

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Степанова Ирина Владимировна**

**Синтез и исследование фаз с различной  
степенью разупорядочения в системе  $\text{Vi-Ge-O}$**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель доцент, к.х.н. О.Б. Петрова

**Москва – 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .....	12
1.2. Тройная диаграмма Bi-Ge-O. Метод графической термодинамики .....	16
1.3. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .....	17
1.4. Стеклокристаллические материалы в системе Bi-Ge-O.....	22
1.5. Висмутгерманатные соединения, легированные хромом.....	24
1.5.1. Висмутгерманатные стекла, содержащие $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	24
1.5.2. Висмутгерманатные кристаллы, легированные хромом .....	25
1.6. Висмутгерманатные соединения, легированные железом .....	27
1.6.1. Висмутгерманатные стекла, содержащие $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	27
1.6.2. Висмутгерманатные кристаллы, легированные железом .....	30
1.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 .....	33
ГЛАВА 2. Объекты, методы и оборудование для исследования .....	34
2.1. Объекты исследования. Обоснование выбора .....	34
2.2. Реактивы, материалы, методы и оборудование для синтеза .....	36
2.2.1. Методики и оборудование для синтеза стекол .....	36
2.2.2. Методики и оборудование для роста монокристаллов .....	37
2.2.3. Отжиг стекол .....	39
2.2.4. Отжиг монокристаллов.....	39
2.2.5. Механическая обработка стекол и кристаллов .....	40
2.3. Методы исследований .....	40
2.3.1. Рентгенофазовый анализ .....	40
2.3.2. Показатель преломления .....	41

2.3.3. Плотность.....	41
2.3.4 Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК-областях, расчет ширины энергетической щели .....	42
2.3.5. Спектры люминесценции.....	43
2.3.6. Спектры отражения.....	43
2.3.7. Диэлектрические характеристики .....	43
2.3.8. Спектры комбинационного рассеяния.....	45
2.3.9. Рентгеноспектральный анализ.....	45
ГЛАВА 3. Номинально чистые соединения в системе Bi-Ge-O .....	46
3.1. Фазовая диаграмма системы Bi-Ge-O .....	46
3.2. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O .....	55
3.3. Стеклокристаллические материалы в системе Bi-Ge-O.....	73
3.4. Кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O. Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14).....	81
3.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	85
ГЛАВА 4. Легированные хромом и железом соединения в системе Bi-Ge-O ...	86
4.1. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O-Cr.....	86
4.2. Термическая обработка стекол в системе Bi-Ge-O-Cr .....	91
4.3. Кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O-Cr. Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14).....	93
4.4. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O-Fe.....	98
4.5. Термическая обработка стекол в системе Bi-Ge-O-Fe .....	107
4.6. Кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O-Fe. Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14).....	109
4.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....	113

ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ.....	114
5.1. Общее понятие разупорядочения .....	114
5.2. Оптические свойства материалов с различной степенью разупорядочения .....	115
ИТОГИ РАБОТЫ .....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	156

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе приняты следующие обозначения и сокращения:

Висмутовые активные центры	ВАЦ
Ультрафиолетовый диапазон спектра	УФ
Инфракрасный диапазон спектра	ИК
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	BGO(s)
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	BGO(e)
Комбинационное рассеяние света	KPC
Рентгенофазовый анализ	РФА

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность темы*

В настоящее время большой интерес к материалам на основе оксида висмута проявляют в связи с повышением значимости вопросов безопасности окружающей среды, поскольку  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  может успешно заменять высокотоксичный оксид свинца в составе стекол. Стекла на основе оксида висмута обладают высокой плотностью и поляризуемостью, большим показателем преломления и частотной дисперсией, высокой нелинейно-оптической восприимчивостью. Оксид германия в сочетании с оксидом висмута расширяет область пропускания стекол до дальнего ИК-диапазона, что позволяет использовать их в качестве оптических усилителей с широкополосной ИК-люминесценцией. Структура висмутовых активных центров, отвечающих за люминесценцию в области 1100-1500 нм, является предметом научных дискуссий на протяжении последних 15 лет. Висмутсодержащие стекла обладают высокой химической стойкостью и могут быть альтернативой фторидным стеклам в области оптических применений.

Несомненным достоинством системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  является возможность получения в ней нескольких кристаллических фаз: электрооптической  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , сегнетоэлектрической  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  или сцинтилляционной  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Стеклокристаллические материалы, содержащие вышеперечисленные фазы, также могут быть перспективны для практических применений.

Среди висмутгерманатных кристаллических фаз особое положение занимают кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита, поскольку они обладают электрооптическими, магнитооптическими, пьезоэлектрическими и акустооптическими свойствами, а также широкой областью прозрачности.

Практически все свойства висмутгерманатных материалов чувствительны к легированию даже в незначительных концентрациях, что позволяет управлять их свойствами. Одним из достоинств висмутгерманатных стекол является возможность легировать их d- или f-элементами в больших концентрациях.

Диссертационная работа посвящена решению важной задачи по получению висмутгерманатных соединений с различной степенью разупорядочения, которые могут быть использованы в фотонике и электронике.

В связи с этим в данной работе была поставлена *цель* - получение фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

Для достижения заявленной цели необходимо было решить следующие *задачи*:

1. Исследовать систему Bi-Ge-O методом графической термодинамики и экспериментально подтвердить результаты исследования.

2. Получить стекла в системе Bi-Ge-O в широком диапазоне концентраций, в том числе легированные d-элементами. Исследовать основные физико-химические свойства стекол.

3. Исследовать влияние на образование и разрушение в стекле висмутовых активных центров технологических факторов (состав шихты, температура и продолжительность синтеза, скорость охлаждения, последующая термическая обработка).

4. Исследовать процессы, протекающие при частичной или полной контролируемой кристаллизации стекла.

5. Вырастить и исследовать свойства кристаллов в системе Bi-Ge-O, в том числе легированные d-элементами. Провести сравнительный анализ материалов с различной степенью разупорядочения.

#### *Объекты и методики исследований.*

Объектами исследования были стекла и монокристаллы в системе Bi-Ge-O, в том числе легированные d-элементами (Cr, Fe), а также стеклокристаллические материалы на основе полученных стекол. Эти материалы были охарактеризованы с помощью современных методов рентгенофазового анализа (Inel Equinox-2000), сканирующей электронной

микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгеноспектрального зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp.) и спектрофлуориметрии (NIR Quest, QE65000 Ocean Optics), методов измерения диэлектрических характеристик (LCR E7-12).

#### *Научная новизна работы*

1. Т-Х-У проекция Р-Т-Х-У диаграммы системы Bi-Ge-O построена методом графической термодинамики в диапазоне температур 759-1700 К; корректность построения подтверждена экспериментально.
2. Исследовано образование и разрушение висмутовых активных центров (ВАЦ) в системе Bi-Ge-O с высоким содержанием Bi: показано влияние на ВАЦ ряда технологических параметров, в том числе легирования d-элементами; оценена доля ионов Bi, участвующих в образовании ВАЦ, для составов с содержанием Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 5 мол.%.
3. Методами фотолюминесцентной спектроскопии и люминесцентно-кинетического анализа доказано, что ионы хрома входят в кристаллическую структуру силленита Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> только в виде ионов Cr<sup>4+</sup>.

#### *Практическая значимость работы*

1. Получены данные справочного характера о влиянии технологических параметров на образование и разрушение висмутовых активных центров в стеклах на основе системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> с высоким содержанием Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Разработана методика получения стеклокристаллических материалов в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>, содержащих единственную сегнетоэлектрическую фазу Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>, которые могут быть использованы в качестве материала электроники.
3. Полученные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.



### *Достоверность результатов*

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных аналитических методов, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеноспектральный зондовый анализ, спектрально-абсорбционный анализ, спектрально-люминесцентный анализ, диэлектрические измерения. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены.

### *Личный вклад*

Основные результаты работы, изложенные в диссертации, получены автором лично: проведено планирование исследований, выполнены синтезы всех стеклянных и стеклокристаллических материалов, выращены монокристаллы, проведены исследования и интерпретация их результатов, сформулированы выводы.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им.Д.И.Менделеева Р.Р. Сайфутярову, А.В. Хомякову, М.П. Зыковой, А.А. Аккузиной за выполнение инструментальных анализов и Наталии Григорьевне Горащенко за многолетнее продуктивное сотрудничество в области синтеза и исследования висмутгерманатных материалов.

### *Апробация результатов*

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, научных школах и симпозиумах:

- Одиннадцатой, Двенадцатой, Тринадцатой, Четырнадцатой Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК), Москва, 2004, 2006, 2008, 2010 г.г.;

- 5-й, 6-й, 7-й Всероссийской молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2006, 2007, 2008 г.г.;
- XIII-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions, Irkutsk, 2007 г.;
- XV всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2009 г.;
- 8-й, 9-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2009, 2010 г.г.;
- 10-й, 11-й Всероссийской конференции «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» с элементами научной школы для молодежи, Саранск, 2011, 2012 г.г.;
- 13-й, 14-й, 15-й, 16-й, 17-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 г.г.;
- 13th, 14th, 15th, 16th, 17th, 18th International Conference “Laser Optics” St.Peterburg, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018 г.г.;
- Двенадцатом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва, 2016 г.;
- Тринадцатом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», Москва, 2017 г.;
- E-MRS 2017 Spring Meeting. SYMPOSIUM X: New frontiers in laser interaction: from hard coatings to smart materials. Strasbourg, France, 2017.

*Публикации по теме диссертации*

По материалам диссертации опубликованы 35 печатных работ. Из них 6 статей из перечня, рекомендованного ВАК.

### *Структура и объем диссертации*

Диссертация состоит из введения, 5 глав, итогов работы, списка литературы и 2 приложений. Общий объем диссертации – 165 страниц, включая 156 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 85 наименований.

### *Соответствие содержания диссертации паспорту специальности*

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O» 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, включая 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 частности, в диссертационной работе:

- разработаны методики получения стеклянных материалов в системе Bi-Ge-O с заданными концентрациями ВАЦ (область исследования п.1, п.5);
- исследованы физико-химические принципы формирования и разрушения ВАЦ и кристаллических фаз в системе Bi-Ge-O (область исследования п.4);
- исследованы функциональные характеристики новых стеклянных, стеклокристаллических и монокристаллических материалов в системе Bi-Ge-O (область исследования п.5).

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Система $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

Фазообразование в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  исследовалось многими авторами [1-5], к настоящему времени известно несколько вариантов фазовых диаграмм системы. Впервые фазовая диаграмма  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  была построена в [1] (рис.1.1). Авторы [1] обнаружили в системе два стабильных, конгруэнтно плавящихся соединения с мольным соотношением  $\text{Vi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 7:1$  (структура силленита) и  $2:3$  (структура эвлитина) с температурами плавления  $923^\circ\text{C}$  и  $1044^\circ\text{C}$ , соответственно.

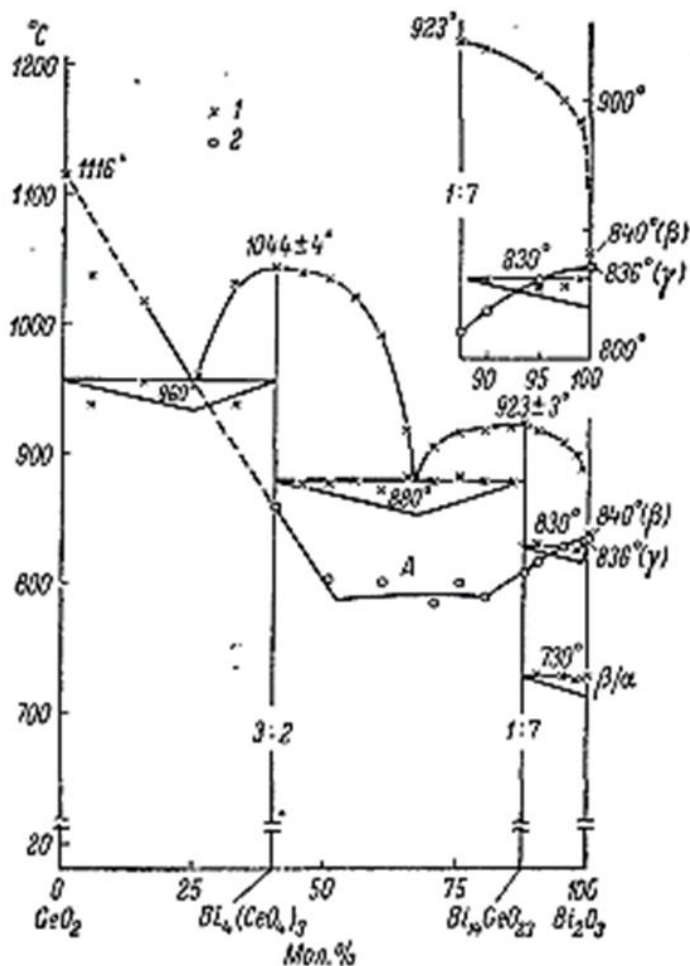


Рис.1.1. Фазовые диаграммы состояния системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ .

1 – стабильная диаграмма, 2 – метастабильная диаграмма [1].

В дальнейшем формула силленита была уточнена в работе [2] до  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (соотношение  $\text{Vi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 6:1$ ). В том же 1964 г. в системе было

получено и исследовано новое соединение с соотношением  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2 = 1:1$  [3]. В области концентраций оксида германия свыше 60 мол.% исследование кристаллических фаз долгое время было затруднено из-за высокой стеклообразующей способности оксида германия. В 1977-1979 г.г. авторами [4] при соотношении  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2 = 1:3$  (75 мол.% оксида германия) было обнаружено и исследовано стабильное соединение  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  со структурой бенитоита.

Подробное исследование системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  в диапазоне от 0 до 75 мол.%  $\text{GeO}_2$  было выполнено в 1996 г. [5] (рис.1.2). Авторы не только уточнили информацию по уже существующим фазам и фазовым равновесиям, но и обнаружили новую метастабильную фазу  $\text{Bi}_4\text{GeO}_8$  (соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2 = 2:1$ ).

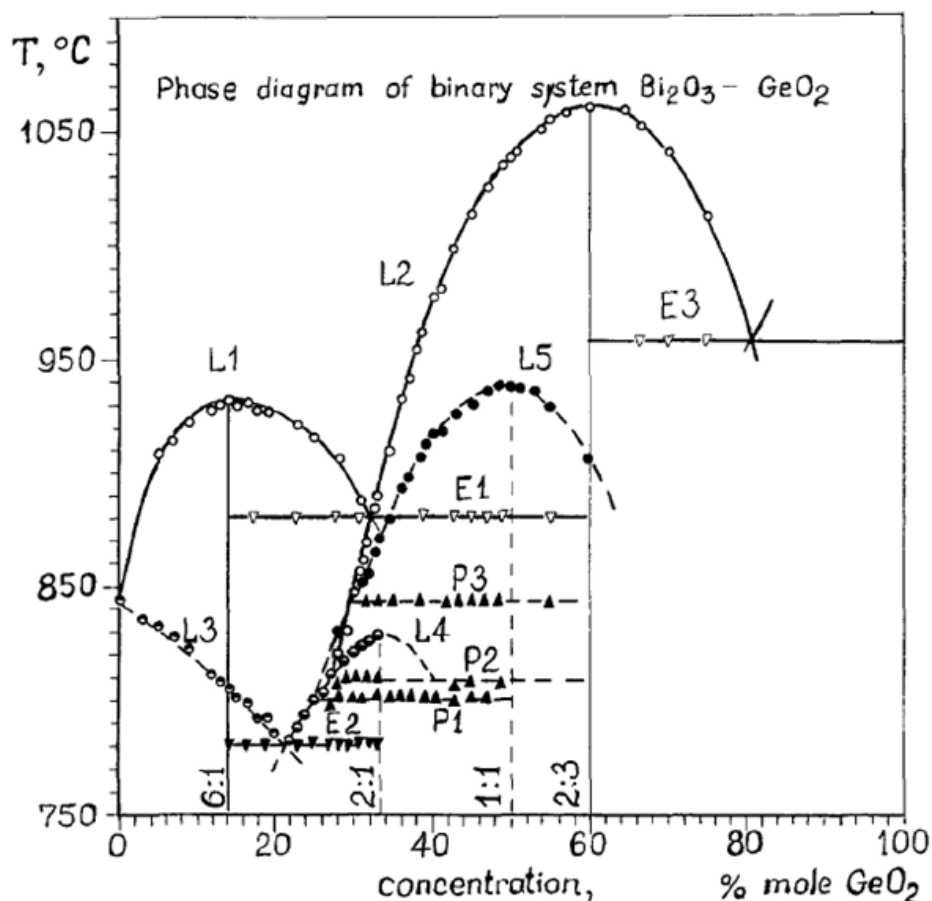


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма бинарной системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . Сплошные линии указывают на стабильную фазовую диаграмму, пунктирные линии соответствуют метастабильным фазовым переходам [5].

Вышеперечисленные и некоторые другие фазовые диаграммы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  можно найти в подробном обзоре 2003 года [6].

Еще одно соединение в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  с мольным соотношением оксидов 92,3:7,7 ( $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$ ) было охарактеризовано в [7]. Несмотря на внесение структурной информации по этой фазе в Международный центр дифракционных данных [8], она не отмечена на фазовых диаграммах системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . В относительно недавней работе [9] автор исследовала окисление тонких пленок сплавов Bi-Ge с разным соотношением компонентов, при различных парциальных давлениях кислорода и температурно-временных режимах и обнаружила соединение  $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$  в окалине образца с содержанием оксида германия 10 ат.%, образующейся при неизотермических условиях окисления. В работе [10] соединение со структурой, аналогичной  $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$ , формировалось под влиянием легирования оксидом гадолиния. Вероятно, для получения данной кристаллической фазы, требуются специфические условия синтеза.

Таким образом, по данным разных авторов, в системе оксид висмута-оксид германия возможно образование как минимум 6 кристаллических фаз:  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{GeO}_8$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$ . В таблице 1.1 представлены их структурные характеристики.

Стабильные фазы в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  возможно синтезировать в виде монокристаллов, обладающих ценными практическими свойствами.

Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита обладают фотопроводимостью, электрооптическими, пьезоэлектрическими, акустооптическими свойствами; их используют в качестве модуляторов света, устройств для записи голографических изображений, резонаторов для лазеров [12].

Кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  со структурой эвлитина являются сцинтилляционными материалами и применяются в качестве детекторов излучений тяжелых частиц наряду с широко известными кристаллами  $\text{NaI(Tl)}$ , в том числе в рентгеновской компьютерной томографии [13]. Германозэвлитины

также обладают линейным электрооптическим эффектом [14]. При легировании редкоземельными элементами (например, неодимом) данные кристаллы обладают высокой магнитооптической активностью и могут быть использованы в качестве активной лазерной среды [15].

Таблица 1.1. Структурные характеристики кристаллических фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

Соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ , мол. %	Химическая формула	Пространственная группа	Описание
92,3-7,7	$\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$	Fm3m [7]	-
85,7-14,3	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	I23	Структура силленита. $[\text{BiO}_5\text{E}]$ -полиэдры (E - неподеленная электронная пара висмута) связаны общим ребром в димеры $\text{Bi}_2\text{O}_8$ , образуя каркас структуры, и соединяют трансляционно идентичные тетраэдры $[\text{GeO}_4]$
67-33	$\text{Bi}_4\text{GeO}_8$		Метастабильная фаза, структурные единицы $\text{BiO}_6$ и $\text{GeO}_4$
50-50	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	C2cm [16]	Бесконечные цепочки $\text{GeO}_3^{2-}$ и деформированные слои $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$
40-60	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\bar{I}43d$ [11]	Структура эвлитина. Ортотетраэдры германия и изолированные октаэдры висмута
25-75	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$	$\text{P}6_3/\text{m}$ [4]	Структура бенитоита. Тригерманатные кольца расположены перпендикулярно к оси 6 порядка

Кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  со структурой бенитоита обладают сильным фотоупругим эффектом. Упругие и термоупругие константы для этих кристаллов сравнимы по своим значениям с аналогичными характеристиками для  $\alpha$ -кварца [4], поэтому их используют в качестве фотоакустических дефлекторов.

Метастабильную фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  можно получать в виде поликристаллов охлаждением расплава [16] или направленной кристаллизацией стекла [17]

(подробнее о стеклокристаллических материалах, содержащих  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , смотри раздел 1.4). Эта фаза обладает сегнетоэлектрическими свойствами и по некоторым характеристикам сравнима с сегнетокерамикой  $\text{BaTiO}_3$ .

