 50% коэффициент распределения РЗ-активаторов составляет 6-10, а в случае твердых растворов с содержанием фторида свинца более 50% коэффициент распределения РЗ-активаторов может достигать 20. В любом случае, такой высокий коэффициент распределения приводит к формированию активированной кристаллической фазы. Образование твердых растворов как с фторидом бария, так и с фторидами лантаноидов, стабилизирует кубическую фазу фторида свинца. Получающиеся при этом активированные фторидные кристаллиты содержат большую концентрацию лантаноидов (более 5 ат.%), что слишком много для применения в фотонике из-за эффектов концентрационного тушения [95, 126], но может оказаться полезным для применения в люминесцентных материалах с кооперативными процессами, например, ап-конверсионных люминофорах [127, 128].

5.2. Исследование свойств СКМ

5.2.1. Изменение механических и оптических свойств при частичной кристаллизации

Частичная кристаллизация стеклянных прекурсоров приводит к изменениям многих механических и оптических свойств материала [11]. Для полученных прозрачных СКМ были исследованы изменения плотности, микротвердости и показателя преломления, по сравнению с исходными стеклянными прекурсорами (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Изменение свойств стекол после термообработки.

№	Свойства Состав	Плотность, г/см ³ , ±0.05			Микротвердость, кг/мм ² , ±10			Показатель преломления, n_d ±0.02		
		До ТО	После ТО	Изменение, %	До ТО	После ТО	Изменение, %	До ТО	После ТО	Изменение, %
1	25 ВаF ₂ - 25 ВаО- 50 В ₂ О ₃	3,45	3,68	+7	511	565	+11	1,59	1,54	-3
2	20 PbO- 30 ВаF ₂ - 50 В ₂ О ₃	4,05	4,22	+4	425	523	+23	1,66	1,66	0
3	25 PbO- 25 ВаF ₂ - 50 В ₂ О ₃	4,23	4,39	+4	449	505	+12	1,69	1,68	-1
4	25 PbF ₂ - 25 ВаО- 50 В ₂ О ₃	4,26	4,31	+1	417	491	+17	1,69	1,68	-1
5	20 PbF ₂ - 30 ВаО- 50 В ₂ О ₃	4,12	4,46	+8	453	504	+11	1,69	1,69	0
6	10 PbF ₂ - 40 ВаF ₂ - 50 В ₂ О ₃	3,43	3,53	+3	369	432	+17	1,60	1,63	+2
7	15 PbF ₂ - 35 ВаF ₂ - 50 В ₂ О ₃	3,59	3,54	-1	355	418	+18	1,63	1,63	0
8	45 PbF ₂ - 5 ВаF ₂ - 50 В ₂ О ₃	4,53	4,96	+9	309	351	+14	2,07	2,03	-2
9	25 PbF ₂ - 25 PbO- 50 В ₂ О ₃	5,41	6,02	+11	343	405	+18	2,29	2,09	-9

После термообработки плотность полученных СКМ увеличилась, что можно объяснить выпадением кристаллических фаз с большей плотностью (α -PbF₂ – 8.37, β -PbF₂ – 8.37 и BaF₂ - 4,89 г/см³) [20].

Термообработка приводит к увеличению средней микротвёрдости (до 25 %) и предела упругости, при этом характер зависимости микротвёрдости от нагрузки практически не менялся (рис. 5.6). Это является косвенным свидетельством частичной закристаллизованности исследуемых стёкол после термообработки [116].

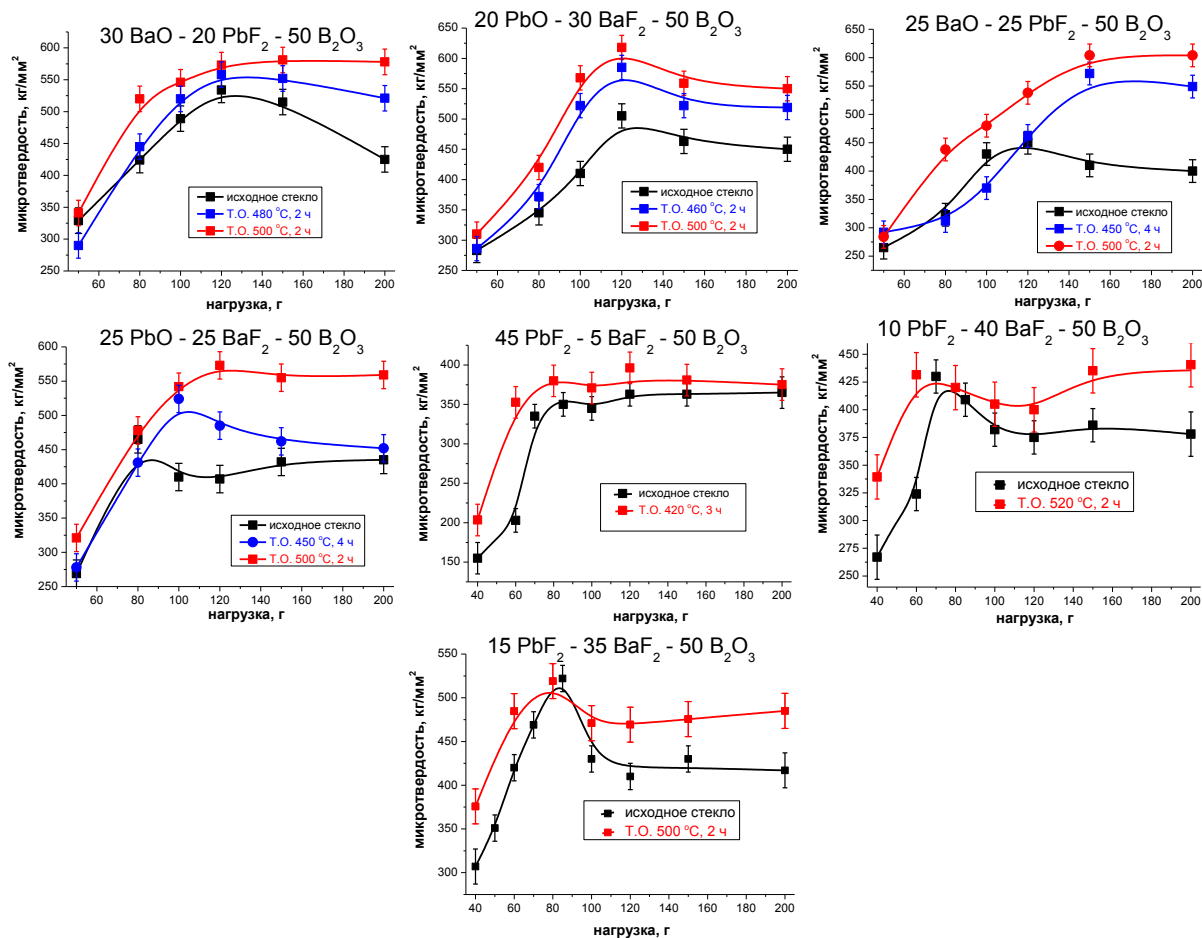


Рис. 5.6. Изменение микротвёрдости термообработанных стекол в сравнении с исходными.