Данных о практическом использовании фаз  $\text{Bi}_4\text{GeO}_8$  и  $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$  в доступной литературе не найдено.

## 1.2. Тройная диаграмма Bi-Ge-O. Метод графической термодинамики

Все исследователи [1-5] рассматривали систему  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  как квазибинарную, что не позволяет в полной мере охарактеризовать процессы фазообразования в системе. Построение фазовых равновесий в тройной системе Bi-Ge-O с использованием метода графической термодинамики позволяет достигнуть лучшего понимания процессов фазообразования. Данный метод успешно применяют для халькогенидных [18] и оксидных систем [19]. На рис.1.3 схематически изображен квазибинарный разрез системы Bi-Ge-O, исследованный в [1-5], с нанесенными на него данными по химическим соединениям. Все существующие квазибинарные диаграммы укладываются на один разрез тройной диаграммы.

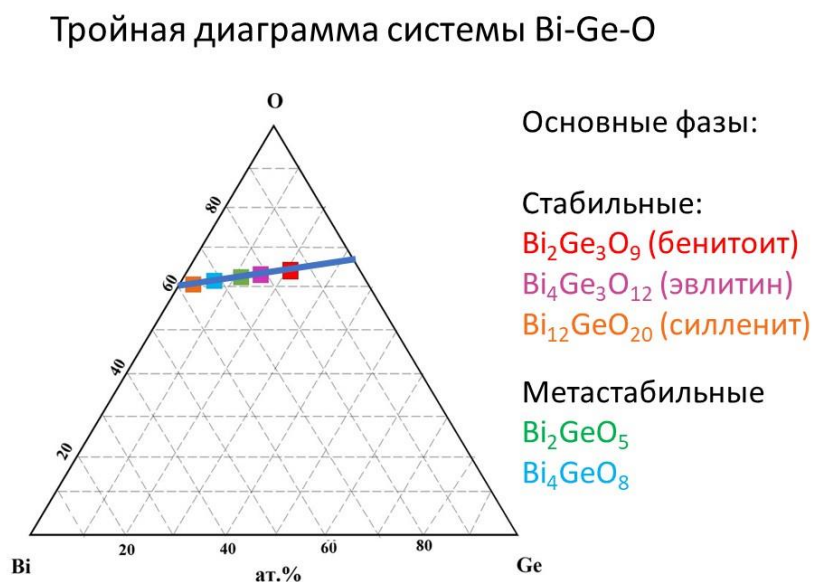


Рис.1.3. Квазибинарный разрез системы Bi-Ge-O, построенный по данным [1-5].

Для построения тройной диаграммы системы Bi-Ge-O необходимы термодинамические данные соответствующих бинарных систем Bi-Ge [20], Ge-



O [21] и Bi-O [22]. Результаты построения температурных сечений тройной диаграммы Bi-Ge-O и их обсуждение приведены далее в Главе 3.

### 1.3. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

Помимо большого количества практически важных кристаллических фаз, система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  примечательна еще и тем, что в ней возможно получение стекол в широком диапазоне концентраций исходных оксидов. На рис.1.4. приведены данные о стеклах, полученных в работах [23-28], нанесенные на треугольник составов. Диапазон исследованных в литературе стекол простирается от 0 до 85,7 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и включает в себя составы, соответствующие практически всем кристаллическим фазам данной системы (рис.1.3.).

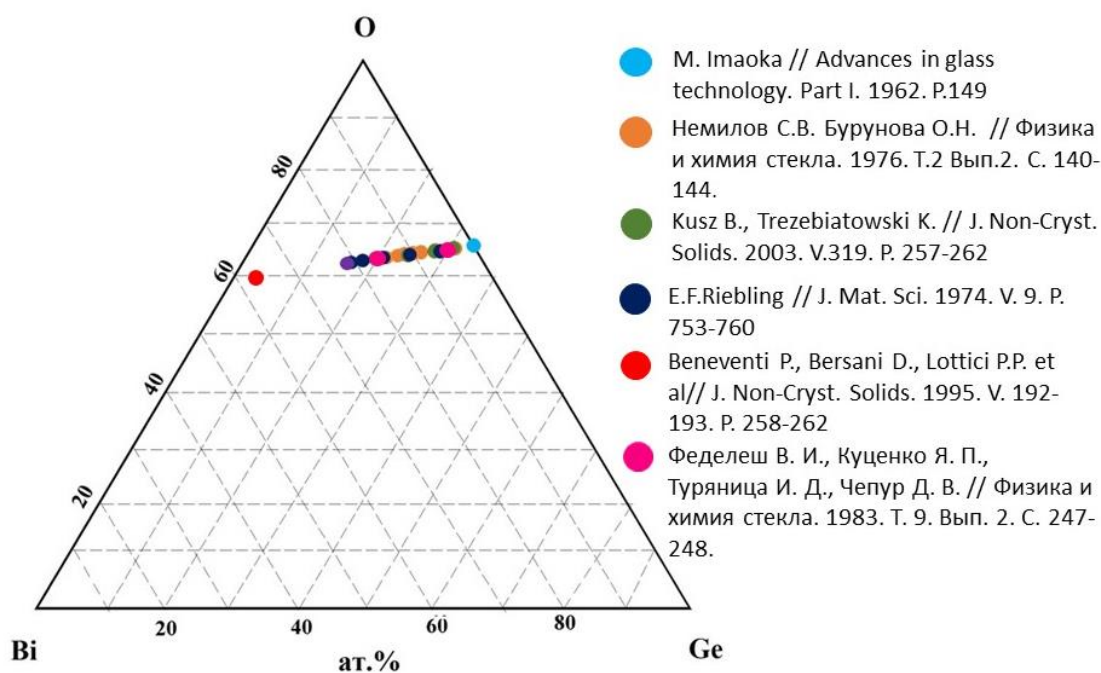


Рис.1.4. Область стеклообразования в системе Bi-Ge-O, построенная по данным [23-28].

Основой висмутгерманатных стекол является стеклообразующий оксид  $\text{GeO}_2$  [29]. В висмутгерманатных стеклах ионы  $\text{Ge}^{4+}$  присутствуют в стекле в виде германиевых тетраэдров  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  (оксид висмута стабилизирует тетраэдрическую координацию германия) [30]. В отличие от кристаллов, в стекле тетраэдры  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  имеют структуру с длинами связи Ge-O и

валентными углами O-Ge-O, варьирующимися от тетраэдра к тетраэдру, и произвольно ориентированы в пространстве. В соответствии с данными колебательной спектроскопии (ИК, КРС) [30], GeO<sub>2</sub> представлен в стеклах в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> в виде изолированных ортогерманатных тетраэдров и пирогерманатной компоновки при высоком содержании Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также связанных тетраэдров в виде метагерманата при небольшом содержании Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отсутствие взаимосвязанных тетраэдров в виде дигерманатных групп и германий-кислородных октаэдров указывает на явное влияние оксида висмута на структурирование оксида германия в стекле.

Особенность висмутсодержащих стекол состоит в том, что оксид висмута также является стеклообразующим оксидом (образует свою сетку в стекле), как и GeO<sub>2</sub>, но при этом не образует стекло самостоятельно, в отсутствие сильно поляризованных катионов. Вероятно, вследствие образования дополнительной висмутовой сетки, в висмутгерманатных стеклах связи более жесткие, чем в силикатных, боратных и других стеклах, поэтому они отличаются большей склонностью к кристаллизации. Висмут в стекле может присутствовать в нескольких степенях окисления и в различных координациях — октаэдрической BiO<sub>6</sub> и пирамидальной BiO<sub>3</sub> [30]. Координация висмута меняется в зависимости от его концентрации, в основном ионы Bi<sup>3+</sup> в стекле находятся в искаженной октаэдрической координации BiO<sub>6</sub> [30].

Стекла системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> известны своим высоким показателем преломления и высокой плотностью [25-28] (табл.1.2). Кроме этого, висмутсодержащие стекла обладают высокой нелинейно-оптической восприимчивостью [24].

Таблица 1.2. Плотность, показатель преломления и температура стеклования висмутгерманатных стекол.

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , мол.%	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_d$	Температура стеклования $T_g$ , °C
5,3	4,079 [25]		458 [25]
7	4,42 [26]	1,7 [28]	454 [26]
7,8	4,495 [25]		447 [25]
9,16	4,643 [27]	1,715 [27]	
10	5,3 [28]		
10,5	4,771 [25]		447 [25]
13	5,02 [26]		474 [26]
13,08	4,946 [25]		454 [25]
15	5,2 [28]	1,74 [28]	
15,2	5,036 [25]		450 [25]
17,56	5,592 [25]		452 [25]
18,14	5,557 [27]	1,873 [27]	
20	5,77 [22] 6,2 [28]	1.84 [28]	463 [26]
20,3	5,821 [25]		466,5 [25]
23,17	6,002 [25]		468 [25]
24,59	6,065 [27]	1,910 [27]	
27,73	6,187 [25]		460 [25]
30	6,8 [28]	1.94 [28]	
31	6,41 [26]		459 [26]
32,95	6,525 [27]	2,05 [27]	
39,24	6,846 [27]	2,07 [27]	
40	7,4 [28]	1,99 [28]	

Проводимость в висмутгерманатных стеклах носит ионный характер, и носителями являются ионы кислорода [31]. Зависимость характера проводимости от концентрации оксида висмута (рис.1.5) позволила авторам сделать вывод, что проводимость связана со строением стекла: при малой концентрации оксида висмута в стекле присутствует в основном характерная для стекол сетка, образованная тетраэдрами  $\text{GeO}_4$ , при дальнейшем же повышении концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  происходит деформация сетки стекла, и возникает еще и висмутовая подрешетка [31].

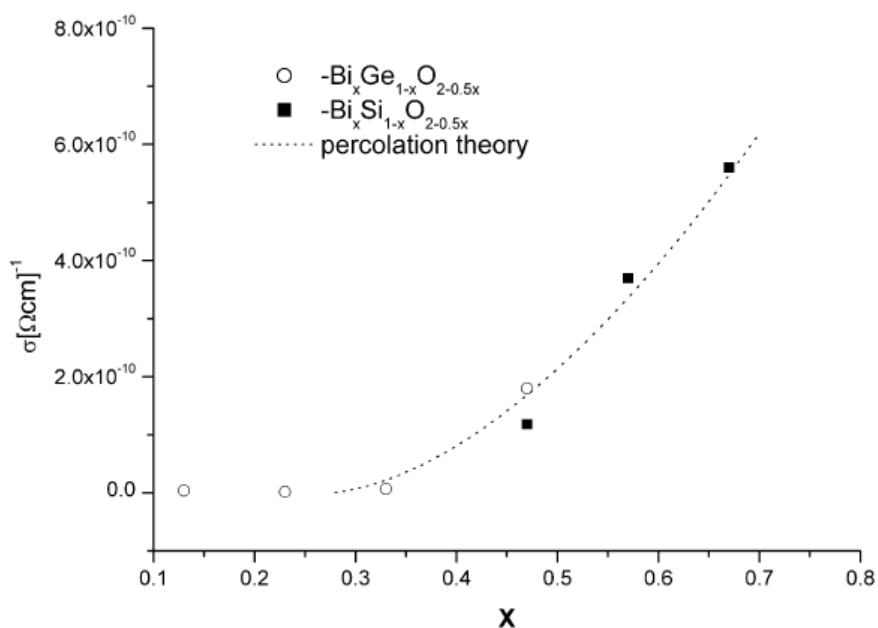


Рис.1.5. Зависимость проводимости постоянного тока при  $T=550$  К в стеклах

$\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$  и  $\text{Bi}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$  от концентрации висмута [31].

Проводимость стекол медленно растет с увеличением температуры до температуры размягчения стекла, затем резко возрастает, что является следствием увеличения подвижности ионов [32]. Энергия активации проводимости достаточно высока [1,38 эВ – стекло  $2\text{Bi}_2\text{O}_3:3\text{GeO}_2$ ] и растет с уменьшением концентрации ионов висмута.

Обнаруженная более 15 лет назад люминесценция в ИК-области спектра в стеклах, легированных висмутом [33], показала перспективность их использования в качестве сред для лазеров с высокой интенсивностью. Преимуществами таких активных сред стали широкая полоса люминесценции в области 1100-1500 нм, что соответствует телекоммуникационному диапазону, и

большие времена жизни – 410-650 мкс. Практически с момента открытия ИК-люминесценции в висмутсодержащих стеклах вопрос об источнике этой люминесценции остается дискуссионным. По мнению различных авторов, источником люминесценции могут служить: ионы висмута  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ , разделенные кислородной вакансией (димеры) [34, 35], ионы  $\text{Bi}^+$  [36],  $\text{Bi}^{5+}$  [37], кластеры металлического  $\text{Bi}$  [38], отрицательно заряженные димеры [39] и даже одновременно моновалентный  $\text{Bi}^+$ , димер  $\text{Bi}_2^{4+}$  и поликатион  $\text{Bi}_5^{3+}$  [40]. Несмотря на различия в описании структуры ВАЦ, в последнее время в научной среде наблюдается согласие в интерпретации окислительно-восстановительного механизма образования этих центров в процессе плавления и изготовления стекол. Установлено, что происходит рост количества ВАЦ при повышении температуры и увеличении продолжительности синтеза, что связывают с увеличением количества висмута в низких степенях окисления [35, 41]. Также установлено, что данные центры отвечают за поглощение в спектральной области 500 нм. На рис. 1.6. показана зависимость коэффициента поглощения в области 500 нм от концентрации висмута в стекле [34]. Величина коэффициента поглощения пропорциональна квадрату концентрации введенного висмута, что говорит в пользу теории формирования димеров на основе  $\text{Bi}$  [34]

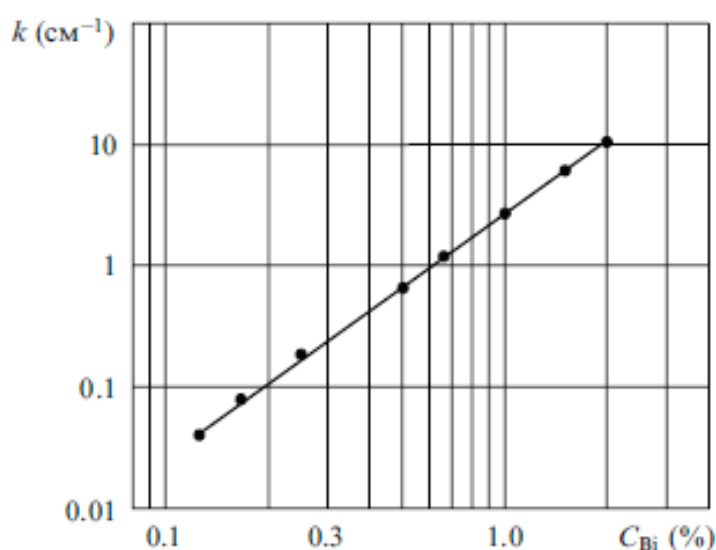


Рис.1.6. Зависимость коэффициента поглощения висмутового центра на длине волны 500 нм от молярной концентрации введенного в стекло  $\text{Bi}$  [34].

В работе [42] провели расчет нескольких моделей ВАЦ с кислородными вакансиями и показали возможность существования не только активных Bi-Bi димеров, но и Bi-Ge димеров (рис.1.7).

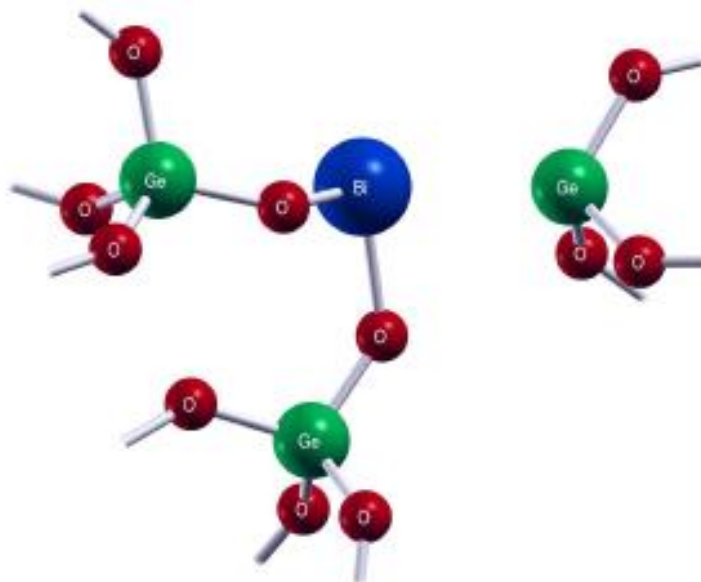


Рис.1.7. Висмутовые кислород-вакансионные центры =Bi...Ge≡ [42].

#### 1.4. Стеклокристаллические материалы в системе Bi-Ge-O

Область стеклообразования системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  включает в себя составы стабильных и метастабильных кристаллических фаз. Это дает возможность использовать стекла для получения стеклокристаллических материалов. В работах [43, 44] исследовали процессы кристаллизации стекол состава  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3GeO}_2$ . Помимо ожидаемой фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в стеклах данного состава при некоторых условиях формировалась метастабильная фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Авторы [43] отмечают, что фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  исчезает при высоких температурах термообработки ( $> 830$  K). Авторы [44] полагают, что фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  формируется на ранних стадиях процесса кристаллизации, а затем преобразуется в фазу  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  по следующей схеме:

*аморфная фаза  $\rightarrow$  аморфная фаза+кристаллы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 \rightarrow$  кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$*

Образование фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  по этой схеме происходит при температуре 733 К, фаза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  образуется при термической обработке при 1073 К, т.е. так же, как и в [43], фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  полностью исчезает при высоких температурах термообработки.

Синтез фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  путем направленной кристаллизации висмутгерманатных стекол и исследование свойств полученных стеклокристаллических материалов было проведено группой авторов в работах [17, 45-47]. Авторы отмечали, что невозможно получить стекло стехиометрического состава  $1\text{Bi}_2\text{O}_3-1\text{GeO}_2$ , поскольку в процессе синтеза такие стекла расстекловываются, и в них всегда содержится примесь кристаллических фаз  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [17]. Поэтому в стекла для снижения температуры синтеза стекла добавляли оксид бора. Фазовый анализ образцов после дифференциально-термических измерений показал, что при температурах кристаллизации во всех стеклах, помимо искомой фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  содержится примесь  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в комбинации с висмутборатными фазами [17]. Использование температуры термической обработки ниже температуры кристаллизации позволило авторам получить беспримесную кристаллическую фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  [17, 46]. Также авторами было показано, что предыстория стекла играет важную роль в формировании кристаллических фаз. Так, в стеклах, синтезированных в корундовых тиглях, при кристаллизации формировалась только фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , тогда как стекла, полученные в Pt тиглях, после кристаллизации содержали побочную фазу  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , количество которой снижалось при увеличении температуры термообработки [45].

Исследования свойств стеклокристаллических материалов  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  показали [17, 47], что материал обладает сегнетоэлектрическими характеристиками, подтвердив тем самым предположение, изложенное в [16]. По величине спонтанной поляризации сегнето-стеклокерамика  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  ( $P_s=14$  мкС/см<sup>2</sup>) близка к сегнетокерамике  $\text{BaTiO}_3$  ( $P_s\sim 13$  мкС/см<sup>2</sup>).

## 1.5. Висмутгерманатные соединения, легированные хромом

### 1.5.1. Висмутгерманатные стекла, содержащие $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Соединения хрома вводят в стекла в качестве катализатора кристаллизации при получении некоторых стеклокристаллических материалов [48]. Кроме того, ионы хрома ( $\text{Cr}^{4+}$ ) в оксидных стеклянных матрицах являются источником широкополосной люминесценции с максимумом около 1,5 мкм [49], что позволяет получить лазерное излучение в безопасном для человеческого глаза диапазоне. Перспектива использования легированных хромом стекол в качестве активной среды для волоконной оптики ближнего ИК-диапазона показана в [50].

Хром в оксидных стеклах может находиться в виде  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  [48, 51],  $\text{Cr}^{4+}$  [49, 52] и  $\text{Cr}^{5+}$  [53]. Введение оксида хрома в широком диапазоне концентраций в висмутгерманатное стекло проводили в [54]. Стекла имели состав  $x\text{Cr}_2\text{O}_3-(1-x)[1\text{Bi}_2\text{O}_3-1\text{GeO}_2]$ , где  $0 < x < 20$  мол.%. Добавление свыше 20 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводило к формированию в стекле микрокристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Исследование методом ЭПР показало, что при концентрации до 5 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в стекле в виде изолированных октаэдрически-координированных ионов. При более высокой концентрации ионы  $\text{Cr}^{3+}$  связаны диполь-дипольным взаимодействием. Добавление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  придает стеклам парамагнитные характеристики, также исследованные в [54].

Спектральные характеристики ионов хрома существенно зависят от матрицы. Особенности оптических спектров поглощения и люминесценции трехвалентного хрома в стекле исследовались в [55]. Спектры поглощения и люминесценции иона  $\text{Cr}^{3+}$  в стеклах демонстрируют ряд специфических черт, связанных с особенностями электронной структуры иона в стекле. Прежде всего, для нее характерна высокая степень вырождения (квазивырождения) электронных уровней разной природы и симметрии ( $^4\text{T}_2$ ,  $^2\text{E}$ ,  $^2\text{T}_1$ ). Другой особенностью электронной структуры является высокая (в отличие от  $^2\text{E}$ -,  $^2\text{T}_1$ -уровней) чувствительность положения  $^4\text{T}_2$ -уровня (по отношению к  $^4\text{A}_2$ ) к силе



поля лигандов или, в другой интерпретации, к изменению основной (полносимметричной) конфигурационной координаты комплекса  $\text{CrO}_6$ . Это проявляется в большой полуширине  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ -полосы поглощения и узости полос поглощения  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E, {}^2T_1$ . Далее,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ -переход разрешен по спину, а  ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ - и  ${}^2T_1$ -переходы запрещены. Еще одной особенностью электронной структуры  $\text{Cr}^{3+}$  в стеклах является высокая «чистота»  ${}^4A_2$ -,  ${}^4T_2$ -,  ${}^2E$ -,  ${}^2T_1$ -состояний, с точки зрения конфигурации  $t^2_{2g}e_g, t^3_{2g}$  сильного кристаллического поля:  ${}^4T_2$ -,  ${}^4A_2$ -состояния вообще не повторяются в конфигурации  $d^3$ , а  ${}^2E$ -,  ${}^2T_1$ -состояния — практически полностью (приблизительно 96%) состоят из состояний конфигурации  $t^3_{2g}$  [55].

В видимой области спектра хромсодержащих стекол присутствуют две широкие интенсивные полосы поглощения ( $\Delta\nu = 2500 \text{ см}^{-1}$ ), которые интерпретируются как  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1,2}$ -переходы, разрешенные по спину, а также узкие слабые полосы поглощения ( $\Delta\nu = 200 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ -,  ${}^2T_1$ -переходам. При возбуждении в полосах поглощения наблюдается широкополосная люминесценция ( $\nu^{\text{max}} = 11000\text{—}12000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 2500 \text{ см}^{-1}$ , стоксовский сдвиг  $3000\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующая  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ -переходу [55].

### 1.5.2. Висмутгерманатные кристаллы, легированные хромом

Введение ионов хрома в кристаллы силленита возможно в широком диапазоне концентраций, от нескольких мольных процентов [56, 57] до полного замещения ионов германия на ионы хрома [58].

В спектре пропускания -  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ -  $5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$  наблюдаются две широкие полосы поглощения:  $0,7\text{--}0,8 \text{ мкм}$  и  $0,9\text{--}1 \text{ мкм}$ , приписываемые автором [56] ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в окта- и тетраэдрическом окружении соответственно. Поглощение хрома в области  $0,4\text{--}0,5 \text{ мкм}$  накладывается на собственное поглощение матрицы. Длинноволновый край пропускания составляет  $8,8 \text{ мкм}$  [56].

По данным [58], хром в силленитах находится в виде  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$ . Такой вывод авторы делают по изменениям спектров поглощения после отжига кристаллов силленита в аргоне, что, по их мнению, связано с частичным

восстановлением  $\text{Cr}^{5+}$  до  $\text{Cr}^{4+}$ . Аналогичные изменения спектров наблюдали в этой же работе после облучения кристаллов «синим светом» и также увязали эти изменения с восстановлением  $\text{Cr}^{5+}$ .

В работе [59] исследовали вхождение ионов хрома в структуру германоэвлитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Кристаллы  $\text{BGO}(\text{e})$ , содержащие хром, имели зеленоватый оттенок, интенсивность которого усиливалась по мере увеличения концентрации ионов хрома в материале. На рис.1.8 представлены спектры поглощения кристаллов  $\text{BGO}(\text{e})$  с различным содержанием хрома. При введении хрома в спектрах наблюдается поглощение в области  $\lambda > 300$  нм и смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую область при увеличении концентрации вводимой примеси  $\text{Cr}$ . В диапазоне длин волн 300 - 600 нм присутствуют три широких перекрывающихся полосы с максимумами около 390, 430 и 530 нм. Другой отличительной особенностью спектров поглощения  $\text{BGO}(\text{e}):\text{Cr}$  является широкая полоса с тремя ярко выраженными максимумами в диапазоне 600 - 900 нм. С увеличением концентрации примеси хрома интенсивность указанных полос поглощения возрастает.

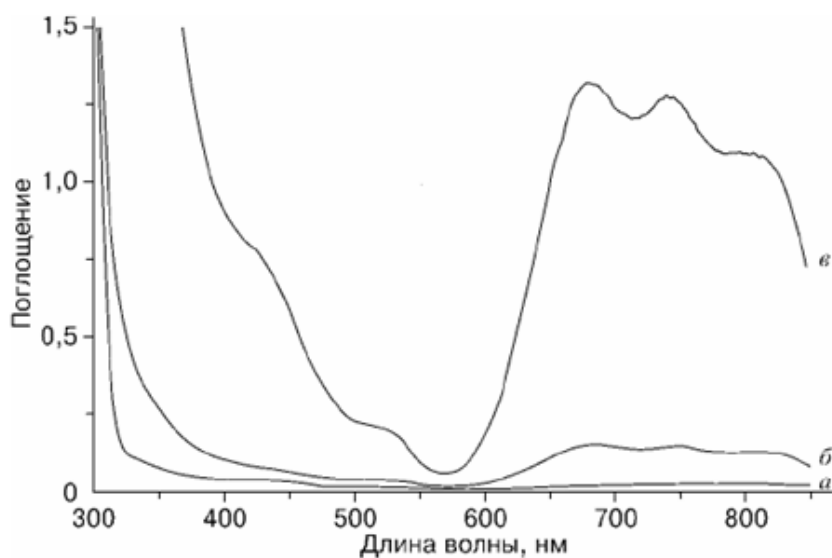


Рис.1.8. Спектры поглощения кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при 300 К с различным содержанием примеси  $\text{Cr}$ , ppm: а — 0,3, б — 1,5, в — 7 [59].

Методом ЭПР установлено [59], что ионы хрома занимают в решетке  $\text{BGO}(\text{e})$  позицию германия с реализацией состояния  $\text{Cr}^{4+}$  и локальной

симметрии  $D_2$ . Показано, что возникающие в Cr:BG0(e) дополнительные полосы оптического поглощения и люминесценции хорошо согласуются с внутрицентровыми переходами d-d на ионах  $Cr^{4+}$  в кристаллическом поле кубической симметрии со слабым тетрагональным искажением.

В доступной литературе отсутствует информация о введении хрома в какие-либо другие висмутгерманатные фазы, кроме силленита и эвлитина.

## **1.6. Висмутгерманатные соединения, легированные железом**

### **1.6.1. Висмутгерманатные стекла, содержащие $Fe_2O_3$**

В работе [60] была проверена возможность введения ионов железа в систему  $Bi_2O_3 - GeO_2$  в широком концентрационном ряду. Были получены образцы  $xFe_2O_3-(100-x)[Bi_2O_3 \cdot GeO_2]$ , содержащие до 20% мол.  $Fe_2O_3$ . Методом ЭПР установлено, что ионы железа находятся в стеклах в виде  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , причем увеличение общего содержания оксида железа приводит к снижению доли  $Fe^{3+}$ .

Ионы железа в стеклах оказывают существенное влияние на формирование коротковолнового края поглощения. Введение даже малого количества примеси железа (0,003 мол.%) резко меняет характер спектров поглощения кварцевого стекла в УФ-области [61]. Если спектр поглощения стекла без добавок железа представляет собой в УФ-области почти бесструктурный край поглощения матрицы стекла, то при активировании стекол железом в спектрах появляются две интенсивные полосы с максимумами 190 нм (6,53 эВ) и 242 нм (5,1 эВ) (рис.1.8), принадлежащие ионам  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , соответственно (см. таблицу 1.3 и рис.1.9). Изменение условий синтеза стекол с «нейтральных» (термин авторов [61]) на восстановительные приводит к возрастанию отношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  и, соответственно, к перераспределению интенсивностей полос 190 и 242 нм.

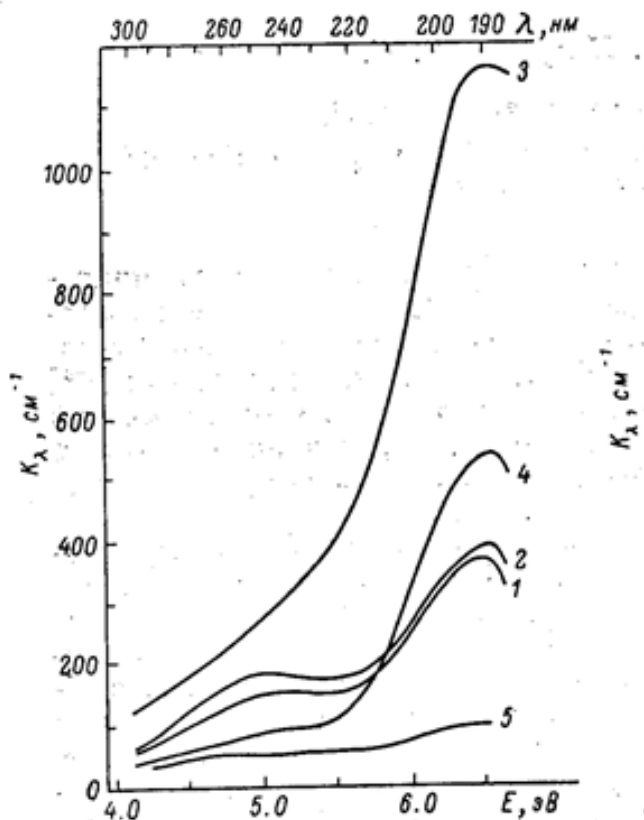


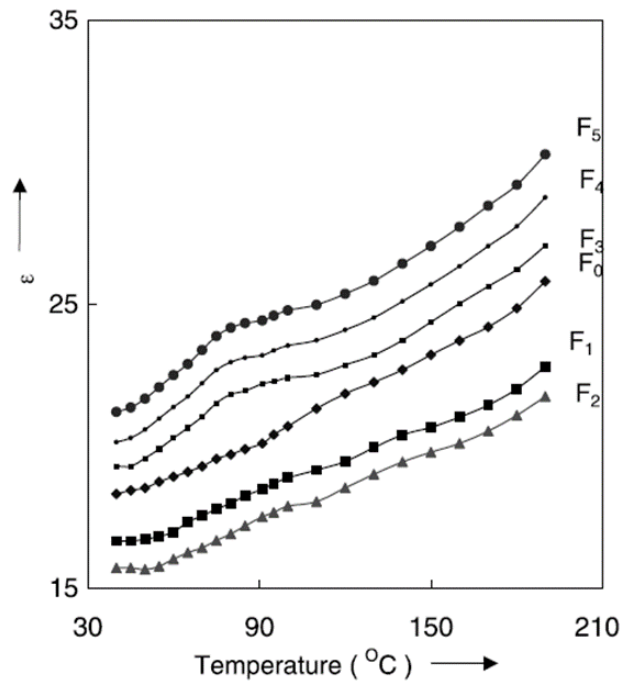
Рис.1.9. Спектры поглощения кварцевых стекол в зависимости от содержания примеси железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) и условий синтеза стекла: см.таблицу 1.3 [61].

Таблица 1.3. Пояснения к рис.1.9 [61].

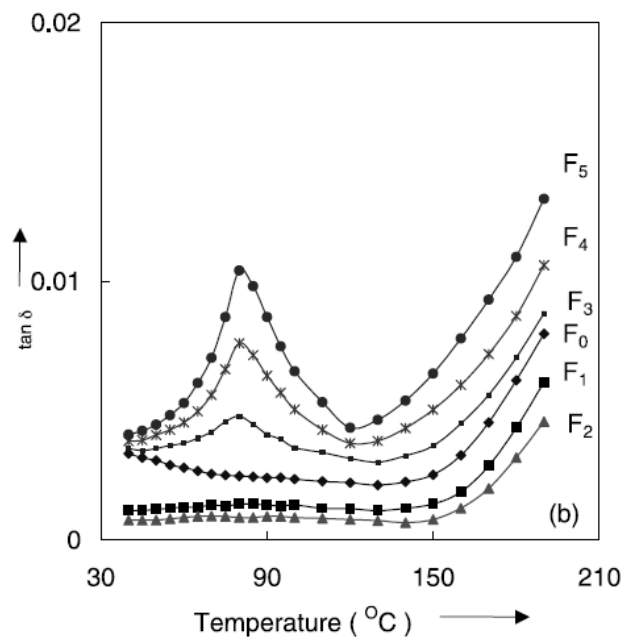
№	Условия наплавления (среда)	Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мол%	$K(\lambda = 242 \text{ нм})$ , $\text{см}^{-1}$	Содержание $\text{FeO}$ , мол%	$K(\lambda = 190 \text{ нм})$ , $\text{см}^{-1}$
1	Нейтральная	0,005	85	0,028	372
2	Нейтральная	0,018	160	0,032	390
3	Нейтральная	0,017	140	0,28	1170
4	Восстановительная	0,006	90	0,058	54
5	Восстановительная	Не обнаружено	0	0,008	95

Согласно [48],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  относится к оксидам, которые в значительной степени увеличивает электропроводность стекол. Авторы [62] провели исследования стекол  $\text{PbO-As}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и установили, что рост концентрации железа заметно увеличивает диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери, а также изменяет вид кривых температурной

зависимости диэлектрических параметров (рис.1.10). Авторы связывают это с модифицирующим действием ионов  $Fe^{2+}$ , которые образуются в стекле в большом количестве при росте общей концентрации оксида железа.



а



б

Рис.1.10. Изменение диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) стекол  $PbO-As_2O_3:Fe_2O_3$  с температурой при частоте 10 кГц и различных концентрациях  $Fe_2O_3$  (мол.%): F0-стекло без железа, F1-0.1%  $Fe_2O_3$ , F2-0.25%  $Fe_2O_3$ , F3-0.5%  $Fe_2O_3$ , F4-0.75%  $Fe_2O_3$ , F5-1%  $Fe_2O_3$  [62].

Аналогичный эффект наблюдали в [63]: рост содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в стеклах  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  приводит к увеличению диэлектрической проницаемости (рис.1.11).

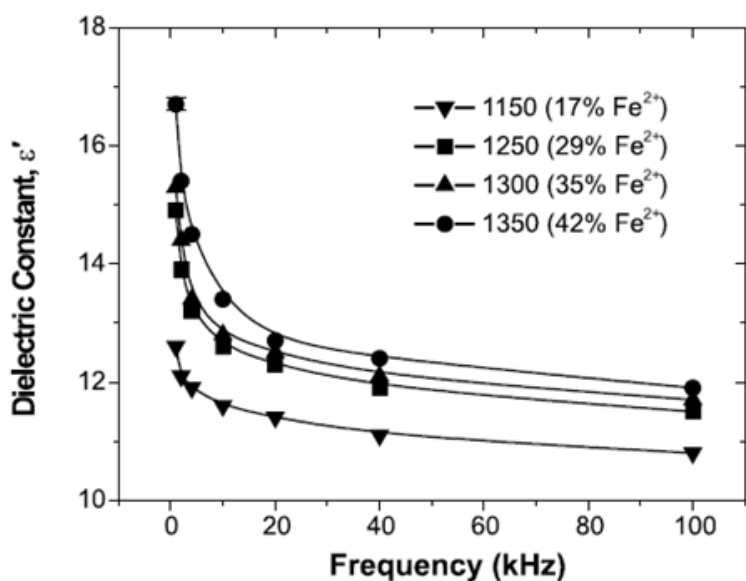


Рис.1.11. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости стекол  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  для различных концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  при  $22^\circ\text{C}$  [63].

### 1.6.2. Висмутгерманатные кристаллы, легированные железом

Структура германосилленита позволяет проводить замещение германия ионами железа во всем диапазоне концентраций [56-58]; при полном замещении образуется ферросилленит  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Спектры поглощения всех железосодержащих силленитов в целом похожи между собой. Исследование спектров легированного железом силикосилленита при низкой температуре в области 434-1000 нм выявило ряд полос, характерных для  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом поле лигандов. В ИК области 1-2 мкм отмечена полоса, отнесенная к переходу  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  комплекса двухвалентного железа  $[\text{FeO}_4]^{6-}$ . Аналогичная полоса наблюдается в спектре титаносилленита  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , легированного железом (рис.1.12). После отжига в вакууме полоса поглощения в данной области отсутствует. Крайне слабая интенсивность полосы, соответствующей переходу  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ), величина силы осциллятора которого по

порядку совпадает с переходом  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  для  $Fe^{3+}$ , указывает на столь незначительную концентрацию  $Fe^{2+}$ , что определяющими оптические свойства железосодержащих силленитов являются в данном случае  $[FeO_4]^{5-}$ -группы, т.е.  $Fe^{3+}$  [58].

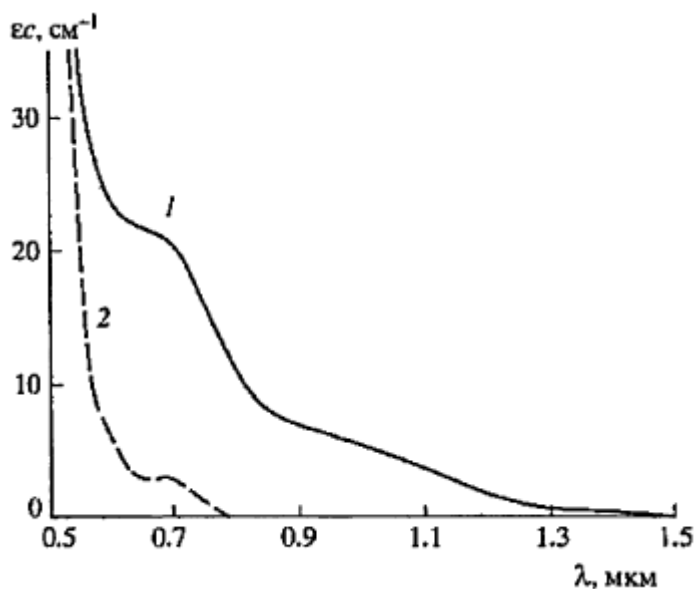


Рис.1.12. Спектры поглощения кристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$ , легированных Fe до (1) и после (2) отжига в вакууме [58].

Усложнение спектральной картины в случае твердых растворов при осуществлении гетеровалентного замещения  $Ge^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  может быть вызвано как собственным поглощением примесных ионов, так и многообразием активаторных центров [64].

В спектре пропускания ферросилленита наблюдаются две полосы поглощения 0,4-0,5 мкм и 0,8-0,9 мкм [56]. Согласно [64] поглощениям  $Fe^{3+}$  с к.ч.=4 отвечает полоса 0,52 мкм, а полоса 0,83-1 мкм характерна для  $Fe^{3+}$  в октаэдрической позиции. Подобное частичное искажение структуры вполне возможно, поскольку тетраэдрические позиции в подрешетке  $Э^{4+}$  заняты трехвалентными ионами. Также, вследствие нестехиометрии кристалла, возможно, что часть ионов  $Fe^{3+}$  занимает октаэдрические позиции в подрешетке  $Bi^{3+}$ . Длинноволновый край пропускания составляет 10 мкм [56].

С уменьшением концентрации ионов железа (при переходе от ферросилленита к германосиллениту) полосы поглощения 682, 603 и 575  $\text{см}^{-1}$  трансформируются в два пика 590 и 665  $\text{см}^{-1}$  [58].

В доступной литературе отсутствует информация о введении ионов железа в другие висмутгерманатные кристаллические структуры, кроме силленитов.