Показатели преломления при термообработке меняются незначительно. Это связано с тем, что выпадающие кристаллические фазы имеют близкий (α -PbF₂, β -PbF₂ – 1,76; твердые растворы) или немного меньший (BaF₂ – 1.47) показатель преломления. Такое хорошее совпадение показателей преломления (рис. 5.7) благоприятствует получению высокопрозрачных СКМ (см. формулу 4.8, раздел 4.4).

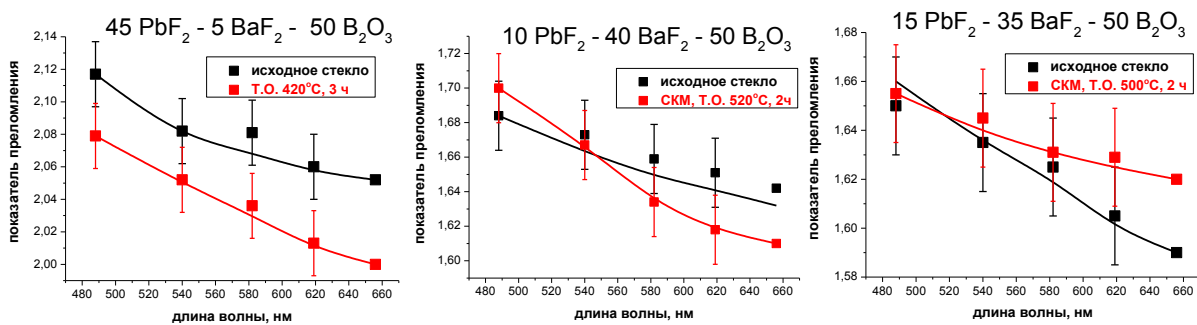


Рис. 5.7. Изменение показателей преломления стекол после термообработки.

5.2.2. Спектры поглощения

Во всех случаях после термообработки поглощение увеличивалось, особенно заметно в области коротких волн. Причиной этого является рассеяние света на кристаллитах в стеклах. На рис. 5.8 приведены спектры экстинкции некоторых составов с разными активаторами. При увеличении времени обработки рассеяние резко возрастает. Это согласуется с данными о том, что при такой обработке начинает выпадать некубическая фаза α - PbF_2 . При образовании только кубических фаз прозрачность сохраняется.

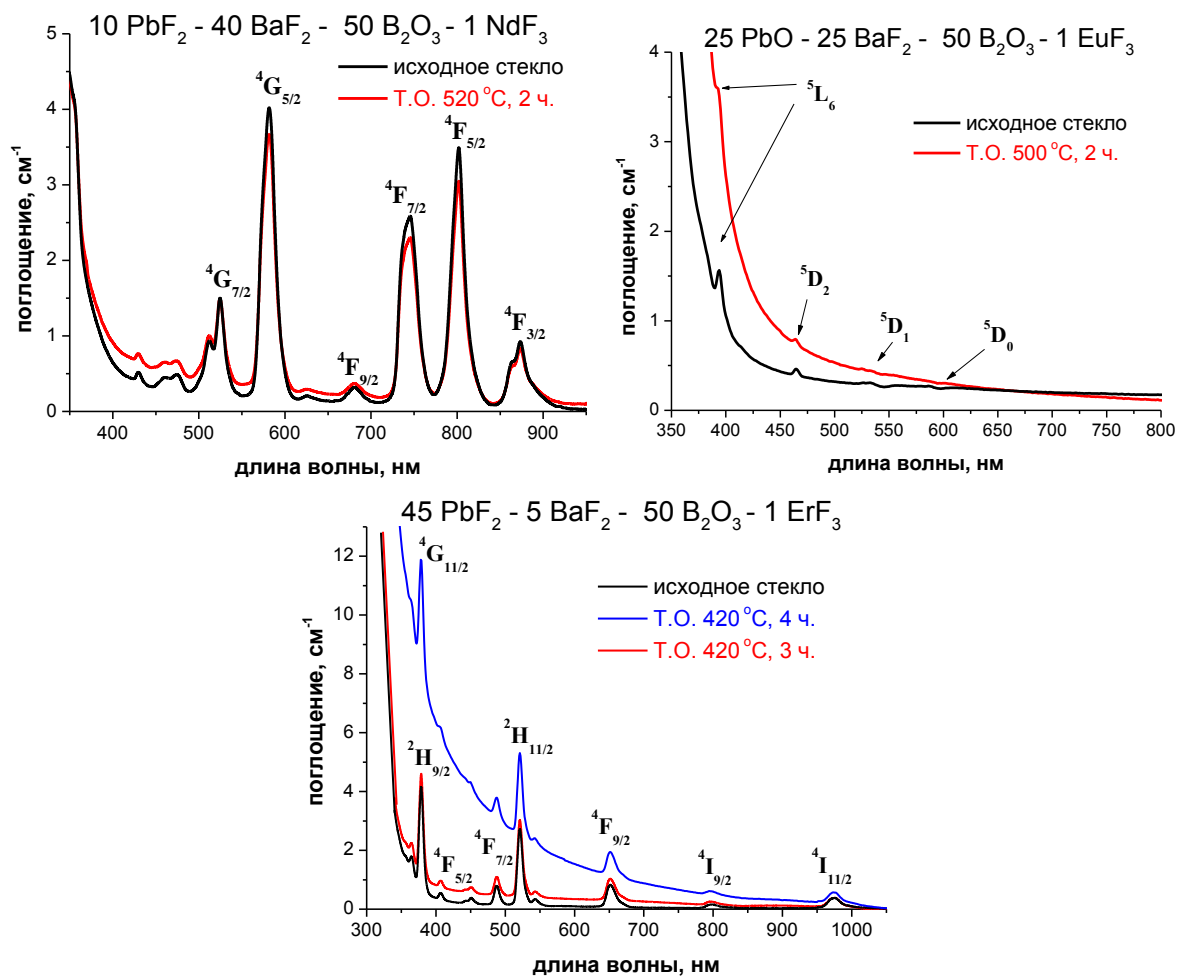


Рис. 5.8. Спектры поглощения стекол и СКМ.

5.2.3. Спектры люминесценции в СКМ

На рис. 5.9 показано изменение спектров люминесценции неодима в стеклах после термообработки⁷.