## 1.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  существуют три стабильные ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) и две метастабильные кристаллические фазы ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_8$ ), большинство из которых обладают важными практическими свойствами. Исследования фазовых равновесий в системе проводилось с использованием только квазибинарных диаграмм состояния оксидов висмута и германия.

2. Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  позволяет получать стекла в широком диапазоне концентраций смесей оксидов. Область стеклообразования включает в себя составы соединений, соответствующих кристаллическим фазам  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , что дает возможность получать стеклокристаллические материалы.

3. Стекла, содержащие оксид висмута, обладают широкополосной люминесценцией с максимумом на 1300 нм, обусловленной наличием висмутовых активных центров, природа которых по сей день является предметом научных дискуссий.

4. Стекла и кристаллы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  возможно легировать ионами d-элементов, в частности, ионами хрома и железа. Ионы d-элементов находятся в стеклах и кристаллах одновременно в разных зарядовых состояниях; могут играть роль окислителей или восстановителей для ионов  $\text{Bi}^{n+}$ , что изменяет свойства материалов и позволяет, воздействуя на условия синтеза и последующего отжига, управлять соотношением ионов в разных зарядовых состояниях.

## ГЛАВА 2. Объекты, методы и оборудование для исследования

### 2.1. Объекты исследования. Обоснование выбора

Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  дает возможность получать в ней стекла и кристаллические соединения с разнообразными функциональными характеристиками и актуальными областями практического применения – электрооптические и сцинтилляционные кристаллы, стекла для волоконной оптики, сегнетоэлектрическую стеклокерамику. Легирование висмутгерманатных материалов ионами d-элементов влияет на свойства матрицы и расширяет области их применения. Разнообразие соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  и легирующих оксидов, способных входить в структуры висмутгерманатов и в состав стекол, приводит к огромному количеству потенциальных объектов исследования, которые невозможно охватить в рамках одной диссертационной работы. Поэтому для данной работы были выбраны следующие объекты:

- Номинально чистые (нелегированные) соединения (т.н. «матрицы») составов 85,7  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 14,3  $\text{GeO}_2$ ; 50  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 50  $\text{GeO}_2$ ; 40  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 60  $\text{GeO}_2$ , соответствующие составам кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

- Легированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  матрицы вышеперечисленных составов

Выбор в качестве легирующих добавок для введения в висмутгерманатную матрицу ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  был обусловлен следующими причинами:

- Наличие различных устойчивых валентных состояний ионов: +3 и +2 для ионов железа, +3, +4, +6 для ионов хрома. При этом, при введении в матрицу оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  переход из исходной валентной формы в другую происходит за счет противоположных процессов – восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и окисление иона  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{4+}$ .
- Общие способности ионов иметь как тетраэдрическую, так и октаэдрическую координации в зависимости от типа матрицы и валентного состояния.

- Разнонаправленное влияние ионов  $\text{Fe}^{n+}$  и  $\text{Cr}^{n+}$  на спектральные и диэлектрические свойства материалов.

Предполагалось, что для матрицы каждого состава будут исследованы материалы разной степени разупорядочения: стекла и стеклокристаллические материалы на их основе. Однако, первые же эксперименты (см. Главу 3) показали невозможность получения в наших условиях стекол состава  $85,7 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 14,3 \text{ GeO}_2$ , как чистых висмутгерманатных, так и содержащих оксиды хрома и железа. При отливке расплава происходила его полная кристаллизация. В связи с этим было решено использовать в качестве матрицы  $85,7 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 14,3 \text{ GeO}_2$  кристаллы состава  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита. Кроме того, было решено включить в объекты исследования стекло состава  $45 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 55 \text{ GeO}_2$ , «промежуточного» для составов кристаллов  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Это стекло потенциально может служить матрицей для формирования в ней одновременно двух фаз  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Таким образом, окончательный перечень объектов для исследования выглядит следующим образом:

- Стекла в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  в максимально широком диапазоне концентраций оксидов. Из них наибольший практический интерес представляют матрицы 50-50 и 40-60 - номинально чистые (нелегированные) стекла составов  $50 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 50 \text{ GeO}_2$  и  $40 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 60 \text{ GeO}_2$ , соответствующие составам кристаллов  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , и стеклокристаллические материалы на их основе.
- Матрица 45-55 - номинально чистые (нелегированные) стекла состава  $45 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 55 \text{ GeO}_2$ , «промежуточного» для составов кристаллов  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , и стеклокристаллические материалы на ее основе.
- Матрица 86-14 - номинально чистые (нелегированные) кристаллы составов  $85,7 \text{ Vi}_2\text{O}_3 - 14,3 \text{ GeO}_2$  ( $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ).
- Легированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  матрицы вышеперечисленных составов.

## 2.2. Реактивы, материалы, методы и оборудование для синтеза

Все использованные реактивы и материалы приведены в табл. 2.1-2.2.

Таблица 2.1. Использованные реактивы.

№ п/п	Наименование реактива	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ или ТУ
1	Оксид висмута	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99.9%	-
2	Оксид германия	$\text{GeO}_2$	$\geq 99.99\%$	-
3	Оксид хрома (III)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	99.9%	-
4	Оксид железа (III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	ОСЧ 2-4	ТУ 6-09-1418-76
5	Висмут металлический	Bi	$\geq 99.99\%$	-

Таблица 2.2. Использованные материалы.

№ п/п	Название материала	Свойства
1	«Контактол»	Удельное объемное сопротивление = 0,01 Ом*см <sup>3</sup> Сопротивление: от 0,0 - 0,1 Ом*мм при толщине покрытия от 0,2 мм. Покрывающая способность и термоустойчивость высокая.
2	Графит	Мелкодисперсный порошок
3	Тигель корундовый	
4	Тигель платиновый	

### 2.2.1. Методики и оборудование для синтеза стекол

Рассчитанные навески исходных веществ взвешивали на электронных весах марки А-160А с точностью  $\pm(0,0001-0,0002)$  г, затем смешивали. После чего смесь порошков помещали в корундовый тигель и спекали в течение 5-7 часов в муфельной печи ПМ-12 при температуре 730°, затем перетирали спек.

Полученную шихту расплавляли при температуре 1100°C и выдерживали при данной температуре в течение 60 мин. Плавление проводили в корундовых

тиглях, без перемешивания расплава, в печи сопротивления (рис. 2.1). Печь представляла собой керамический стакан с намотанной на него спиралью из нихрома. Температура в печи измерялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к терморегулятору «Варта». Отливку стекол проводили на металлическую подложку, предварительно охлажденную до  $-18^{\circ}\text{C}$ , с целью исключить нежелательную спонтанную кристаллизацию.

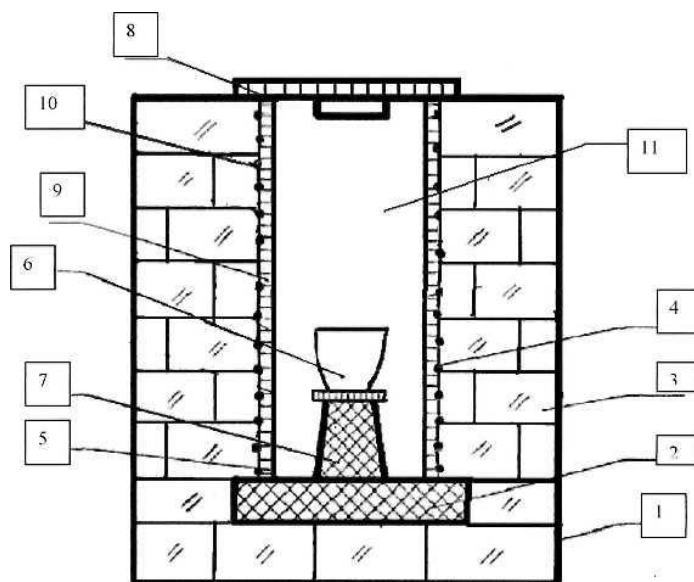


Рис.2.1. Печь сопротивления:

1 - корпус печи; 2 - подставка; 3 - теплоизоляция (шамот); 4,10 -нагреватель (нихромовая проволока); 5 - корундовая труба; 6 – платиновый тигель с расплавом; 7 - подставка тигля (пенкорунд); 8 - крышка печи; 9 - теплоизоляция (асбестовая нитка).

### 2.2.2. Методики и оборудование для роста монокристаллов

Для проведения твердофазного синтеза соединений со структурой силленита, рассчитанные и взвешенные навески оксидов висмута, германия, хрома и железа, спекали в муфельной печи ПМ-12, в течение 20 часов. Температуру синтеза выбирали в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  ( $T=720\text{-}740^{\circ}\text{C}$ ). В данном диапазоне температур завершается перестройка структуры фазы  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  сначала в  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , а при продолжительном спекании - в структуру силленита. Синтез осуществляли в несколько этапов, в промежутках между которыми перетирали спек в агатовой

ступке. Таким образом подготавливали шихту для выращивания монокристаллов.

Монокристаллы чистого германосилленита выращивали методом Чохральского на воздухе с использованием платинового тигля, имеющего форму усеченного конуса (с диаметром зеркала расплава 30 мм). В качестве затравки применяли нелегированный германосилленит, ориентированный в направлении  $\langle 100 \rangle$ , длиной 8 мм и диаметром 3 мм. Для получения оптически однородного германосилленита соблюдали технологические условия, приведенные в таблице 2.3.

Таблица 2.3 Технологические условия роста силленитов.

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{гомог}, ^\circ C$	$t_{гом}, мин$	Скорость вытягивания, мм/час	Скорость вращения штока, об/мин
$Bi_{12}GeO_{20}$	924	936	25	3.5	24
$Bi_{12}Ge_{0.99}Fe_{0.01}O_{19.995}$	922	933	20	3.5	24
$Bi_{12}Ge_{0.99}Cr_{0.01}O_{19.995}$	921	933	20	3.5	24
$Bi_{12}Ge_{0.98}Cr_{0.02}O_{19.99}$	921	933	20	3.5	24

Масса получаемого кристалла обычно составляет 10-12% от массы исходного расплава. Такое соотношение дает возможность выращивать силлениты с постоянным составом и содержанием примесей по всему объему кристаллической були.

Особенностью технологии получения силленитов является необходимость интенсивного охлаждения штока и корпуса ростовой установки, а также использования тепловых экранов для создания температурных градиентов. Выращивание кристаллов проводилось в вертикальной печи сопротивления, которая имеет глубокую (по сравнению с высотой тигля) жаровую трубу, внутри которой помещается тигель с расплавом. Наблюдение за процессом затравления и роста силленитов осуществлялось через смотровое окно. Схематическое изображение установки представлено на рисунке 4.6.

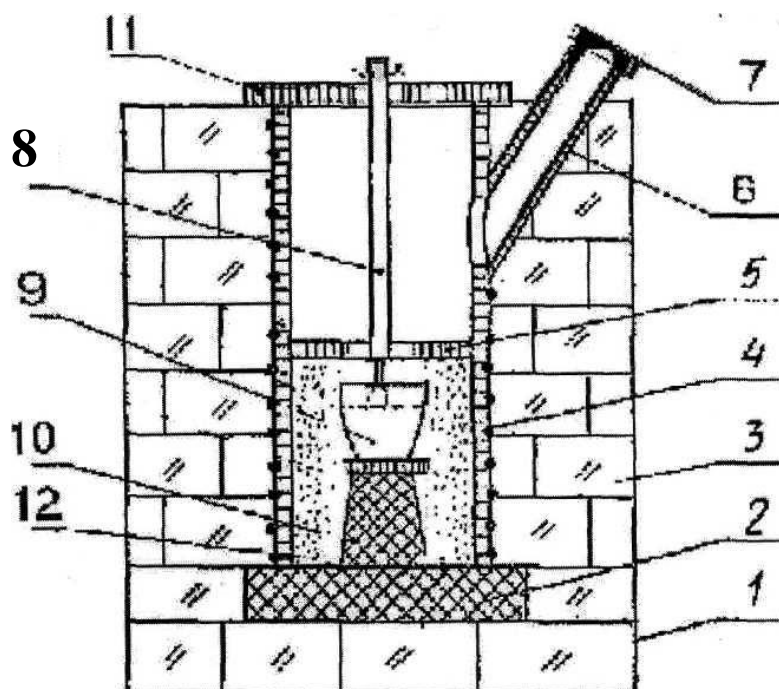


Рис. 2.2. Ростовая печь:

1- корпус печи; 2 - подставка; 3 - теплоизоляция (шамот); 4 - нагреватель (фехралевая проволока); 5 - тепловой экран; 6 - смотровая труба; 7 - окно смотровой трубы; 8 — водоохлаждаемый штوك; 9 — тигель с расплавом; 10 — подставка тигля (пенокорунд); 11 - крышка печи; 12 — теплоизоляция.

### 2.2.3. Отжиг стекол

Отжиг стекол для снятия термических напряжений проводился в муфельной печи при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением. Получение картины напряжений с помощью полярископа не представлялось возможным из-за темной окраски образцов, поэтому уменьшение напряженности оценивалось по их устойчивости к механическим воздействиям (шлифовке, полировке).

### 2.2.4. Отжиг монокристаллов

Для снятия термических напряжений выращенные монокристаллы отжигали по завершении процесса роста.

Первичный отжиг проводили непосредственно в ростовой камере по окончании выращивания. Такой отжиг включал в себе следующие этапы:

- в течение 1 часа выдерживание в печи при температуре роста;

- понижение температуры, со скоростью 100°C/ч, далее 150°C/ч до достижения температуры равной 200°C;
- охлаждение кристалла до комнатной температуры со скоростью охлаждения печи.

Вторичный отжиг осуществляли в муфельной печи на воздухе в платиновом тигле при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, с последующим плавным понижением температуры до комнатной.

### **2.2.5. Механическая обработка стекол и кристаллов**

Полученные стекла и кристаллы для дальнейших исследований подвергались шлифовке и механической полировке: шлифовали последовательно порошками М50, М28 на оргстекле на планшайбе, полировали на фетре при помощи пасты ГОИ.

## **2.3. Методы исследований**

### **2.3.1. Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый метод использовали для контроля полноты прохождения твердофазного синтеза, анализа структуры выращенных монокристаллов силленитов и сформированных в термообработанных стеклах кристаллических фаз. Данный метод реализовывали на дифрактометрах ДРОН-3М и Inel Equinox-2000.

Рентгенограммы снимались со скоростью 1 градус/мин при вращении образца в собственной плоскости. Съёмка проводилась в интервале углов  $2\Theta = 20-80^\circ$ , с шагом съёмки  $0,0293^\circ$ , используя излучение  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .

Точность отсчета углов при масштабе съёмки  $5 \text{ мм} = 2\Theta$  составила  $\Theta = 6'$  (точность определения  $\Delta = 0,5 \text{ мм}$ ). При этом точность определения межплоскостных расстояний составляет  $\pm 0,1\% d$ .

Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием базы данных PCPDFWIN, программы EVA и TOPAS 4.2.



### 2.3.2. Показатель преломления

Показатель преломления  $n_d > 1,78$  измеряли с помощью микроскопа МИН-8 по методу Лодочникова. 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:

$$n^2 = \left( \frac{d \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{d \sin \alpha - l} \right)^2 + \sin^2 \alpha, \quad (2.1)$$

где  $d$  – толщина образца,

$l$  – величина смещения тени от риски,

$\alpha$  – угол наклона.

Показатель преломления  $n_d < 1,78$  измеряли иммерсионным методом с использованием стандартного набора иммерсионных жидкостей и микроскопа МИН-8.

### 2.3.3. Плотность

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания при  $T=25^\circ\text{C}$ . Взвешивание проводили на весах ВЛР-200-М с точностью 0,0001 г, в качестве жидкости использовали дистиллированную воду. Плотность рассчитывали по формуле 2.2:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} (\rho_{ж} - \rho_{в}) + \rho_{в} \quad (2.2)$$

где  $\rho$  – плотность образца,

$m$  – масса образца в воздухе,

$m_1$  – масса образца в жидкости,

$\rho_{ж}$  – плотность жидкости,

$\rho_{в}$  – плотность воздуха.

### 2.3.4 Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК-областях, расчет ширины энергетической щели

Оптическое поглощение один из наиболее продуктивных методов исследования зонной структуры и энергетической щели как кристаллических, так и аморфных материалов. Измерение коэффициента оптического поглощения, в частности, вблизи края фундаментального поглощения, является стандартным методом исследования оптически индуцированных электронных переходов.

Спектры пропускания стекол и кристаллов измеряли на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) (с диапазоном длин волн 190-1100 нм) с шагом 1 нм при комнатной температуре. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 1,2 – 3 мм.

Для определения ширины оптической энергетической щели (запрещенной зоны) использовали оценочный метод [65]:

$$E_g = \frac{1241}{\lambda_{кр}}, \quad (2.3)$$

где  $E_g$  – ширина запрещённой зоны, эВ;

$\lambda_{кр}$  – коротковолновый край поглощения, нм,

и более точный закон Тауца для прямых разрешенных переходов [66, 67]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (2.4)$$

где  $\alpha$  - коэффициент поглощения материала, см<sup>-1</sup>;

$h\nu$  - энергия кванта света, эВ;

$\alpha_0$  - коэффициент, который можно считать не зависящим от  $h\nu$ .

Этот закон хорошо выполняется, если распределения плотности состояний в делокализованных состояниях описываются простым параболическим законом. Для определения  $E_g$  в этом случае спектр пропускания перестраивают в координатах Тауца и проводят касательные к графикам,  $E_g$  определяют по отсечке на шкале энергий.

Разложение спектров на гауссианы проводили в программе OriginPro 8, с применением функции Fit Single Peak.

### **2.3.5. Спектры люминесценции**

При исследовании спектров люминесценции ВАЦ при разных длинах волн возбуждения (500 нм, 785 нм) использовался спектрометр NIR Quest. Спектр снимали в диапазоне 890-1740 нм, с шагом 1,67 нм. Съёмка во всех случаях производилась при комнатной температуре.

При регистрации спектров люминесценции геометрия съёмки 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 180°.

Кинетику затухания люминесценции хрома измеряли при 300 и 77 К с возбуждением основной и второй гармониками импульсного Nd:YAG\_лазера (длительность импульса 100 нс, частота повторения импульсов 10 Гц, генерация второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм) осуществлялась с помощью монокристаллической пластинки КТР). Сигнал люминесценции отфильтровывали от излучения накачки монохроматором МДР, регистрировали с помощью охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-83 и выводили на осциллограф С 9-8.

### **2.3.6. Спектры отражения**

Спектры отражения порошков стекол получали с использованием спектрометра QE65000 Ocean Optics в диапазоне длин волн 300-1100 нм, с шагом 0,8 нм.

### **2.3.7. Диэлектрические характеристики**

Для диэлектрических измерений были изготовлены плоскопараллельные пластины диаметром около 6-8 мм и толщиной около 2-3 мм. Затем на торцевые участки образцов наносили серебряную пасту «Контактол» для

формирования омического контакта и давали пасте высохнуть в течение 30 мин. Боковые поверхности очищали этиловым спиртом с целью уменьшения поверхностной проводимости.

Токопроводящий клей «Контактол» 0,0 (на серебре) представляет собой маловязкую композицию, в которой в качестве связующего элемента используются различные синтетические смолы, а токопроводящим наполнителем в «Контактоле» является мелкодисперсный порошок серебра 999 пробы.

Образец с нанесенными контактами помещали в измерительную ячейку прибора «Измеритель L, C, R цифровой E7-12», затем ячейку помещали в печь и нагревали до нужной температуры (ниже температуры размягчения стекла). Измерения проводили с частотой 1 МГц. С определенным шагом (10-20°C) фиксировали температуру образца и соответствующие ей значения емкости и проводимости. Расчет удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при каждой температуре делали по нижеприведенным формулам.

Удельное сопротивление:

$$R = \rho \cdot (l/S), \quad (2.5)$$

где:

$\rho$  - удельное сопротивление, характеризующее материал элемента,

$R$  - активное сопротивление элемента,

$l$  – длина,  $S$  – сечение.

Диэлектрическая проницаемость:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S/d, \quad (2.6)$$

где

$\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость "пустого пространства",

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м или 8,854 пФ/м,

$\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость материала,

$S$  - площадь каждой пластины,

$d$  - расстояние между пластинами.

$$\text{Таким образом, } \varepsilon = Cd/\varepsilon_0S \quad (2.7)$$

Тангенс угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{2\pi\nu CR}, \quad (2.8)$$

где:

R - активное сопротивление,

$X_c$  - реактивное сопротивление,

$\nu$  - частота, C – ёмкость.