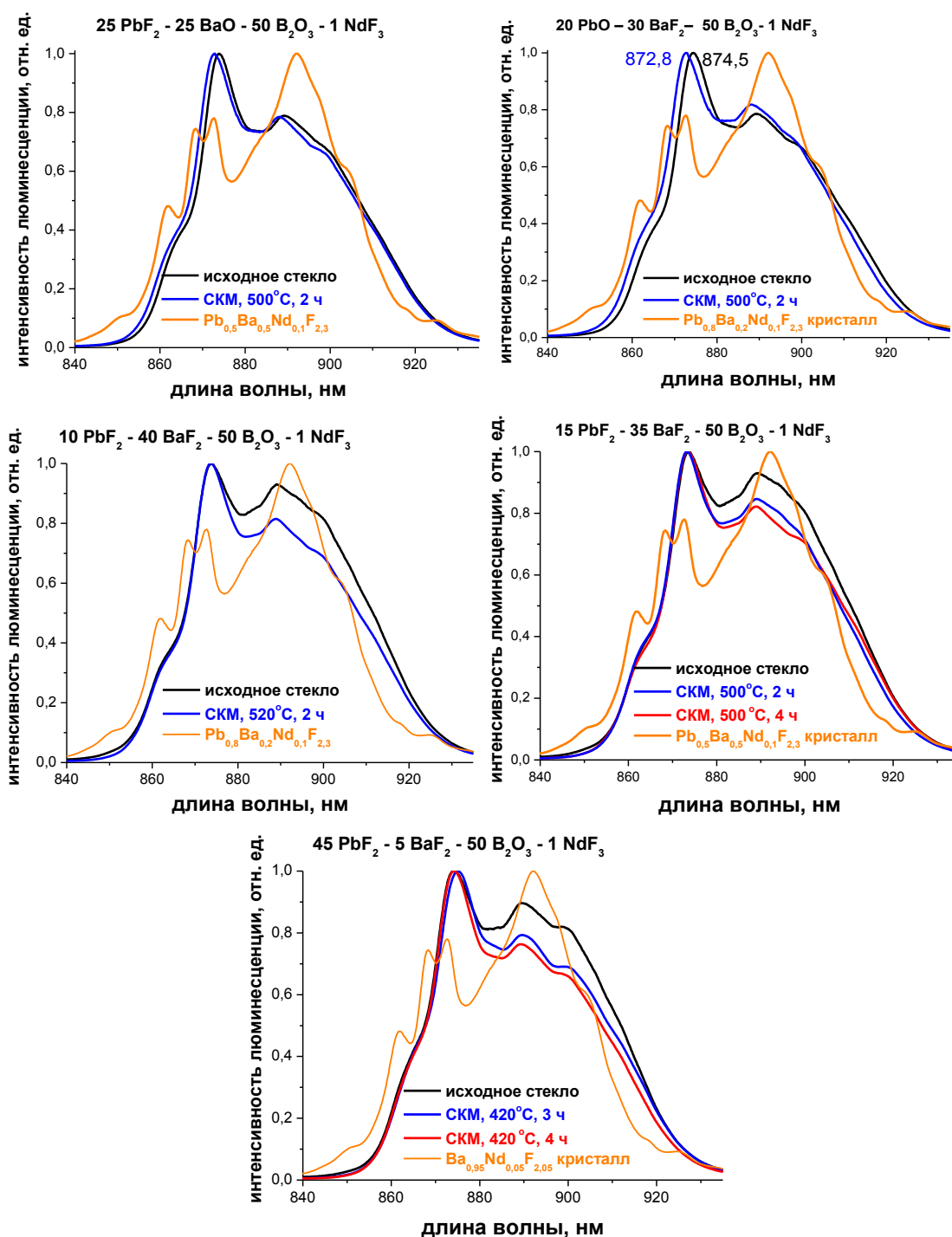


Рис. 5.9. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda^{\text{возб}}=785 \text{ нм}$).

⁷ 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 June 30 - July 4, 2014, R6-p06

Спектры изменились слабо. На спектре СКМ состава $25\text{PbF}_2\text{--}25\text{BaO--}50\text{V}_2\text{O}_3$ наблюдается небольшое (на 1 нм) смещение линии основного перехода в коротковолновую область. На спектре СКМ состава $20\text{PbO--}50\text{V}_2\text{O}_3\text{--}30\text{BaF}_2$ наблюдается более существенное смещение линии основного перехода (на 2 нм) и небольшое расщепление в области длинноволновой компоненты, связанное, по-видимому, с вхождением Nd в кристаллиты. Небольшие смещения (0,5 – 1 нм) наблюдаются и для других систем. Смещение максимума основного перехода свидетельствует об изменении окружения иона неодима с оксифторидного на более фторидное, что также свидетельствует о вхождении активатора в кристаллиты. Изменение в относительной интенсивности длинноволновой компоненты спектра (885 – 900 нм) связано, скорее всего, с явлениями перепоглощения. Необходимо отметить, что хорошее разрешение штарковской структуры уровней для СКМ, активированных Nd^{3+} , даже при эффективном вхождении активатора в кристаллиты, наблюдается только при съемке спектров люминесценции при низких (77 К) температурах [5,129].

Анализ спектров люминесценции СКМ (согласно с данными РФА) показывает, что в свинцово-бариевых фтороборатных материалах Nd^{3+} входит в образующуюся кристаллическую фазу. Однако условия термообработок и концентрации РЗЭ требуют дальнейшего уточнения.

Спектры стоксовой люминесценции Er^{3+} на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в СКМ (рис. 5.10) 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. Причем для СКМ состава $45\text{PbF}_2\text{--}5\text{BaO--}50\text{V}_2\text{O}_3\text{--}1\text{ErF}_3$ изменения незначительные, что согласуется с данными РФА об отсутствии вхождения Er в кристаллиты, а для СКМ состава $25\text{PbF}_2\text{--}25\text{BaO--}50\text{V}_2\text{O}_3$ изменения максимальны, что согласуется как с данными РФА, так и с результатами по вхождению в Nd. Такая широкая полоса благоприятна для применения материалов в телекоммуникационных устройствах, например, широкополосных усилителях [130].