### **2.3.8. Спектры комбинационного рассеяния**

Спектры КР снимали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 с использованием возбуждающего лазера 785 нм, диапазон сдвига частот 200-2000 см<sup>-1</sup> в геометрии обратного рассеяния.

### **2.3.9. Рентгеноспектральный анализ**

Химический анализ состава синтезированных стекол проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3-LMU с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором (EDS Oxford Instruments X-MAX-50). Съёмку проводили при комнатной температуре в условиях низкого вакуума (50 Па N<sub>2</sub>). Ускоряющее напряжение зонда 20 кВ. Рабочее расстояние 15 мм. В каждом образце измерения проводили не менее чем на 5 точках. Для сбора и обработки данных использовали программное обеспечение AZTec.

## ГЛАВА 3. Номинально чистые соединения в системе Bi-Ge-O

### 3.1. Фазовая диаграмма системы Bi-Ge-O

По данным, приведенным в [1-5], была построена обобщенная диаграмма состояния квазибинарной системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  (рис.3.1). Пунктирными линиями обозначены метастабильные фазы. Данная фазовая диаграмма является лишь одним из сечений тройной системы Bi-Ge-O и не позволяет в полной мере понять процессы фазообразования, протекающие в системе при изменениях температуры, парциального давления кислорода и соотношения компонентов.

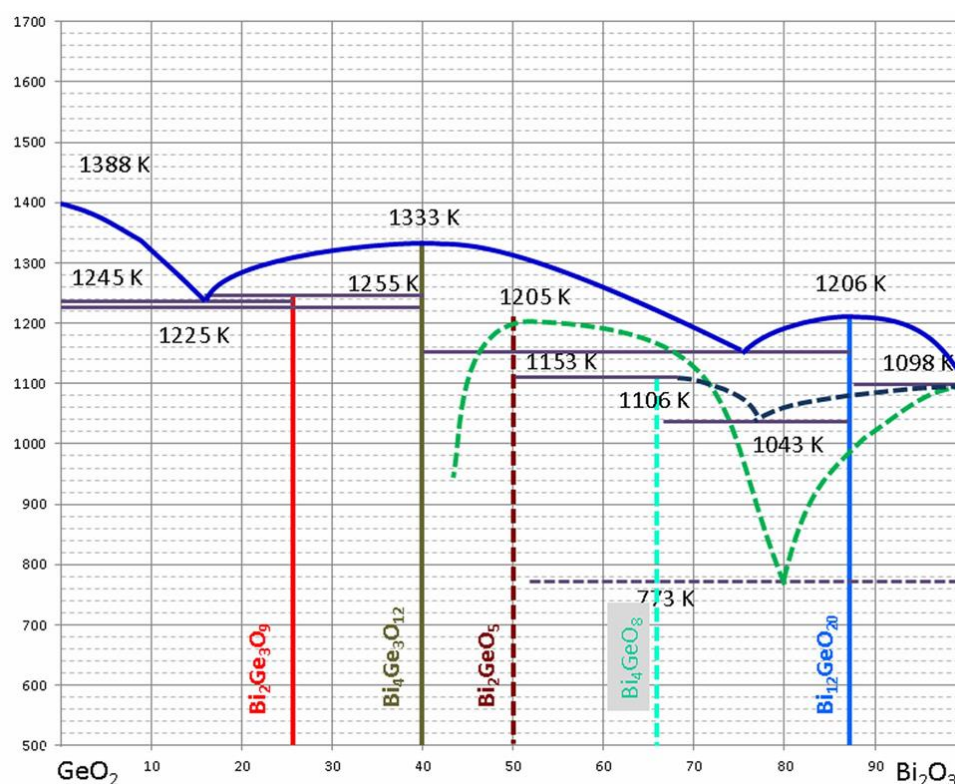


Рис.3.1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .

Метод графической термодинамики дает возможность, основываясь на известных бинарных и квазибинарных диаграммах Bi-Ge [20], Ge-O [21] и Bi-O [22], политермических разрезах и фрагментах квазибинарных сечений провести анализ и построить T-X-Y проекцию P-T-X-Y диаграммы тройной системы Bi-Ge-O. Анализ проводится путем построения последовательности изотермических сечений T-X-Y проекции, начиная с температуры при которой в системе существует только жидкая фаза (расплав) и заканчивая температурой,

при которой не происходит дальнейших субсолидных реакций. Особенность построения заключается в неоднородном масштабе представления концентрационных участков: области гомогенности фаз химических соединений и чистых компонентов приводятся в сильно увеличенном масштабе, чтобы детально проанализировать переход от нонвариантных к моновариантным и бивариантным равновесиям (паровая фаза в равновесиях участие принимает, но при описании равновесий она не указана в целях улучшения представления результатов построения).

Ниже приведены несколько изотермических сечений T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы тройной системы Bi-Ge-O при температурах образования различных кристаллических фаз (рис.3.2-3.6). Полностью все построенные сечения (51 шт.) приведены в Приложении 1 (рис. П1.1-П1.51).

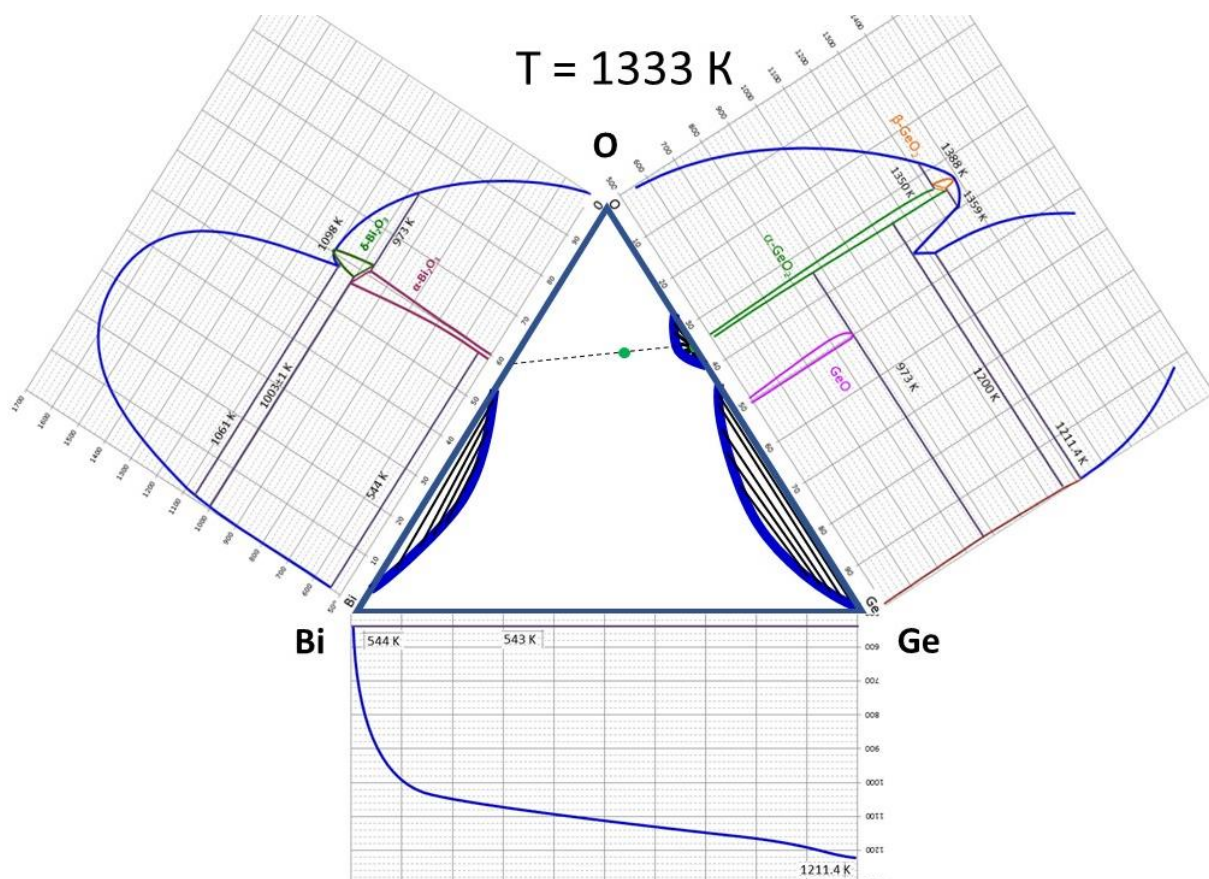


Рис.3.2. Сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O при температуре образования фазы эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (1333 K).

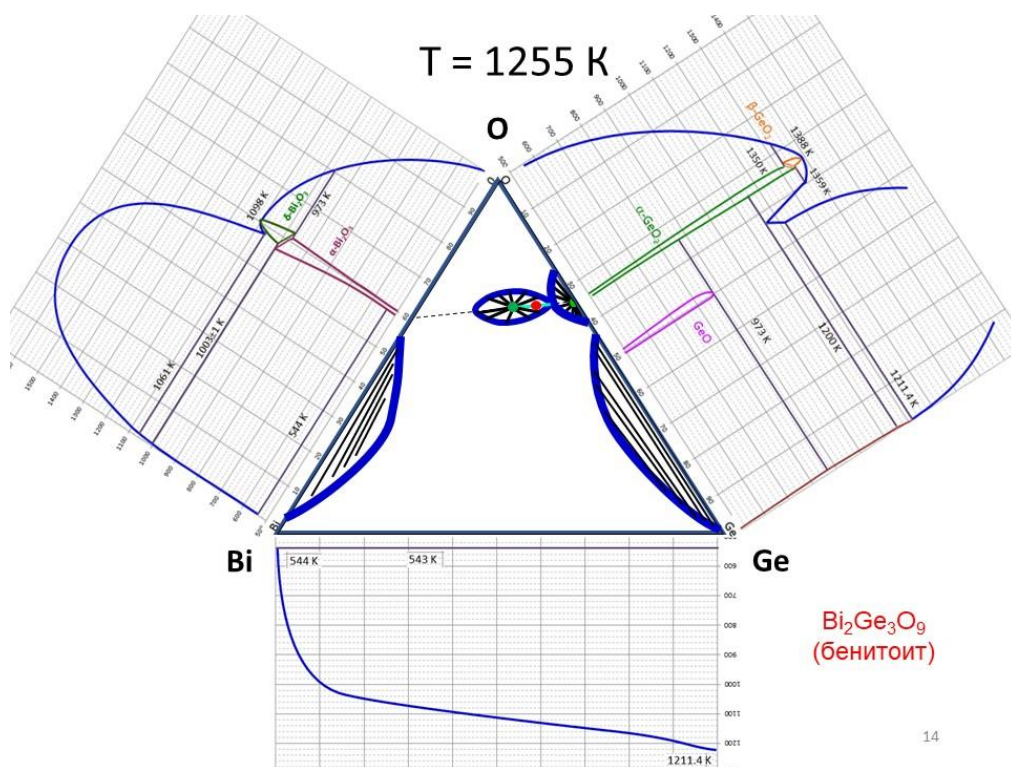


Рис.3.3. Сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O при температуре образования фазы бенитоита  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  (1255 K).

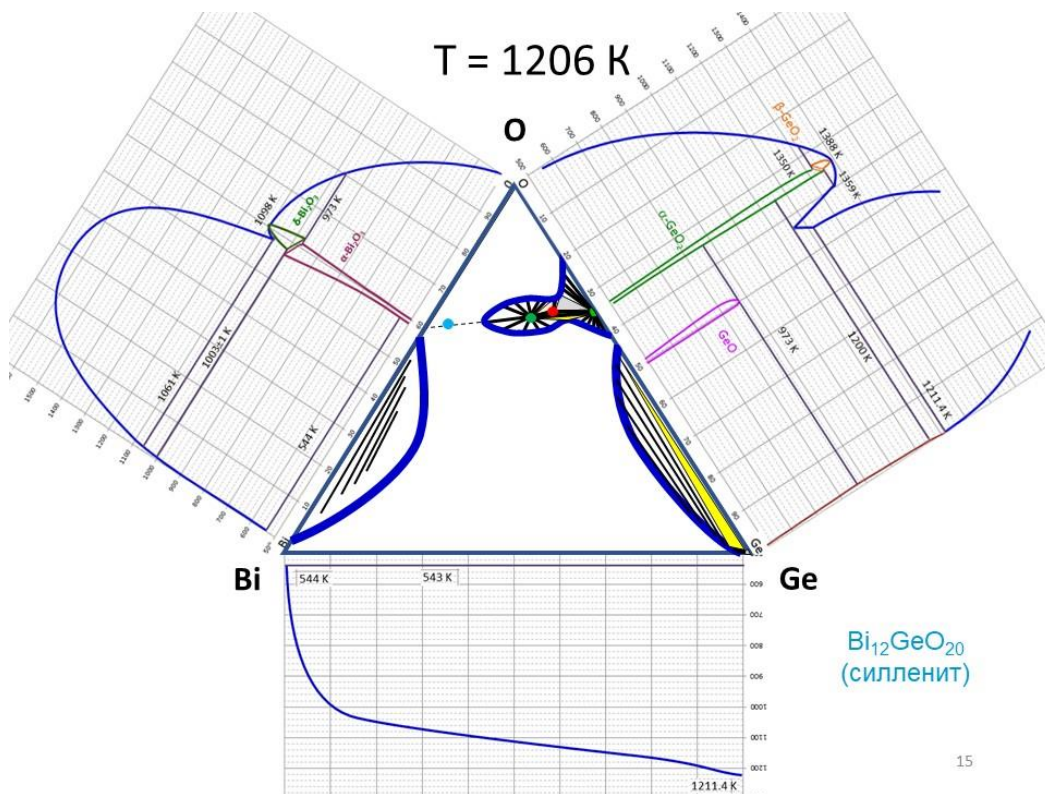


Рис.3.4. Сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O при температуре образования фазы силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (1206 K).



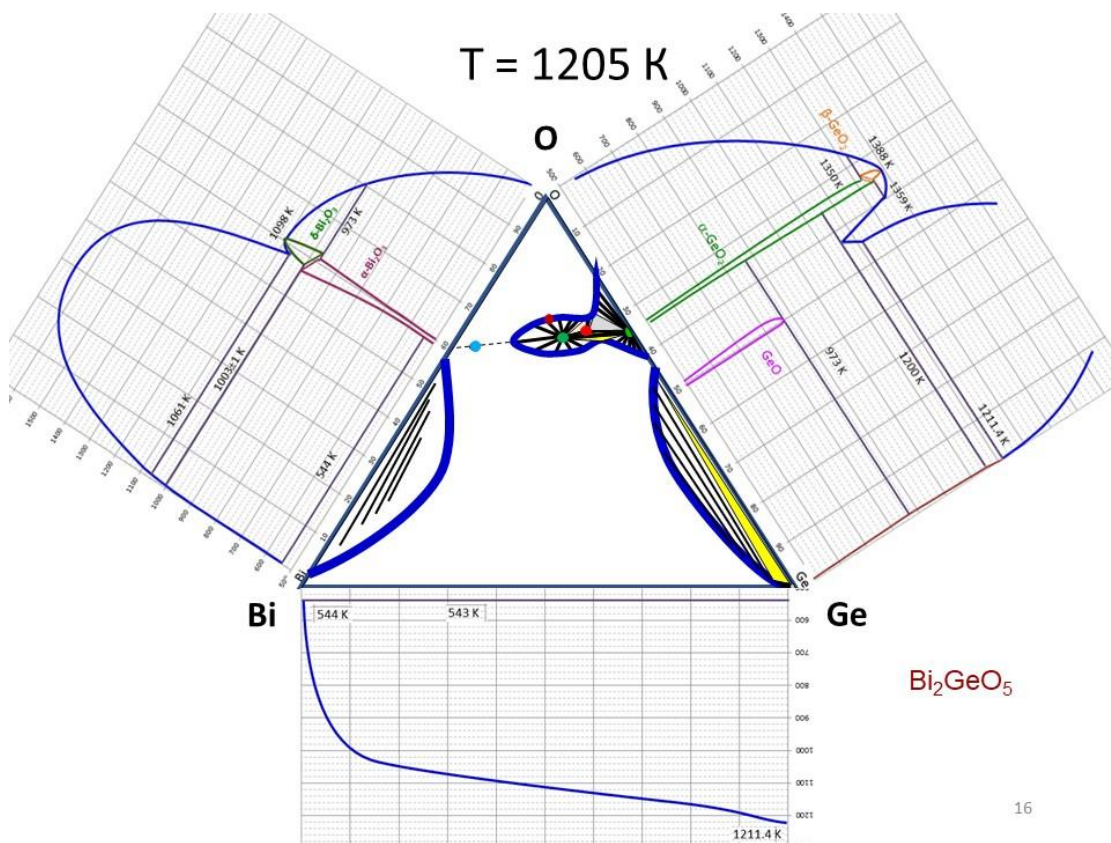


Рис.3.5. Сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O при температуре образования фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (1205 K).

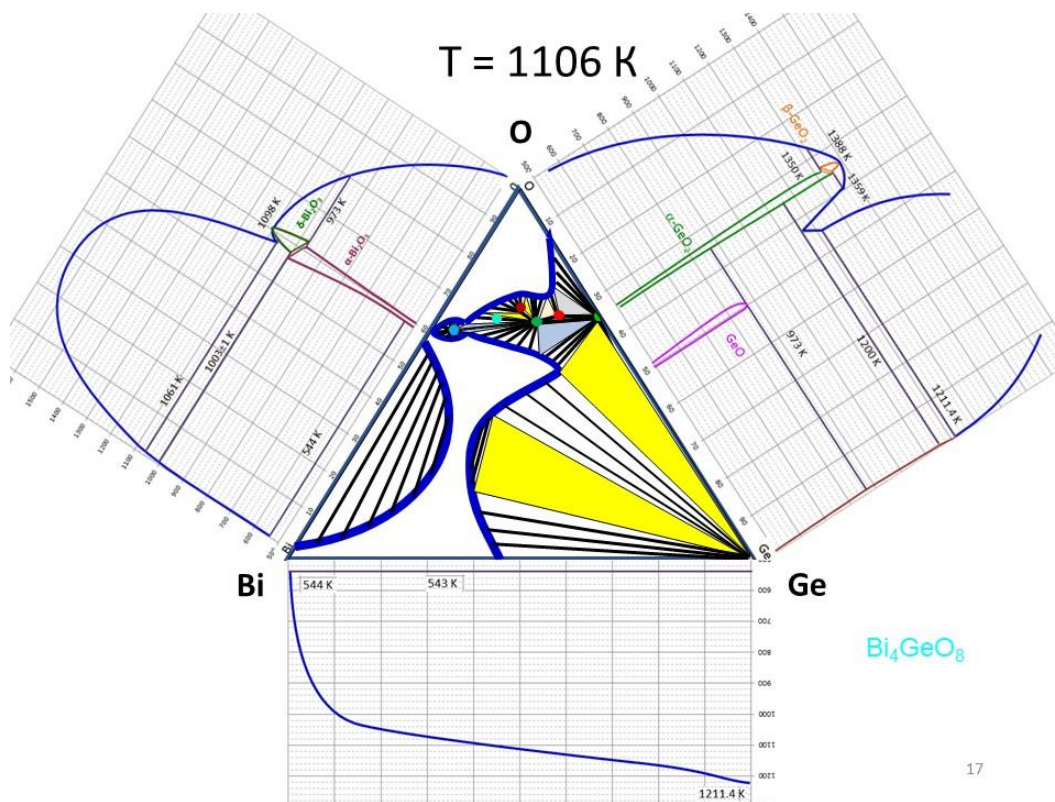


Рис.3.6. Сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O при температуре образования фазы  $\text{Bi}_4\text{GeO}_8$  (1106 K).

Как видно из вышеприведенных рисунков, появление каждой новой кристаллической фазы не означает исчезновения предыдущей, и при определенных температурах возможно одновременное существование в системе сразу нескольких кристаллических фаз (рис.3.7).