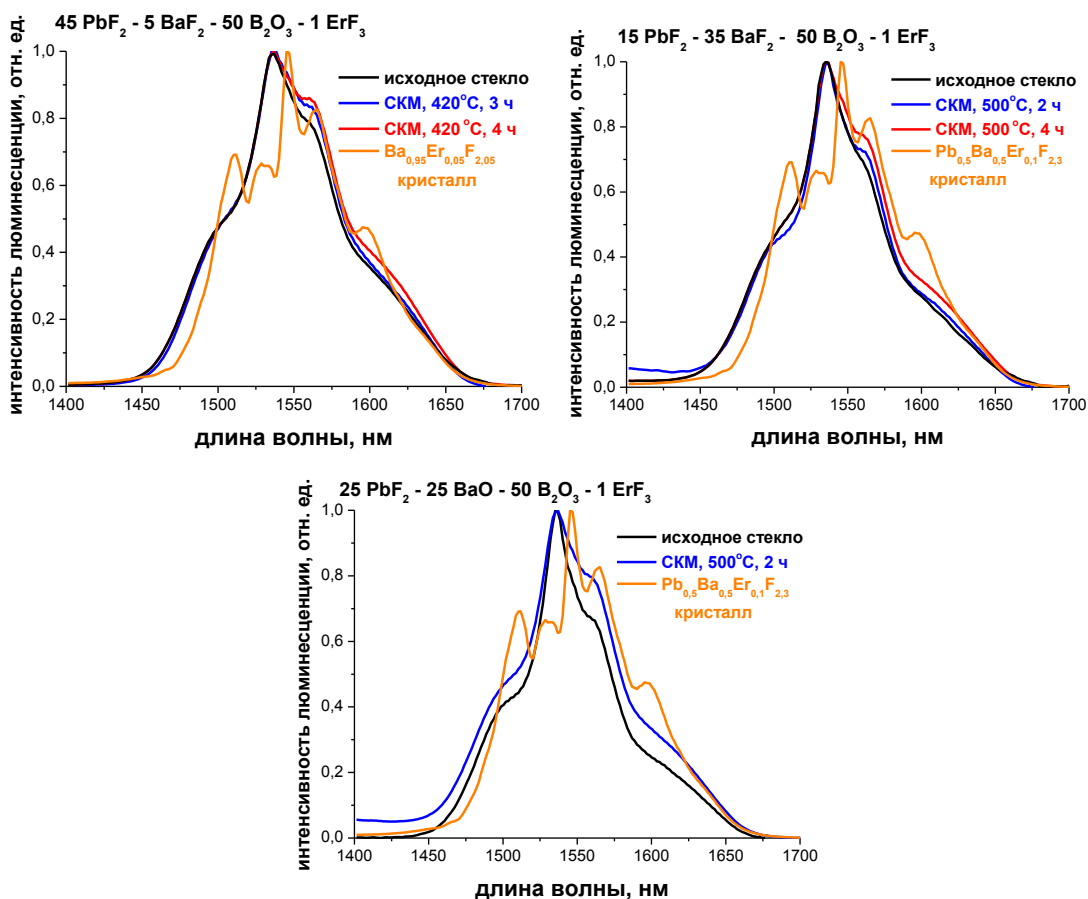


Рис. 5.10. Спектры люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda^{\text{возб}}=973$ нм).

Во всех полученных СКМ (в отличие от исходных стекол) наблюдается антистоксовая люминесценция ионов Er^{3+} разной интенсивности в области 550 и 650 нм (рис. 5.11), что может быть связано с эффективной ап-конверсией или поглощением из возбужденного состояния в ионах Er^{3+} .

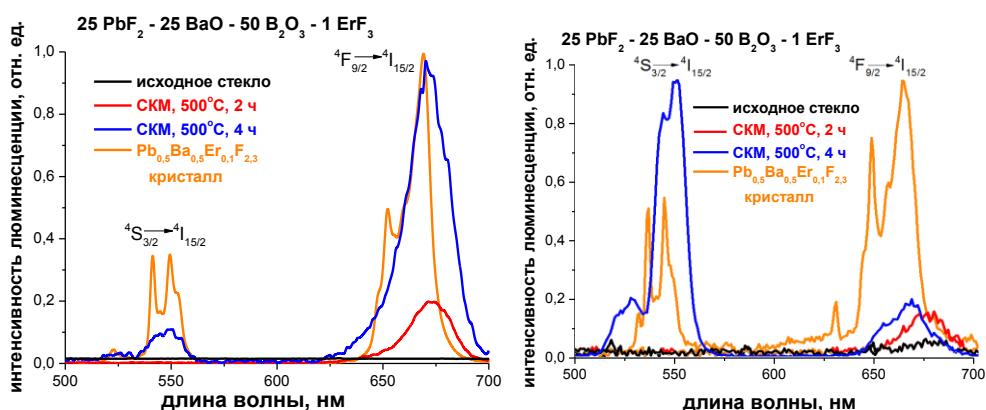


Рис. 5.11. Спектры антистоксовой люминесценции Er^{3+} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda^{\text{возб}}=973$ нм).

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. Механизмы антистоксовых полос (зеленой 550 нм и красной 650 нм) в легированных Er^{3+} материалах подробно изучены [131]. В случае зеленой люминесценции можно выделить два возможных механизма: поглощение из возбужденного состояния (ESA) и ап-конверсия (ETU). В процессе ESA последовательное поглощение двух инфракрасных фотонов (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$) приводит ион Er^{3+} в состояние ${}^4\text{F}_{7/2}$. Тогда как, в процессе ETU взаимодействие между двумя ионами Er^{3+} , возбужденными до ${}^4\text{I}_{11/2}$, приводит к переходу одного из ионов в основное состояние, а другого - в то же состояние ${}^4\text{F}_{7/2}$. После возбуждения Er^{3+} до уровня ${}^4\text{F}_{7/2}$ по одному из механизмов происходит безызлучательная релаксация к уровню ${}^4\text{S}_{3/2}$ (${}^4\text{S}_{3/2} + {}^2\text{H}_{11/2}$) и эмиссия.

Механизм красной антистоксовой полосы должен включать еще один безызлучательный переход ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$. Однако, учитывая энергию фононов кристалла $\beta\text{-PbF}_2$, оцениваемую как 250 см^{-1} [42], для преодоления ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ требуется 10-11 фононов. Число фононов слишком велико для того, чтобы этот переход был эффективным [132], и вряд ли он будет играть важную роль в заселении уровня ${}^4\text{F}_{9/2}$. В данном случае заселение красного излучающего уровня, вероятно, включает в себя несколько последовательных кросс-релаксационных (CR) процессов.

Эффективность ап-конверсии и кросс-релаксации связана также (кроме энергетического фактора фононного спектра) 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 кристаллизацией стекла.

После частичной кристаллизации стекла на спектрах люминесценции СКМ, активированных Eu^{3+} , видно увеличение

относительной интенсивности перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (рис. 5.12). Эта полоса является наиболее интенсивной для поликристаллических фторидов.

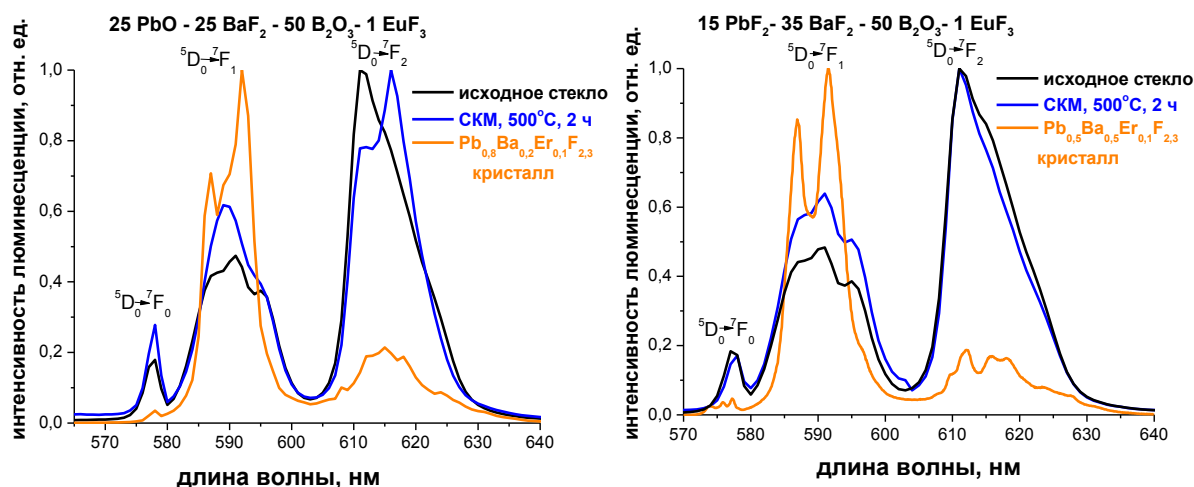


Рис. 5.12. Спектры люминесценции Eu^{3+} в свинцово-бариевых фтороборатных стеклах, СКМ и поликристаллах ($\lambda^{\text{возб}}=377$ нм).

Симметрия локального кристаллического поля ионов Eu^{3+} определяется отношением переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Электронный дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является сверхчувствительным, а магнитодипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ нечувствителен к кристаллическому полю. В случае центра симметрии (инверсии) переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~ 580 нм) более интенсивный, тогда как в нецентросимметричных материалах наиболее интенсивный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 612 нм) [102]. 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. 5.5).

Таблица 5.5. Отношение интенсивностей ED и MD переходов в ионе Eu^{3+} в разных материалах.

Материал (номинальный состав)	$I_{\text{ED}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I_{\text{MD}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
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 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{R}_y\text{F}_{2+3y}$.

5.3. Заключение по главе 5

1. Проведены термообработки стёкол в различных режимах. 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 прекурсор 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.
2. В результате частичной кристаллизации в стеклах растет твердость (до 23 %) и плотность (до 11%), а показатель преломления незначительно уменьшается, что согласуется со свойствами выделяющихся кристаллических фаз. На спектрах экстинкции появляется заметное рассеяние в коротковолновой области, которое резко возрастает при кристаллизации некубических фаз.
3. Спектры люминесценции неодима, европия и эрбия в полученных СКМ, свидетельствуют об эффективном вхождении активаторов в кубические кристаллические фазы твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{R}_y\text{F}_{2+3y}$.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой ($Fm\bar{3}m$) в системах $xPbF_2 - (1-x)BaF_2 - yLnF_3$ ($Ln = Pr, Nd, Eu, Er, Ho$) 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 $PbF_2-BaF_2-NdF_3$, $PbF_2-BaF_2-EuF_3$ при увеличении концентраций $Nd(Eu)F_3$ 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 $PbF_2-BaF_2-NdF_3$, $PbF_2-BaF_2-ErF_3$ и $PbF_2-BaF_2-EuF_3$ экспериментально установлены особенности спектров люминесценции в диапазоне концентраций LnF_3 ($Ln = Nd, Eu, Er$) от 1 до 20 мол.%:

Nd на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (845-925 нм) $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм

Er на переходах ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1450 – 1700 нм), ${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$,

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (500 – 900 нм) $\lambda_{\text{возб}} = 975$ нм,

Eu на переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, j от 0 до 5 (550-725 нм) $\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм.

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

4. Получены стекла в системах:

$xPbF_2 - yBaF_2 - (100 - x - y)B_2O_3$ ($10 \leq x \leq 45$, $5 \leq y \leq 40$),

$xPbO - yBaF_2 - (100 - x - y)B_2O_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$),

$xPbF_2 - yBaO - (100 - x - y)B_2O_3$ ($20 \leq x \leq 25$, $25 \leq y \leq 30$),

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 коэффициентов распределения ионов РЗМ между стеклофазой и кубической фазой твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}Ln_yF_{2+3y}$ ($Ln = Nd, Eu, Er$) при контролируемой

кристаллизации стеклянных прекурсоров. Показано, что при увеличении концентрации свинца в кубическом твердом растворе в диапазоне от 0,1 до 0,8 приводит росту эффективного коэффициента распределения РЗМ от 0,5 до 20, в то время как растворение LnF_3 в орторомбической фазе практически не происходит.

6. Экспериментально показано, что равновесие гетерофазной реакции кристаллизации как водных растворов, так и фтороборатных стеклянных систем при введение 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б., Шукшин Вл-в. Е. Исследование процессов кристаллизации барий-боратных стекол. // Вестник Мордовского госуниверситета, №3, серия «Физико-математические науки», 2007, с. 53-58.
2. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system. // Journal of Non-Crystalline Solids 258, 1999, pp. 1-10.
3. Соколов И. А., Мурин И. В., Мельникова Н. А., Пронкин А. А. Электрические свойства и строение галогенсодержащих свинцовоборатных стекол. I II. Система PbF₂-PbO-B₂O₃. // Физика и химия стекла, т. 28, № 5, 2002, с. 433-439.
4. Pisarska J., Pisarski W.A., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. Visible and infrared spectroscopy of Pr³⁺ and Tm³⁺ ions in lead borate glasses. // Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 716, № 34, 2004, pp. 6171-6184.
5. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. Активированные ионами Nd³⁺ свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе. // Оптический журнал, т. 78, №10, 2011, с. 30-35.
6. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Стеклообразование и кристаллизация оксифторидных и оксихлоридных барий-боратных стекол, легированных неодимом. // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XV всероссийской конференции, Краснодар, 2009, с. 72-75.
7. Tanabe S. Spectroscopic studies on multiphonon processes in erbium doped fluoride and oxide glasses // J. Non-Cryst. Solids. Vol. 256–257, 1999, pp. 282–287.
8. О. Б. Петрова, Л. Н. Дмитрук, А. В. Попов, В. Е. Шукшин. Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная Pb₄Lu₂YbF₁₇. // Оптика и спектроскопия, том 107, № 3, 2009, с. 372–377.
9. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии, том 73, № 4, 2004, с. 404-434.

10. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла Издательство «Мир», Москва, 288 с., 2006, с 9-10.
11. Павлушкин Н.М. «Основы технологии ситаллов». Учебное пособие для ВУЗов. М: Стройиздат, 1979.
12. Саркисов П.Д. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов. – Труды международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее», т.1, пленарные доклады. Издательство ЦПО «Информатизация образования», 2003 г. с. 54 – 71.
13. Киприянов А.А., Карпухина Н.Г., Оксигалогенидные силикатные стёкла.// Физика и химия стекла, том 32, №1, с.3-40.
14. Майер А.А. Теория и методы выращивания кристаллов. Конспект лекций. Москва. Типография МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970, с. 293.
15. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000, 224 с.
16. Tick P.A., Borrelli N.F., Reaney I.M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials.// Opt. Mater. Vol. 15, 2000, pp. 81–91.
17. Shankar M.V., Varma K.B.R. Crystallization of ferroelectric bismuth vanadate in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SrB}_4\text{O}_7$ glasses. // J. Non-Cryst. Solids, Vol. 226, 1998, pp.145–154.
18. Prasad N.S., Varma K.B.R., Lang S.B. Dielectric anomaly in strontium borate - bismuth vanadate glass nanocomposite. // J. Phys. Chem. Solids, Vol. 62, 2001, pp. 1299-1311.
19. Murugan G.S., Varma K.B.R. Characterization of lithium borate–bismuth tungstate glasses and glass-ceramics by impedance spectroscopy. // J. Non-Cryst. Solids 279, 2001, pp. 1-13.
20. Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б. Стеклование и кристаллизация стекол на основе боратов редкоземельных элементов. // Физика и химия стекла, том 30, №1, 2004, с. 3-8.
21. Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачной стеклокерамики на основе боратов РЗЭ. // Труды Института общей физики им. Прохорова РАН, том 64, 2008, с. 49-65.

22. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла - основа получения многофункциональных стеклокерамических материалов. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997, с. 218.
23. Ray C.S., Day D.E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. // *Thermochimica Acta*, Vol. 280/281, 1996, pp. 163-174.
24. Петрова О.Б., Мельчарикова А.В., Кузнецова А.Б. Химическая стойкость ряда боратных стекол и прозрачных стеклокристаллических материалов. // *Материалы нано-, микрооптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 6-й Всероссийской молодежной научной школы*, 2007, с.113.
25. Wang Y.H., Ohsaki J. New transparent vitroceraamics cjlred with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency up-conversion. // *J. Phys. Lett.* Vol. 63. № 24, 1993, pp. 3268-3270.
26. Goutaland F., Jander P., Brocklesby W.S. Crystallization effect on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics. // *Opt. Mater.* Vol. 22, 2003, pp. 383-390.
27. Chiodini N., Paleari A., Brambilla G., Taylor E.R. Erbium doped nanostructured tin-silicate glass-ceramic composites. // *Appl. Phys. Lett.* Vol. 80. N 23, 2002, pp. 345-350.
28. Beggiora M., Reaney I.M., Seddon A.B. Phase evolution in oxy-fluoride glass ceramics. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. Vol. 326&327, 2003, pp. 476-493.
29. Joo C., Werner-Zwanziger U., Zwanziger J.W.. The ring structure of boron trioxide glass. // *Journal of Non-Crystalline Solids* 261, 2000, pp. 282-286.
30. Verhoef A. H., Hartog H. W.. Structure and dynamic of alkali borate glasses: a molecular dynamics study. // *Journal of Non-Crystalline Solids* 182, 1995, pp. 235-2472.
31. Kodama M. and Kojima S.. Anharmonicity and fragility in lithium borate glasses. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 69, 2002, pp. 961-970.
32. Мазелев Л.Я. Боратные стекла. Издательство Академии наук БССР. Минск, 1958, с. 172.
33. Ramos M.A., Moreno J.A., Vieira S., Prieto C., Fernandez J.F.. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in B_2O_3 glasses.// *Journal of Non-Crystalline Solids* Vol. 221, 1997, pp. 170–180.

34. Hannon A.C., Wright A.C., Blackman J.A., Sinclair R.N.. The vibrational modes of vitreous B₂O₃: inelastic neutron scattering and modeling studies. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 182, 1995, pp. 78-89.
35. Yano T., Kunimine N., Shibata Sh., Yamane M.. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.321, 2003, pp. 157-168.
36. Tossel J. A.. Calculation of the structural and spectral properties of boroxol ring and non-ring B sites in B₂O₃ glasses. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.183, 1995, pp. 307-314.
37. Арутюнян Н.М., Оганесян Р.М., Халилев В.Д. Исследование стекол системы PbGeO₃-PbF₂-AlF₃. // *Физ. и хим. стекла*. Т. 12, № 5, 1986, с. 579-582.
38. Фролов С.Т. «Технические стекла на основе бесщелочных фторсодержащих германатных систем» Дис. канд. техн. наук. - Л., 1981, с.144.
39. Lucas J., Fluoride glasses for modern optics // *Journal of fluorine Chemistry* 72, 1995, pp. 177-181.
40. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г. Закономерности усвоения галогенов щелочносиликатными стеклами // *Тр. III науч. сессии УНЦХ СПб.* СПб, 2004, с. 70–72.
41. Пржевуский А.К., Никоноров Н.В., «Конденсированные лазерные среды». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009, с. 147.
42. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q., Chen J. The effect of PbF₂ content on the microstructure and upconversion luminescence of Er³⁺-doped SiO₂-PbF₂-PbO glass ceramics// *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 354. 2008, pp. 3428.
43. Stokey S. D., Catalyzed crystallization of glassing theory and practice. / *Glastechn. Ber.*, №1, 1959.
44. Gressler C. A., Shelby J. E. Properties and structure of PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses // *Journal of Applied Physics*, Vol.66, 1989, p.1127.
45. Kassab L.R.P., Courrol L.C., Wetter N.U., Gomes L., Salvador V.L.R., Morais A. S., Lead fluoroborate glass doped with ytterbium. // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 344, 2002, pp. 264–267.

46. Hull S., Berastegui P., Superionic phases in the $(\text{PbF}_2)_{1-x}-(\text{MF})_x$, $M = \text{K, Rb}$ and Cs , systems // *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol.11, 1999, pp. 5257–5272.
47. Павлушкин Н. М., Саркисов П. Д., Гуревич Б. М. Влияние фтора на вязкость ряда шлаковых стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Тр. МХТИ им. Менделеева. Вып. 63. Силикаты. С.*, 1969, с. 62–66.
48. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 172, 2015, pp. 22–50.
49. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе. // *Успехи химии. Т.75. №12*, 2006, с. 1193-1211.
50. Fedorov P.P., Osiko V.V., Crystal growth of fluorides, in: P. Capper (Ed.), *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials.*, Wiley Se-ries in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, John Wiley & Son, // Ltd, 2005, pp. 339–356.
51. Kukkonen L.L., Reaney I.M., Furniss D., Pellatt M.G., Seddon A.B., Nucleation and crystallization of transparent, erbium III-doped, oxy fluoride glass-ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 290, 2001, pp. 25-31.
52. Вопилов В. А., Вопилов Е.А., Бузник В.М., Богданов В.Л., Халиев В.Д., Исследование кислородных фторсодержащих стёкол методом ядерного магнитного резонанса. Предпринт №293Ф. Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1984. с. 54-78
53. Ainslie B.J., Davey S.T., Szebesta D., et al. Optical properties of glass doped with Nd, Pr, Er, Tm // *J. Non-Crystalline Solids*, Vol.184, 1995, pp. 103-109.
54. Xu. K., Synthesis and characterization of octahedral PbF_2 . // *Materials Letters*, Vol. 62, 2008, pp. 4322–4324.
55. Baliakin S.N. Deformation and Thermal Treatment application to Heavy Scintillator Production. // *Crystal 2000 International Conference on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications*, Chamomix, 1992.
56. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, Russia; Institute d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000.
57. Алов Д.Л., Рыбченко С.И. Люминесценция орторомбического и кубического PbF_2 . // *ФТТ*, т.37, вып. 2, 1995, с. 573-577.
58. Шмытько И.М., Савченко И.Б., Классен Н.В., Багаутдинов Б.Ш.

- Емельяненко Г.А. Куланов А.Д., Сеницин В.В. Структурные состояния и структурные перестройки в дифториде свинца в температурном интервале 4.2-300 К. //ФТТ, т. 38, вып. 4, 1996, с. 1240-1250.
59. Souza J.E. «Estudo das propriedades electricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela tecnica de espectroscopia de impedancia», Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Fisica de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do titulo de Mestre em Ciências: Fisica Aplicada. São Carlos- São Paulo, 2005, pp. 91.
 60. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A., Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications.// Journal of Alloys and Compounds Vol.451, 2008, pp. 223–225.
 61. Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J. Upconversion Luminescence of Er³⁺ in Transparent SiO₂ – PbF₂ – ErF₃ Glass Ceramics// J. Mater. Sci., Vol. 33, 2000, pp. 63-67.
 62. Chen X.B., Nie Y.X., Du W.M., Sawanobori N., The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between ErYb:oxyfluoride glass and vitroceramics.// Optics Communications, Vol.,184, 2001, pp. 289-304.
 63. Mortier M., Patriarche G., Structural characterisation of transparent oxyfluoride glass-ceramics.// Journal of Materials Science, Vol.35, 2000, pp. 4849 – 4856.
 64. Silva M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulain M., Villain F., Ribeiro S.J.L., Synthesis and structural investigations on TeO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and transparent glass-ceramics. // J. Physics and Chemistry of Solids, Vol.63, № 4, 2002, pp. 605-612.
 65. Qiu J., Mukai A., Makishima A. and Kawamoto Y., Efficient blue up-conversion luminescence of Tm³⁺ ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing PbxCd1-xF₂ nanocrystals, J. Phys.: Condens. Matter Vol. 14, 2002, pp. 13827–13834.
 66. Zhang J., Kawamoto Y. Nd³⁺, Yb³⁺ and Ho³⁺ Codoped Oxy fluoride Glass Ceramics with High Efficient Green Upconversion Luminescence.// Chin.Phys.Lett., Vol. 21, №6, 2004, p. 1164.
 67. Zhang J., Kawamoto Y., Dai Sh., Infrared-to-green upconversion luminescence and mechanism of Ho³⁺, Nd³⁺ and Yb³⁺ ions in oxyfluoride glass ceramics. // Chinese Physics Vol. 13 № 7, 2004, pp.1156-1207.