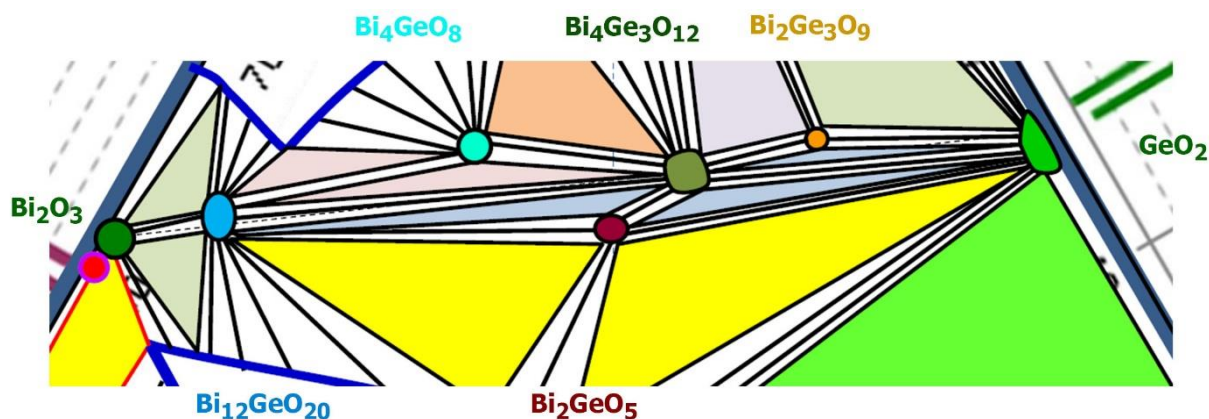


Рис.3.7. Укрупненный фрагмент сечения системы Bi-Ge-O при T=1003 К.

На рисунке 3.7 показано, что в системе при температуре 1003 К (730°C) в области сечения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ , который в большинстве литературных источников рассматривается как квазибинарное сечение, наблюдается 13 моновариантных равновесий (моновариантных треугольников) (табл.3.1) и одно невариантное равновесие  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - $L_{M1}$ - $L_M$ , связанное с началом полиморфного перехода  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Анализ построенных изотермических сечений показал, что, изменяя соотношения компонентов, возможно теоретически предсказать и экспериментально добиться выделения определенных фаз при охлаждении расплава.

С целью экспериментальной проверки корректности выполненного анализа и адекватности построенных изотермических сечений при температуре 1003 К (730°C) в течение 12 часов был проведен твердофазный синтез смеси оксидов висмута и германия при мольных соотношениях компонентов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2 = 86$ -14 (85,7-14,3), 50-50, 45-55 и 40-60. Результаты фазового анализа спеченных смесей приведены на рис.3.8.

Таблица 3.1– Моновариантные равновесия с участием фаз, образующихся на сечении  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  при  $T=1003\text{ K}$ .

№ равновесия	Моновариантное равновесие
1	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$
2	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}\text{-Bi}_2\text{GeO}_5\text{-L}_M$
3	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{- Bi}_{12}\text{GeO}_{20}\text{-L}_O$
4	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{- Bi}_{12}\text{GeO}_{20}\text{-L}_M$
5	$\alpha\text{-GeO}_2\text{-Ge-L}_M$
6	$\alpha\text{-GeO}_2\text{- Bi}_2\text{GeO}_5\text{-L}_M$
7	$\alpha\text{-GeO}_2\text{- Bi}_2\text{GeO}_5\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
8	$\alpha\text{-GeO}_2\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$
9	$\alpha\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9\text{-L}_M$
10	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-L}_O$
11	$\text{Bi}_4\text{GeO}_8\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-L}_O$
12	$\text{Bi}_4\text{GeO}_8\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
13	$\text{Bi}_4\text{GeO}_8\text{-Bi}_{12}\text{GeO}_{20}\text{-L}_O$

Примечание:  $L_O$  – расплав, обогащенный кислородом,  $L_M$  – расплав, обогащенный металлическими компонентами

По данным РФА, при твердофазном синтезе смеси 85,7  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}14,3\text{ GeO}_2$  закономерно образуется фаза со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Однако, эта же фаза силленита является основной кристаллической фазой (79,8-80%) для спеченных смесей 50-50, 45-55, 40-60, хотя данные составы лежат довольно далеко от стехиометрического состава  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Такой необычный результат синтеза можно объяснить принадлежностью выбранных составов узкой области бивариантного равновесия в тройной системе  $\text{Bi-Ge-O}$ . На рис.3.9 данная область заключена в красный овал.

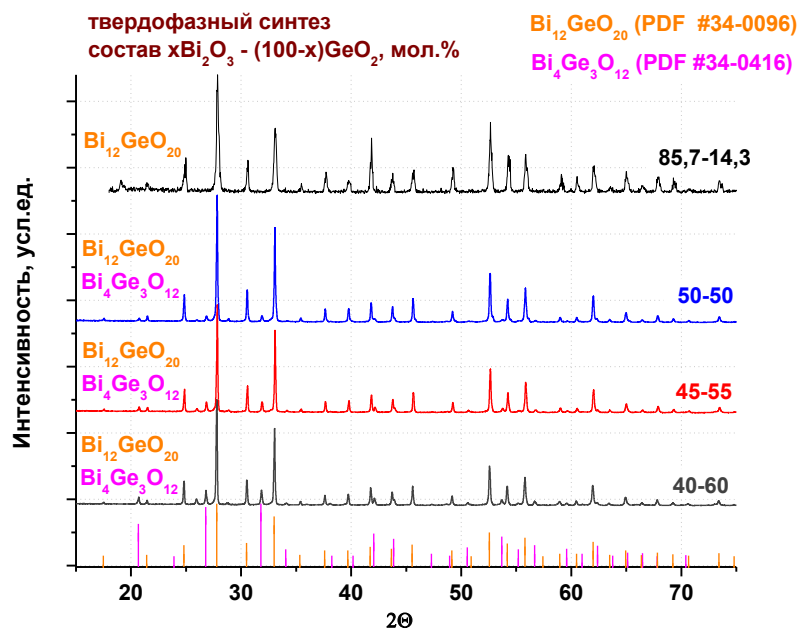


Рис.3.8. Рентгенограмма смесей оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ , полученных спеканием при  $T=730^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

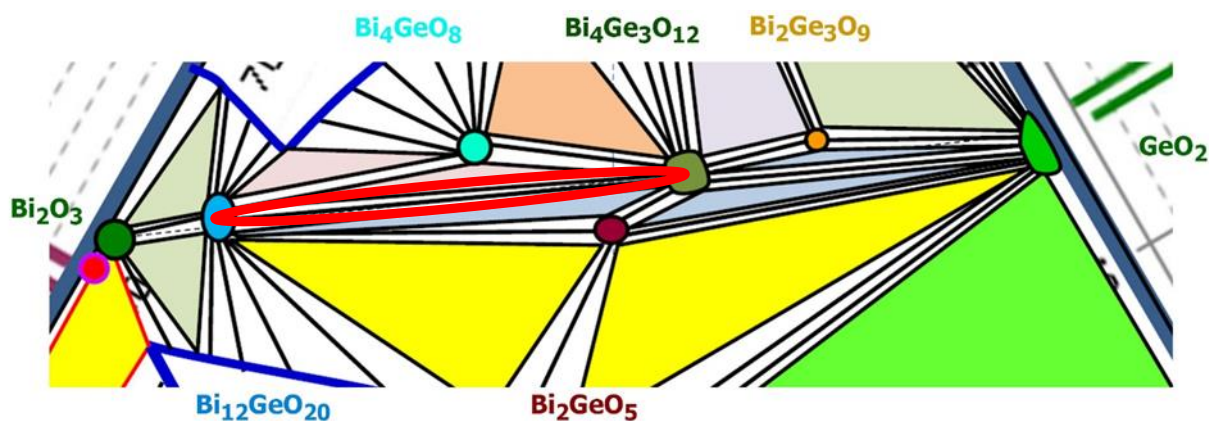


Рис.3.9. Укрупненный фрагмент сечения системы  $\text{Bi-Ge-O}$  при  $T=1003\text{ K}$  с отмеченной областью бивариантного равновесия фаз  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Фазы  $\text{Bi}_4\text{GeO}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , несмотря на то что их стехиометрический состав ближе к выбранным соотношениям оксидов, не образуются вовсе. Данный экспериментальный факт подтверждает правильность выполненного анализа  $T$ - $X$ - $Y$  проекции  $P$ - $T$ - $X$ - $Y$  диаграммы системы  $\text{Bi-Ge-O}$  и позволяет описать фазообразование на сечении  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  (рис.3.1) с участием фаз, которые по некоторым литературным данным рассматривались как метастабильные. Кроме того, области образования этих фаз могут быть

смещены относительно квазибинарного разреза в сторону избытка или недостатка кислорода относительно стехиометрического состава (рис.3.9). При этом различие в литературных данных можно объяснить недостаточно корректной постановкой экспериментов, в ходе которых не фиксировалось и не сканировалось парциальное давление кислорода.

Для проверки гипотезы об образовании фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в условиях недостатка кислорода, был проведен синтез смесей состава 50-50, в которых часть висмута вводили в шихту в виде металлического  $\text{Bi}$ , замещая  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по следующей формуле:

$$50 [(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 50 \text{GeO}_2, \text{ где } x = 0,05; 0,1; 0,2 \quad (3.1)$$

При таком соотношении компонентов состав смеси смещается от квазибинарного разреза  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  в сторону недостатка кислорода (избытка висмута) (рис.3.10). Синтез проводили при тех же условиях, что и для оксидных смесей –  $T=1003 \text{ K}$  ( $730^\circ\text{C}$ ), 12 часов. Во избежание окисления металлического висмута, который при данной температуре находится в виде расплава ( $T_{\text{пл Bi}} = 271^\circ\text{C}$ ), висмут помещали на дно тигля, засыпая сверху смешанными оксидами висмута и германия. Составы, содержащие металлический  $\text{Bi}$ , обозначили как 50-50- $x\text{Bi}$ .

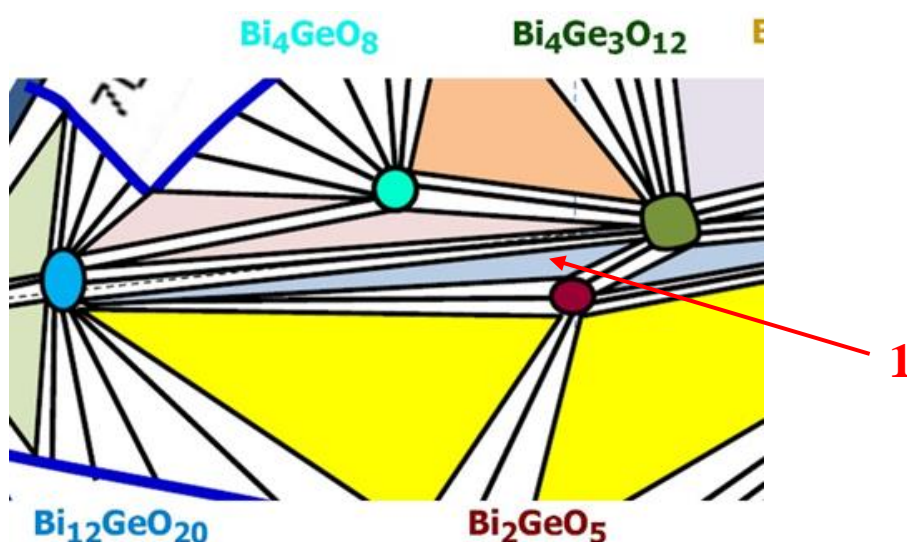


Рис.3.10. Фрагмент сечения системы  $\text{Bi-Ge-O}$  при  $T=1003 \text{ K}$ . Точка 1 указывает состав гетерофазной смеси, для которой проводили эксперимент по уточнению составов фаз, участвующих в моновариантном равновесии.

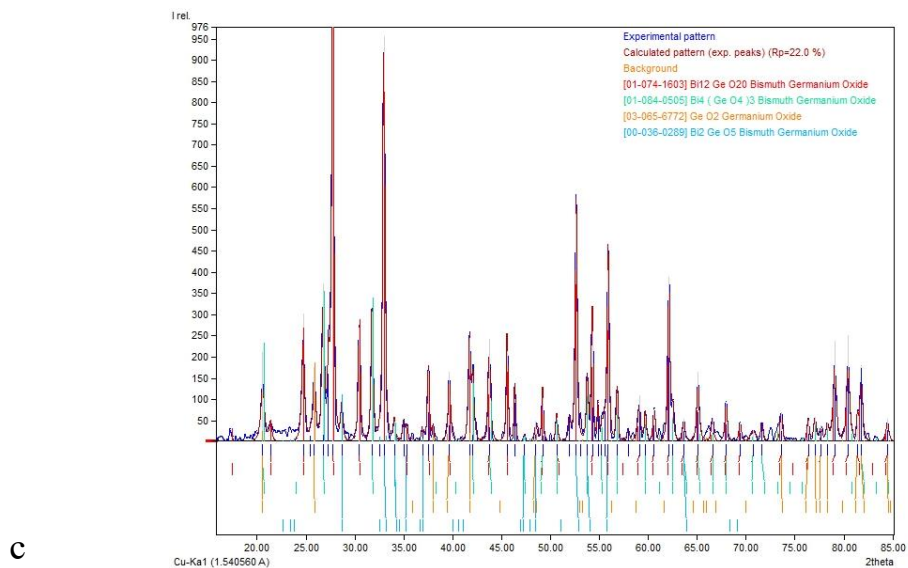
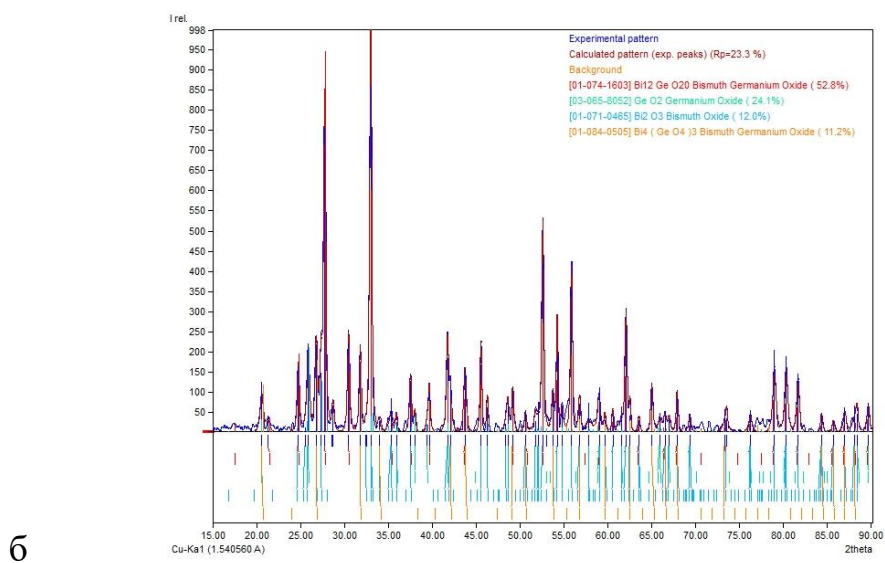
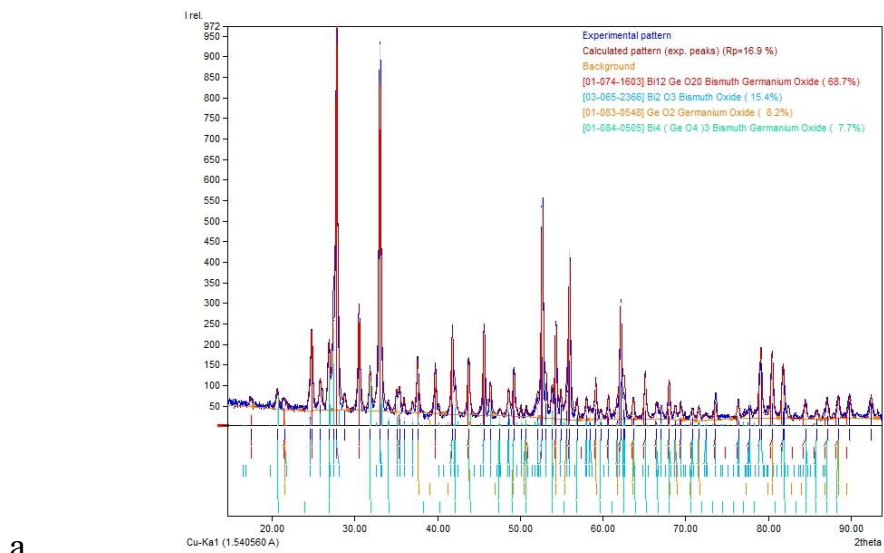


Рис.3.11. Рентгенограмма смесей оксидов 50  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 50  $\text{GeO}_2$  с добавлением металлического Bi, полученных спеканием при  $T=730^\circ\text{C}$  в течение 12 ч:  
 а – 50-50-0,05Bi; б – 50-50-0,1Bi; в - 50-50-0,2Bi.

По данным РФА (рис.3.11) при синтезе составов 50-50-0,05Bi и 50-50-0,1Bi так же, как и при синтезе оксидов, образуются фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (52,8-68,7%) и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (7,7-11,2%) и сохраняется некоторое количество исходных  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-GeO}_2$ . Этот факт не только дополнительно подтверждает наличие области бивариантного равновесия  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  -  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (рис.3.9), но и показывает, что в точке 50-50 она смещена в область избытка висмута. В смеси состава 50-50-0,2Bi, помимо основных фаз  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , образуется фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (рис.3.11, в), что также подтверждает корректность построенного сечения при  $T=1003$  К и вывод о смещении области образования «метастабильной» фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в сторону недостатка кислорода.

### 3.2. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O

Для уточнения границ области стеклообразования в системе Bi-Ge-O, были предприняты попытки синтезировать стекла составов  $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$  в диапазоне концентраций оксида висмута 5-95 мол.% с шагом 5 мол.%. Дополнительно в диапазон включили состав 86-14, соответствующий соединению  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . При температуре расплава  $1100^\circ\text{C}$  были синтезированы стекла в диапазоне 5-55 мол.% оксида висмута, при этом стекла состава 55  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 45  $\text{GeO}_2$  обладали высокой склонностью к поверхностной кристаллизации при отливе расплава, поэтому их дальнейшие исследования не проводили. При содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла свыше 55 мол.% при выбранных условиях синтеза происходила частичная или полная кристаллизация стекла с образованием смеси фаз  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в различных соотношениях, а по мере дальнейшего увеличения концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с небольшой примесью фазы  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (рис.3.12). Полученные нами результаты вступают в противоречие с данными [24] о возможности получения стекол 85,7  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 14,3  $\text{GeO}_2$ , несмотря на схожие условия синтеза (температура  $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ , закалка на металлической пластине при комнатной температуре).

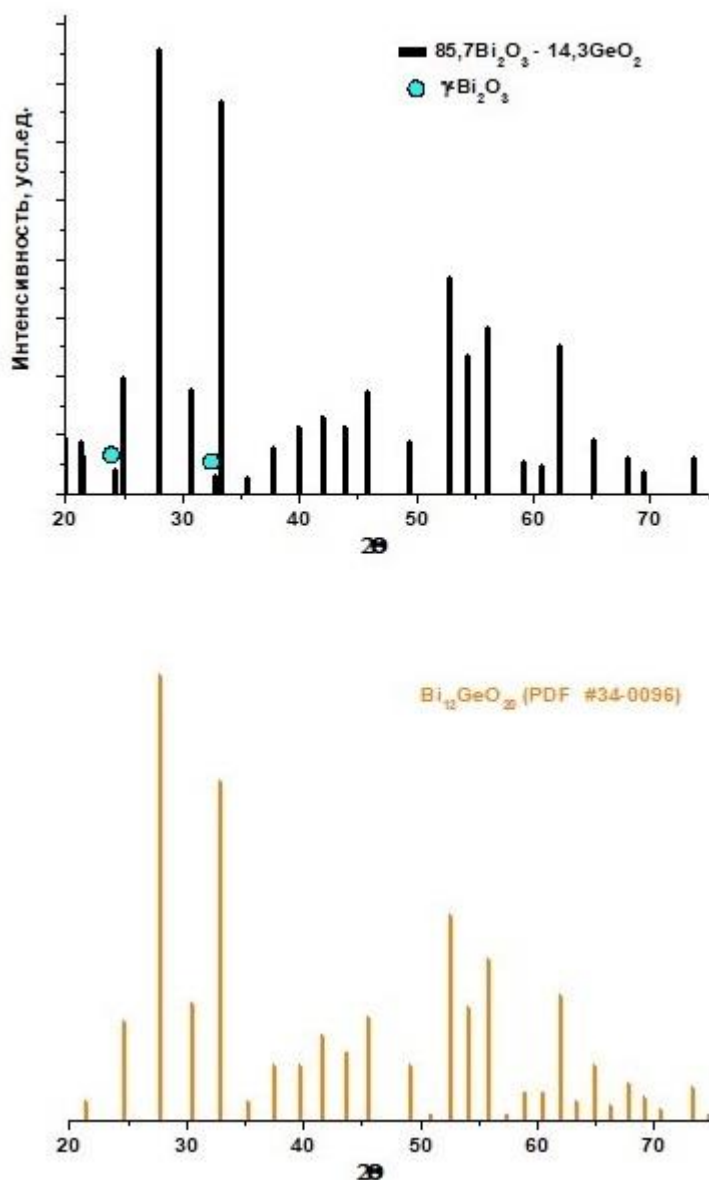


Рис.3.12. Рентгенограмма закристаллизованного расплава состава 86-14.

Структурные единицы в сетке стекол были охарактеризованы с помощью метода КРС (рис.3.13). Широкая полоса в области низких частот ( $<600 \text{ см}^{-1}$ ) относится к колебаниям  $\text{Bi-O}$  в составе октаэдров  $\text{BiO}_6$  [24]; интенсивность ее заметно возрастает с увеличением содержания оксида висмута в составе стекла. Колебания в области  $>600 \text{ см}^{-1}$  принадлежат тетраэдрам  $\text{GeO}_4$ ; их интенсивность ослабевает при снижении количества оксида германия.



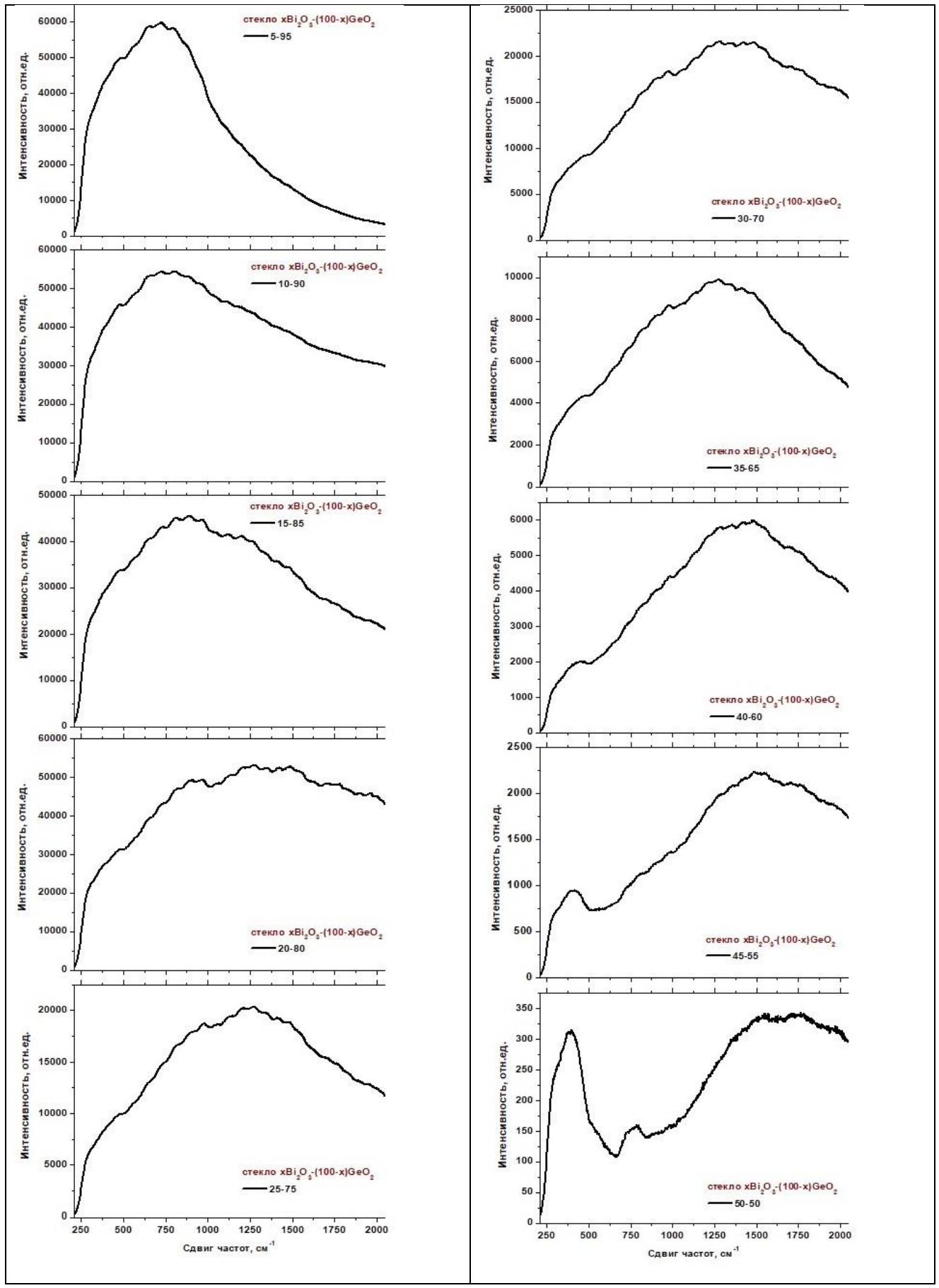


Рис.3.13. Спектры КРС синтезированных стекол.

Методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа было проведено исследование химического состава стекол (табл.3.2).

Таблица 3.2. Химический состав стекол по данным РСМА-ЭДС.

Состав стекла $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$	Содержание Bi, ат.%		Содержание Ge, ат.%		Содержание O, ат.%		Содержание Al, ат.%	
	ном.	реал.	ном.	реал.	ном.	реал.	ном.	реал.
10-90	6,25	8,51±0,29	28,13	25,89±0,13	65,62	65,18	0,00	0,42±0,02
15-85	9,09	10,91±0,37	25,76	22,35±0,11	65,15	63,25	0,00	3,49±0,14
20-80	11,76	10,52±0,36	23,53	21,77±0,11	64,71	65,97	0,00	1,74±0,07
25-75	14,29	13,54±0,46	21,43	18,21±0,09	64,28	63,62	0,00	4,63±0,18
30-70	16,67	15,43±0,52	19,45	16,36±0,08	63,88	63,30	0,00	4,90±0,19
35-65	18,92	17,01±0,58	17,57	14,22±0,07	63,51	62,84	0,00	5,93±0,23
40-60	21,05	18,61±0,63	15,79	12,78±0,07	63,15	62,58	0,00	6,03±0,24
45-55	23,08	20,93±0,71	14,10	11,35±0,06	62,82	62,22	0,00	5,50±0,21
50-50	25,00	22,80±0,78	12,50	9,76±0,05	62,50	61,90	0,00	5,54±0,22

Поскольку синтез стекол проходил в корундовых тиглях, в процессе синтеза в выбранных условиях расплав обогащается оксидом алюминия. Аналогичный результат наблюдали в [68] для стекол  $40\text{PbO}-35\text{BiO}_{1,5}-25\text{GaO}_{1,5}$ . С увеличением содержания оксида висмута количество алюминия в составе стекла возрастает, что объясняется химической агрессивностью расплава оксида висмута по отношению к тиглям (при длительном воздействии разрушает даже платину) [69]. При этом соотношение Bi/Ge в исходной шихте и в полученном стекле сохраняется практически неизменным (рис.3.14). График зависимости на рис.3.14 хорошо описывается линейной функцией.

Некоторые свойства полученных стекол приведены в таблице 3.3.

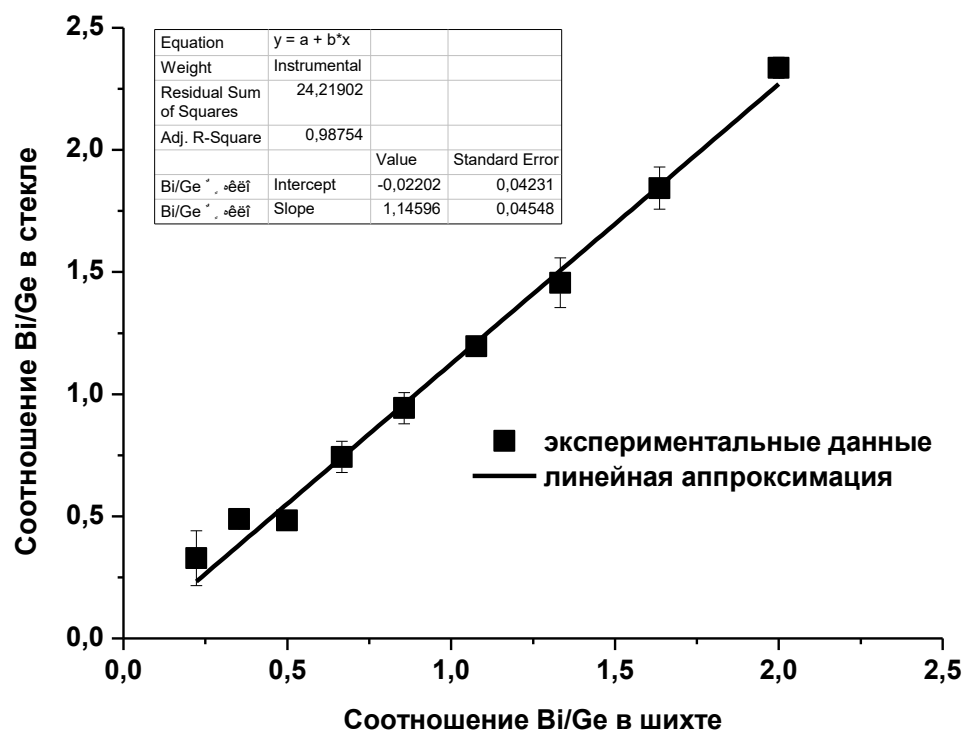


Рис.3.14. Соотношение Bi/Ge в исходной шихте и стекле.

Таблица 3.3. Плотность и показатель преломления стекол.

Состав стекла $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$	Плотность, $\text{г/см}^3 \pm 0,02$	Показатель преломления $n_d$
10-90	4.42	$1.761 \pm 0.013$
15-85	4.78	$1.80 \pm 0.04$
20-80	4.92	$1.86 \pm 0.06$
25-75	4.98	$2.06 \pm 0.06$
30-70	5.29	$2.08 \pm 0.02$
35-65	5.74	$2.10 \pm 0.04$
40-60	6.55	$2.12 \pm 0.02$
45-55	6.56	$2.14 \pm 0.04$
50-50	7.04	$2.14 \pm 0.04$

Как видно из таблицы, плотность и показатель преломления закономерно возрастают с увеличением содержания оксида висмута в составе стекла. Результаты измерений коррелируют с данными [25-27], небольшое снижение

значений плотности и показателя преломления можно объяснить вхождением оксида алюминия в стекла.

На рис.3.15. представлены спектры поглощения всех стекол. В области 500 нм наблюдается широкое плечо поглощения, интенсивность которого возрастает с увеличением количества оксида висмута в стекле. Поглощение в данной области связывают с наличием в стекле висмутовых активных центров [34].

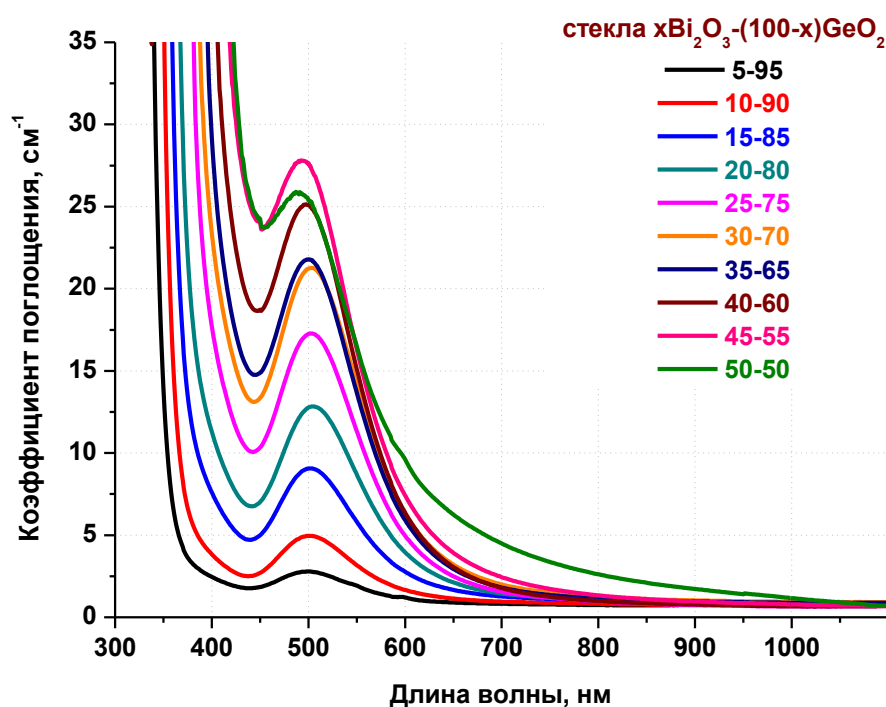


Рис.3.15. Спектры поглощения стекол составов 5-50 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Также с увеличением содержания оксида висмута происходит смещение края поглощения в длинноволновую область от 340 нм (состав 5-95) до 425 нм (состав 50-50). Такое смещение связано с тем, что оптическая ширина запрещенной зоны оксида висмута (III) меньше, чем оксида германия (5,63 эВ) [68], и составляет от 2,5 до 3,2 эВ для разных полиморфных модификаций [71, 72].

Для определения ширины оптической энергетической щели (запрещенной зоны) применяли описанные в Главе 2 оценочный метод и метод Тауца (рис.3.16). Сравнение результатов, полученных обоими методами, приведено в таблице 3.4.

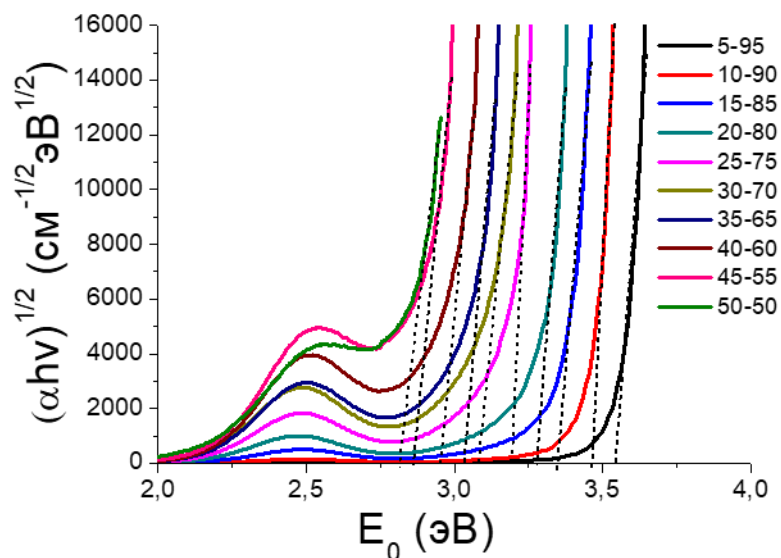


Рис.3.16. Спектры поглощения стекол, построенные в координатах Тауца.

Таблица 3.4. Энергетическая щель стекол.

Состав стекла $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ , мол. %	Край пропускания, нм, $\pm 1$	Энергетическая щель, $E_g$ , эВ, $\pm 0,05$	
		Оценочный метод	Метод Тауца
5-95	343	3,62	3,54
10-90	353	3,51	3,47
15-85	363	3,42	3,35
20-80	371	3,34	3,28
25-75	386	3,21	3,20
30-70	395	3,14	3,08
35-65	403	3,08	3,04
40-60	415	2,99	2,95
45-55	433	2,86	2,86
50-50	435	2,85	2,82

На рис.3.17 приведен график зависимости величины энергетической щели от содержания висмута в составе стекла, который хорошо аппроксимируется линейной функцией.

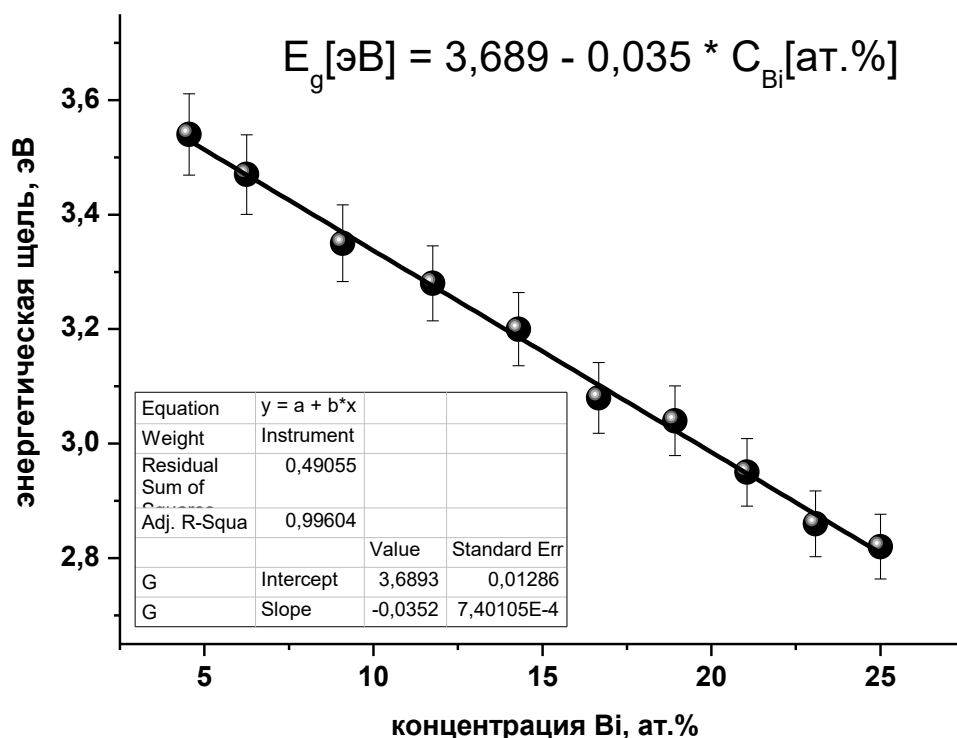
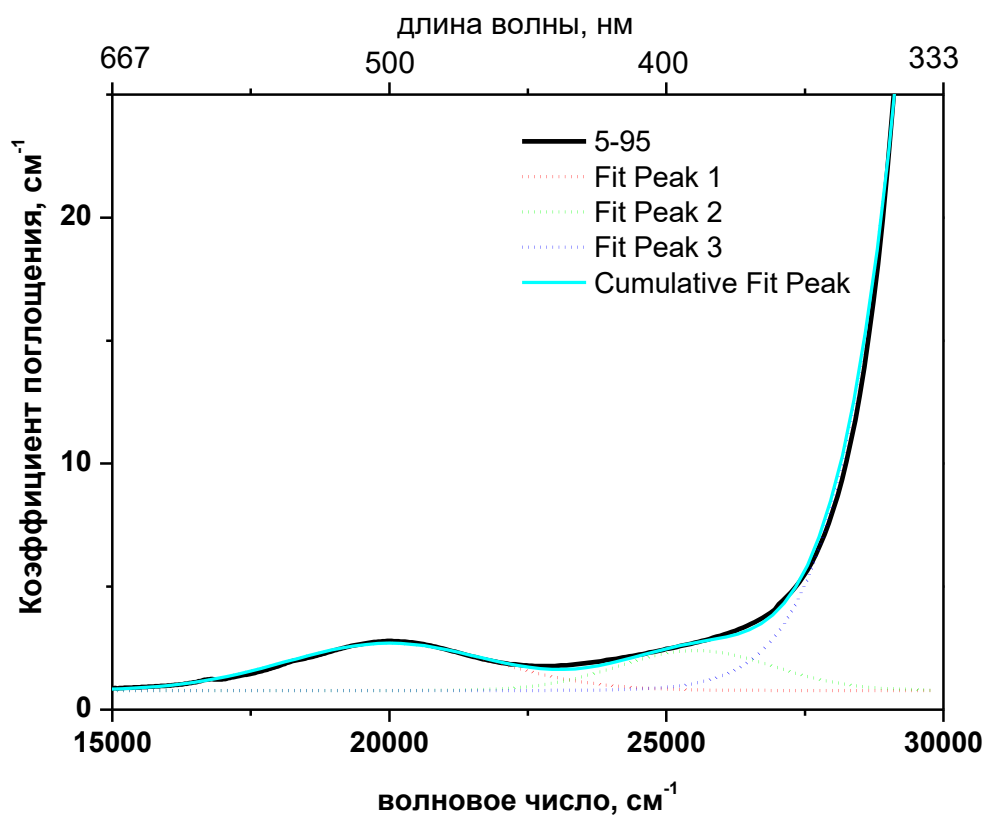
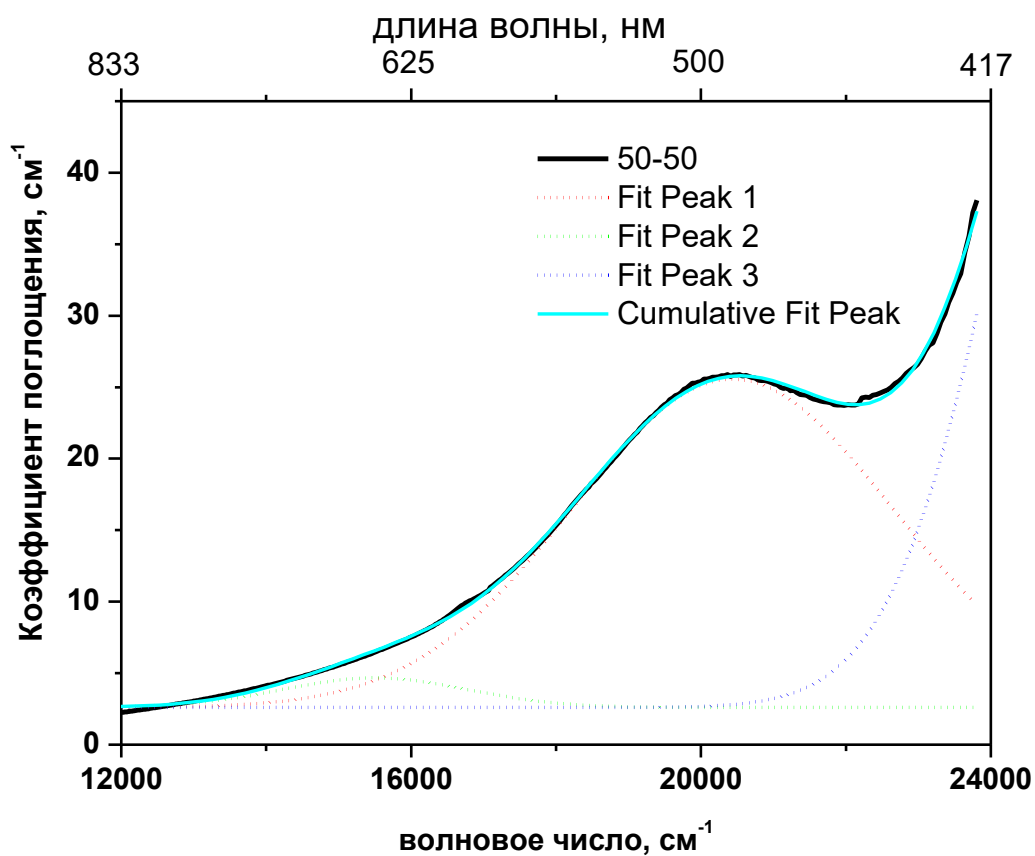