68. Dantelle G., Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides (Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm) Pour obtenir le grade de docteur, 2006, p. 256.
69. Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенигин А.Н. Оптическая стелокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами. // Физика и химия стекла, 2007, т. 33, № 1, с. 12-19.
70. Yu Y., Chen D., Wang Y., Liu F., Ma E., A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence // Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 353, № 4, 2007, pp. 405-409.
71. Shinozaki K., Pisarski W., Affatigato M., Honma T., Komatsu T., Glass structure and NIR emission of Er^{3+} at 1.5 μm in oxyfluoride $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. // Optical Materials, Vol. 50, 2015, pp. 238- 243.
72. Qiao X., Fan X., Wang M., Zhang X., Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals. // Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, Is. 28, 2008, pp. 3273-3277.
73. Doweidar H., El-Egili K., Altawaf A., Structural units and properties of $\text{BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 464, 2017, pp. 73–80.
74. Dantelle G., Mortier M., Patriarche G., Vivien D., Er^{3+} -doped PbF_2 : Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals.// Journal of Solid State Chemistry. Vol. 179, №7, 2006, pp. 1995-2003.
75. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. //Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие//; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012, с. 184.
76. Фёдоров П.П., Соболев А.А., Ткаченко Е.А., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Каргин Ю.Ф., Боярков В.С., Закалюкин Р.М. Фазовые равновесия при выращивании монокристаллов метабората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. // Журнал Неорганической Химии, том 47, №7, 2002, с. 1150-1158.
77. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.1. Л.: Наука, 1985, с. 384.
78. Соболев Б.П., Ткаченко Н.Л., Сидоров В.С., Федоров П.П., Икрами Д.Д. Термическая стабилизация структур типа флюорита и ромбического фторида иттрия в некоторых фторидных системах. //

- Тезисы докл. V Всес. Конф. по росту кристаллов. Тбилиси. Т. II, 1977, с. 25-26.
79. Попов П.А., Федоров П.П. «Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний «Десяточка», 2012, 210 с.
 80. Мурин И.В., Петров А.В., Тупицын И.И., Эварестов Р.А., Электронная структура кристаллов фторида и хлорида свинца (II) // Физика твердого тела, том 40, № 2, 1998, с. 235-236.
 81. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S. N., Mallia M.B., Phase relation studies in $Pb_{1-x}M'_x F_{2+x}$ systems ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $M' = Nd^{3+}, Eu^{3+}$ and Er^{3+}) // Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, 2004, pp. 1746–1757.
 82. Применение спектров комбинационного рассеяния под ред. Андерсона А. Издательство «Мир», Москва, 1977, с. 590.
 83. Sobolev V.P. Multicomponent fluoride single crystals (current status of their synthesis and prospects) // Growth of Crystals, Vol. 18, 1992, pp. 197-211.
 84. Sobolev V.P., Golubev A.M., Krivandina E.A., Marychev M.O., Chuprunov E.V., Alcobe X., Gali S., Pascual L., Rojas R.-M., Herrero P.. $Ba_{1-x}R_x F_{2+x}$ phases (R = Gd-Lu) with distorted fluorite-type structure — products of crystallization of incongruent melts in the BaF_2-RF_3 systems. I. $Ba_{0.75}R_{0.25}F_{2.25}$ crystals (Synthesis and some characteristics). // Crystallography Reports, Vol. 47, № 2, 2002, pp. 201-212.
 85. BARIUM FLUORIDE: BaF_2 windows and BaF_2 lenses. [Электронный ресурс] // ALKOR crystal optics. URL: <http://www.alkor.net/BaF2.html> (дата обращения: 24.12.2016).
 86. Майер А.А. Лабораторный практикум по кристаллооптике. // М.: Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
 87. Никольский Б.П. Справочник химика том I Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. // М.: Издательство «Химия».
 88. Vladimirov S. V., Characteristics of BaF_2 scintillation crystals // Atomic Energy, № 1, 2001, pp. 49–55.
 89. Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Изд-во «Химия», Л., 1974.
 90. Silva M.A.P., Messaddeqa Y., Briois V., Poulainc M., Ribeiro S. J. L., Synthesis and Structural Studies of Er^{3+} Containing Lead Cadmium Fluoroborate Glasses and Glass-Ceramics. // J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, № 2, 2002, pp. 200-206.

91. Silva M.A.P., Brioisb V., Poulainc M., Messaddeqa Y., Ribeiro S.J.L., SiO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and glass ceramics // Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.64, 2003, pp. 95–105.
92. Бучинская И.И., Фёдоров П.П., Евдокимова О.Л., Соболев Б.П., Физико-химические основы получения монокристаллов твердого раствора Pb_{1-x}Va_xF₂. // Кристаллография, Т.39. №3, 1994, с. 539-543.
93. Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мاستихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора Pb_{1-x}Cd_xF₂ методом ядерного магнитного резонанса. // Ж. неорганич. химии. Т.42. №12, 1997, с. 2092-2097.
94. Конспект лекций д.т.н. Жарикова Е.В. по курсу «Введение в физику лазеров».
95. Courrol L.C., Kassab L.R.P., Cacho V.D.D., Tatumi S.H., Wetter N.U., Lead fluoroborate glasses doped with Nd³⁺. // Journal of Luminescence, Vol. 102–103, 2003, pp. 101–105.
96. Gun F., Optical properties of fluoride glasses: a re-view // Journal of non-Crystalline Solids Vol.184, 1995, pp. 9-20.
97. Ratnakaram Y.C., Buddudu S., Optical absorption spectra and laser analysis of Nd³⁺ in fluoroborate glasses. // Solid State Communications, 1996, Vol. 97, №. 8, pp. 651-655.
98. Rosa-Cruz E. De la, Kumar G.A., Diaz-Torres L.A., Martinez A., Barbosa-Garcia O., Spectroscopic characterization of Nd³⁺ ions in barium fluoroborophosphate glasses // Optical-Materials, Vol.18, 2001, pp. 321-329.
99. Wang Y., Qin W., Zhang J., Cao C., Zhang J., Jin Y., Zhu P., Wei G., Wang G., Wang L., Bright Green Upconversion Fluorescence of Yb³⁺, Er³⁺-codoped Fluoride Colloidal Nanocrystal and Submicrocrystal Solutions // Chemistry Letters, Vol.36, №.7, 2007, pp. 912-913.
100. Tikhomirov V. K., Furniss D., Seddon A. B., Ferrari M., Rolli. R., Er³⁺ doped ultra-transparent oxy-fluoride glass-ceramics for application in the 1.54 μm telecommunication window. // Journal of Materials Science Letters, Vol.21, 2002, pp. 293– 295.
101. Kudrjavitcev D.P., Oseledchik Yu. S., Prosvirnin A.L., Svitanko N.V., The Zaporozhye State Engineering Academy, Prospect Lenina 226, Zaporozhye, Ukraine, The spectroscopy of 4SrO·7B₂O₃:Re³⁺ (Re = Eu³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺) // Glasses, 2004, pp. 16-19.

102. Kirby A.F., Richardson F.S., Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium (3+) in the trigonal (C3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system. // *J Phys. Chem.*, Vol. 87 (14), 1983, pp. 2544–2556.
103. Weber M. J., In *Optical properties of ions in crystals*; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967, p. 467.
104. Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Tkatchenko E.A., Fedorov P.P., Inorganic nanofluorides and related nanocomposites. // *Uspekhi Khimii*, Vol. 75, № 12, 2006, pp. 1193-1211.
105. Каримов Д. Н., Сорокин Н. И., Чернов С. П., Соболев Б. П., Рост оптических кристаллов MgF_2 , их ионная проводимость в состоянии "as grown" и после частичного пирогидролита. // *Кристаллография*, том 59, № 6, 2014, с. 1020-1024.
106. Nakanishi T., Tanabe S. Preparation and luminescent properties of Eu^{2+} -activated glass ceramic phosphor precipitated with $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ // *Phys. Status Solidi A*, Vol. 206, № 5, 2009, pp. 919-922.
107. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов// *Журнал неорганической химии*. Т. 56. № 10, 2011, с. 160-161.
108. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K. S., Popov A.I., Osiko V. V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. // *Materials Research Bulletin.*, Vol. 47, 2012, pp. 1794–1799.
109. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Low-temperature phase formation in the $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ system// *J. Fluorine Chemistry*, Vol. 187, 2016, pp. 33-39.
110. Горашенко Н. Г., Петрова О. Б., Степанова И. В., Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие. / М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 94 с., 2012, с. 62-64.
111. Щукина В.Е., Петрова О.Б. Фтороборатные стеклокристаллические материалы с большой концентрацией фторида свинца, активированные ионами Nd^{3+} Сб. научных тр. «Успехи в химии и химической технологии». Том XXVI. №. 11, 2012, с. 50 – 55.
112. Химическая технология стекла и ситаллов: учебник для вузов / Под ред. Н. М. Павлушкина - М.: Стройиздат, 1983, 432 с.

113. Kassab L.R.P., Courrol L.C., Seragioli R., Wetter N.U., Tatumi S.H., Gomes L. Er³⁺ laser transition in PbO–PbF₂–B₂O₃ glasses. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 348, 2004, pp. 94–97.
114. Щукина В.Е. «Свинцово-фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные Er³⁺ и Yb³⁺». Магистерская диссертация, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
115. Глущенко И. Н. «Неодимовые и иттербиевые термopочные и химически стойкие стекла на фосфатной основе для диодно-накачиваемых лазеров». Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2013.
116. Никоноров Н.В., Евстропьев С.К., «Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 102 с., 2009.
117. Simon V., Ardelean I., Milea I., Peteanu M., Simon S. Spectroscopic properties of B₂O₃-PbO-Nd₂O₃ glasses // *Modern Physics Letters B.*, Vol. 13, № 24, 1999, pp. 879-884.
118. Saravanan S., Rajesh S., Palani R. Thermal and structural properties of mixed alkali and transition metal ions in sodium borate glass // *Int. J. Recent Research and Review*, Vol. 8, № 3, 2015, pp. 1-9.
119. Chakrabarti R., Das M., Karmakar B., Annapurna K., Buddhudu S., Emission analysis of Eu³⁺: CaO–La₂O₃–B₂O₃ glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, 2007, pp. 1422–1426.
120. Kościelska B., Walas M., Lewandowski T., Łapiński M., Dębowski M., Synak A., Kłonkowski A., Sadowski W., Bylińska I., Wiczak W., Structural and luminescence investigation of GeO₂-PbO-Bi₂O₃-SrF₂ glasses doped with Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺ ions // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 462, 2017, pp. 41-46.
121. Vijayakumara R., Maheshvaran K., Sudarsan V., Marimuthu K., Concentration dependent luminescence studies on Eu³⁺ doped telluro fluoroborate glasses. // *Journal of Luminescence*, Vol. 154, 2014, pp. 160-167.
122. Zhou D., Wang R., He X., Yi J., Song Z., Yang Z., Xu X., Yu X., Qiu J., Color-tunable luminescence of Eu³⁺ in PbF₂ embedded in oxyfluoroborate glass and its nanocrystalline glass. // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 621, №5, 2015, pp. 62-65.

123. Mayakova M.N., Solovyeva E.O., Vahrenov R.G., Kuznetsov S.V., Pominova D.V., Ryabova A.V., Voronov V.V., Fedorov P.P., Synthesis and study of $M_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ ($M = Ca, Ba$) efficient up-conversion luminophores for biomedical applications. // Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg, Russia, 2016, (IEEE Xplore), p. 9-20.
124. Лазерные кристаллы. А.А. Каминский М., «Наука», 1975 г., 256 стр.
125. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Karband O.V., Fedorov P.P. Synthesis of SrF_2-YF_3 nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // Mendeleev Commun., Vol. 24, 2014, pp. 360-365.
126. Kwasny M., Mierczyk Z., Stepien R., Jedrzejewski K., Nd^{3+} -, Er^{3+} - and Pr^{3+} -doped fluoride glasses for laser applications. // Journal of Alloys and Compounds, 2000, p. 341–347.
127. Маякова М.Н., Рожнова Ю., Кузнецов С.В., Поминова Д.В., Рябова А.В., Воронов В.В., Федоров П.П. Синтез и исследование ап-конверсионных люминофоров на основе неорганических фторидов. // XXII Межд. Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Материалы конференции. Краснодар, 2016, с. 203-205.
128. Орлова А. И., Плескова С. Н., Маланина Н. В., Шушунов А. Н., Горшкова Е. Н., Пудовкина Е. Е., Горшков О. Н. Ап-конверсионный люминофор $Ca_3(PO_4)_2:Er^{3+}, Yb^{3+}$ для живых систем. // Неорганические Материалы, том 49, № 7, 2013, с. 745–750.
129. Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Попов А.В., Ушаков С.Н., Шукшин В.Е. Спектроскопические исследования кристаллизации стекол на основе боратов редкоземельных элементов. Техника и технология силикатов. Т. 13. № 2, 2006, с. 7-13.
130. Tanabe S., Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication // Comptes Rendus Chimie, Vol.5, 2002, pp. 815–824.
131. Sarakovskis A., Krieke G., Upconversion luminescence in erbium doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal $NaYF_4$ nanocrystals. // J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 35, 2015, pp. 3665-3671.
132. Shalav A., Richards B.S., Green M.A., Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. // Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 91, № 9, 2007, pp. 829-842.