Рис.3.17. Зависимость величины энергетической щели от концентрации висмута.

Для оценки изменения коэффициента поглощения в области 500 нм от содержания оксида висмута спектры поглощения стекол разложили с помощью функции Гаусса. На рис.3.18 приведен пример разложения на гауссианы для составов 5-95 и 50-50. Разложение спектров всех составов приведено в Приложении 2 (рис.П2.1-П2.10). Начиная с состава 15-85 (рисунок П2.3), в области ~650 нм появляется еще один небольшой пик, интенсивность которого возрастает по мере увеличения содержания оксида висмута.



а



б

Рис.3.18. Разложение спектров поглощения на гауссианы: а – состав 5-95, б – состав 50-50.

На рис.3.19 представлена зависимость коэффициента поглощения в области 500 нм и 650 нм от содержания оксида висмута. Как видно, в обоих случаях происходит увеличение коэффициента поглощения. Для области 500 нм зависимость хорошо описывается линейной функцией, для 650 нм – экспоненциальной.

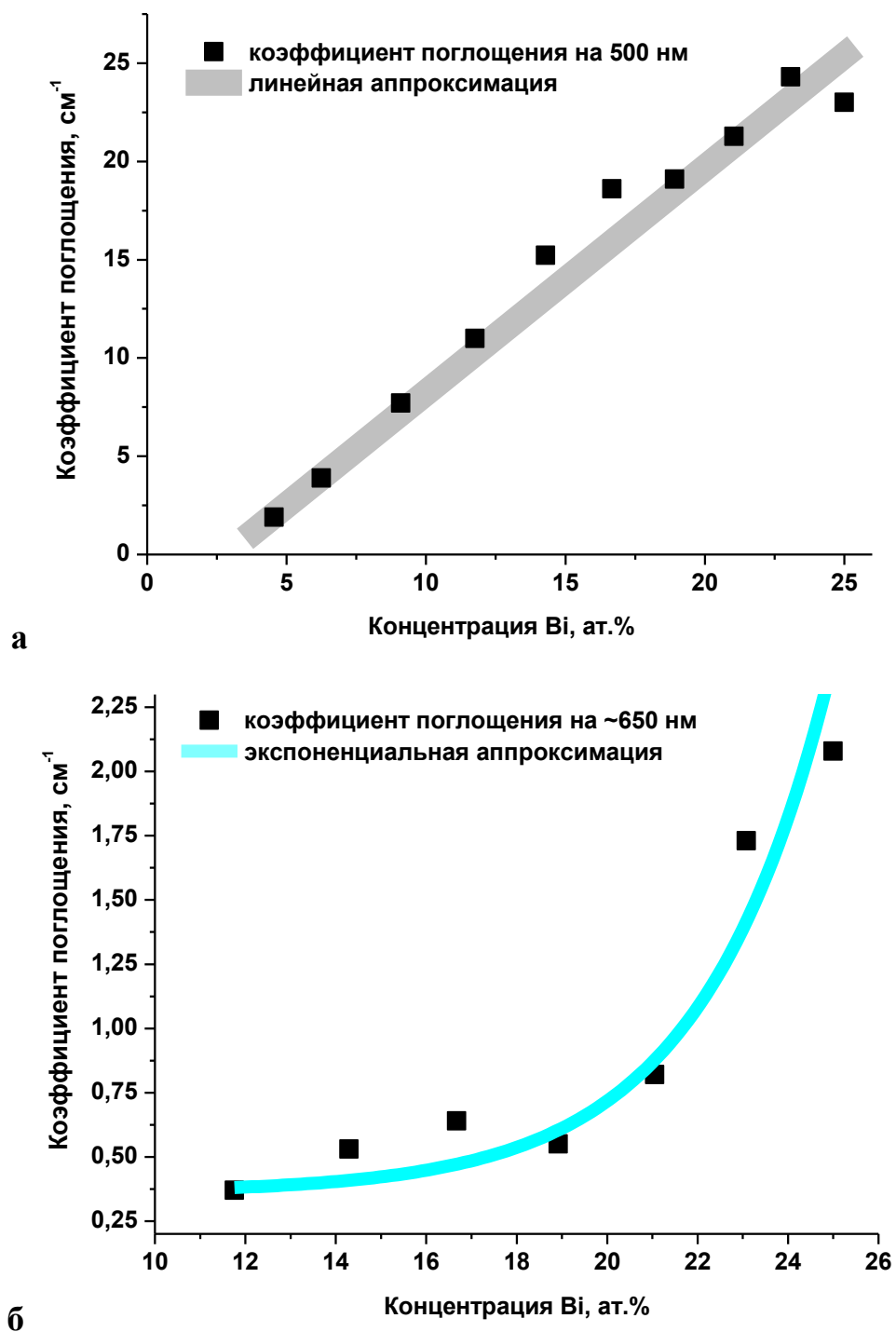


Рис.3.19. Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 500 нм (а) и 650 нм (б) от содержания висмута.



Наличие дополнительного пика в области 640-660 нм показано также в [73] для барий-галлий-германатного стекла, легированного 3 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Однако, авторы [73] связывают данный пик поглощения с дефектами матрицы стекла, поскольку не наблюдали роста поглощения с увеличением концентрации висмута. В наших образцах слабый пик в этой области появляется для образца, содержащего 15 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и резко возрастает в области концентраций 40-45 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Согласно [73], можно предположить, что в данных составах происходит существенное возрастание дефектов стекла, поскольку количество стеклообразователя  $\text{GeO}_2$  в них является практически предельным для получения стекла.

Стекла, содержащие ВАЦ, обладают широкополосной люминесценцией в диапазоне 1100-1500 нм [34]. На рис.3.20 представлен спектр люминесценции стекла 5-95. Как видно, область люминесценции соответствует данным [34], что дополнительно подтверждает присутствие тех же самых ВАЦ в стеклах, полученных в диссертационной работе. В синтезированных стеклах с большим количеством оксида висмута люминесценция практически отсутствует вследствие концентрационного тушения.

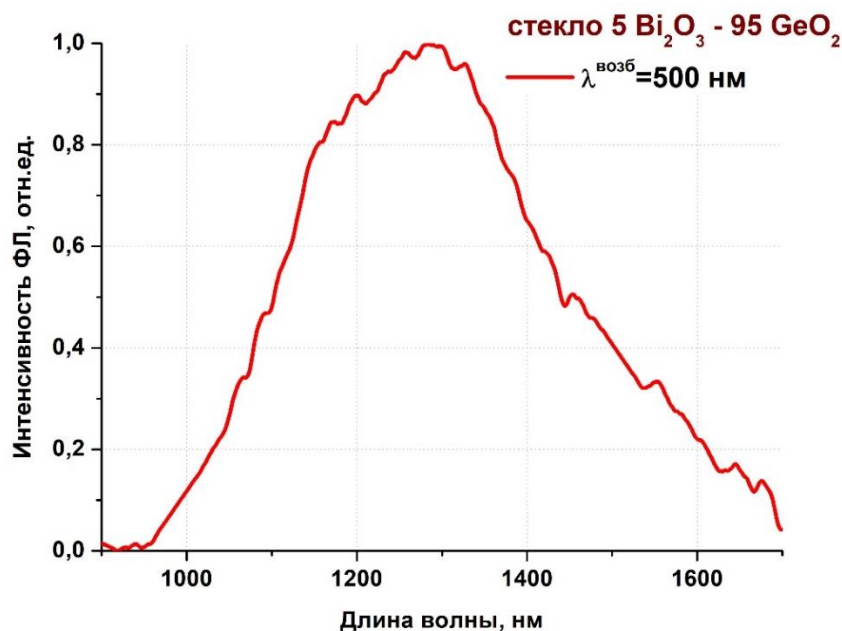
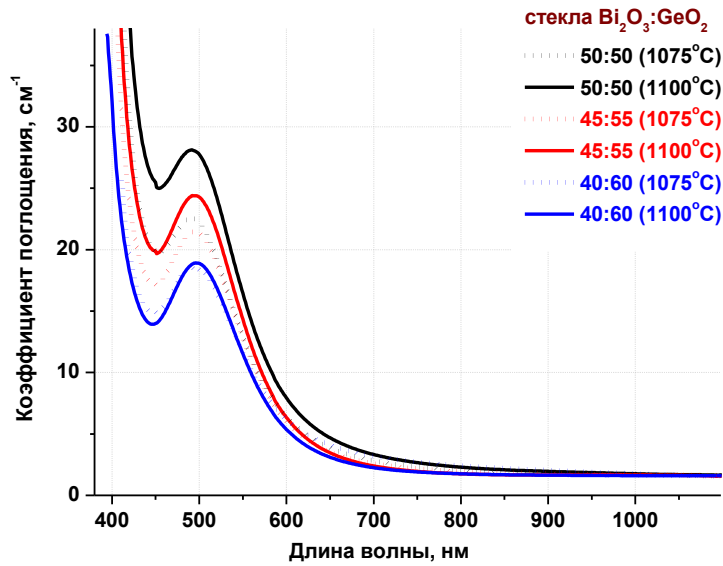


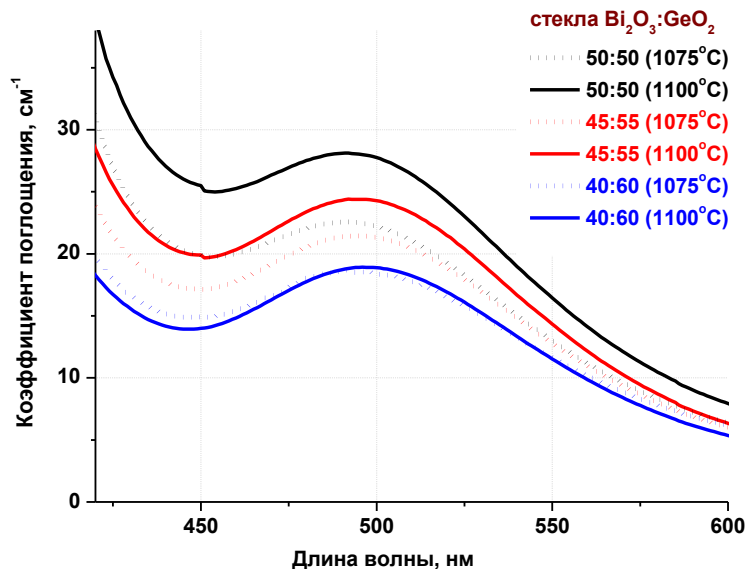
Рис.3.20. Спектр люминесценции стекла 5-95.

Как было показано в Главе 1, структура ВАЦ до настоящего времени

является предметом научных дискуссий, но большинство авторов сходятся во мнении, что ВАЦ имеют сложное строение, включающее в себя не только отдельные ионы висмута, но и различные сочетания ионов висмута в разных степенях окисления с дефектами сетки стекла. Также известно, что количество ВАЦ сильно зависит от условий синтеза стекла: температуры и продолжительности синтеза, парциального давления кислорода [74]. Результаты, полученные в диссертационной работе, подтверждают это.



**а**



**б**

Рис.3.21. Спектры поглощения (а) и укрупненный фрагмент спектров (б) стекол 40-60, 45-55 и 50-50, синтезированных при разных температурах.

Так, на рис.3.21 представлены спектры поглощения стекол составов 40-60, 45-55 и 50-50, синтезированных при температурах 1075°C и 1100°C<sup>1</sup>. Как видно, при увеличении температуры синтеза, поглощение в области 500 нм возрастает, причем степень роста зависит от исходного содержания оксида висмута в составе стекла – для матрицы 50-50 влияние температуры на поглощение гораздо существеннее, чем для матрицы 40-60. Это связано с тем, что при более высоких температурах происходит восстановление  $\text{Bi}^{3+}$  до  $\text{Bi}^{2+}$  и более низких валентных форм [69] по следующим реакциям:

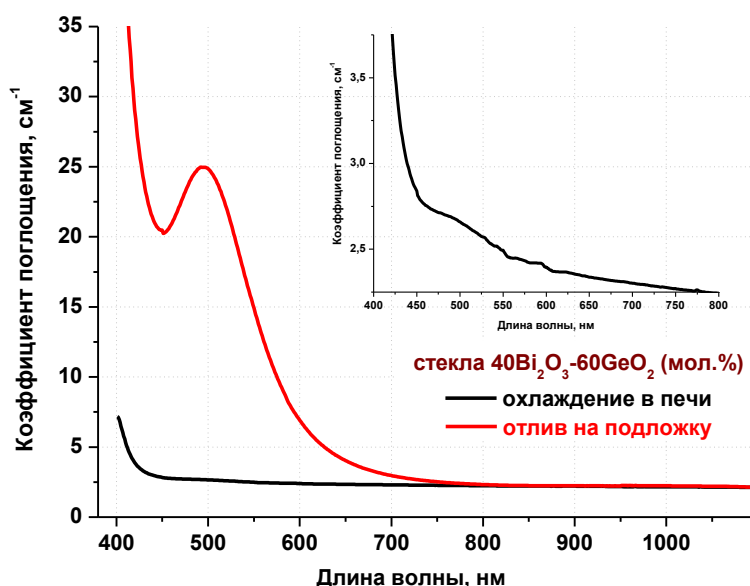


Рис.3.22. Спектры поглощения стекол состава 40-60, полученных с разной скоростью охлаждения, на вставке – увеличенный фрагмент спектра стекла, полученного естественным охлаждением в печи.

Также было выявлено, что на образование ВАЦ влияет и скорость охлаждения расплава. На рис.3.22. представлены спектры поглощения стекол состава 40-60, полученных разными способами: отливом расплава на охлажденную подложку и естественным охлаждением в тигле со скоростью ~8-

<sup>1</sup> Stepanova I. V., Khomyakov A. V.  $\text{Yb}^{3+}$ -doped glasses and glass-ceramics based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{GeO}_2$  in different proportions // IEEE Proceedings of 2016 International Conference Laser Optics. St.Peterburg. June 27 – July 1. 2016. R9-p16

13°С/мин. Стекло, полученное относительно медленным охлаждением расплава в тигле, обладает сравнительно небольшим поглощением в области 500 нм (коэффициент поглощения не превышает 0,5 см<sup>-1</sup>). Вероятно, замедление процесса охлаждения дает время для протекания реакций (3.1) и (3.2) в обратном направлении, что приводит к разрушению ВАЦ, образовавшихся в процессе плавления. Аналогичный результат наблюдали в работе [69].

Для проверки корректности полученных данных была построена сравнительная зависимость коэффициента поглощения наших стекол и данных, приведенных в [74] (рис.3.23). Данные хорошо описываются логарифмической зависимостью. Можно предположить, что при малых концентрациях оксида висмута практически весь висмут находится в виде активных центров, а с ростом содержания висмута лишь небольшая часть его переходит в ВАЦ, остальная же часть образует сетку стекла.

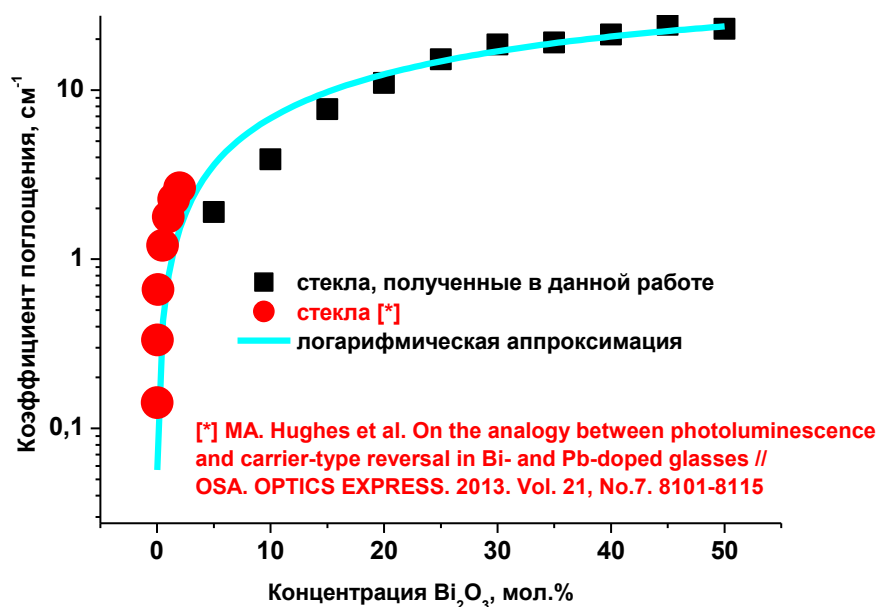


Рис.3.23. Зависимость коэффициента поглощения в области 500 нм от содержания Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле.

Принимая в качестве допущения, что при малых концентрациях весь висмут находится в составе активных центров, была проведена оценка доли висмута, входящего в ВАЦ, для больших концентраций оксида висмута в стекле. Данные для малых концентраций (от 0,01 до 2 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были взяты из [74]. Сначала было рассчитано количество частиц висмута в 1 см<sup>3</sup> (рис.3.24),

которое закономерно линейно возрастает с увеличением содержания оксида висмута. Затем, принимая во внимание данные о возможной структуре висмутовых центров [34], было рассчитано количество висмута, связанного в димеры  $2\text{Bi}$  (рис.3.25). На рисунке наблюдается линейная зависимость, как для наших данных, так и для данных [74], однако угол наклона линий разный. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением концентрации оксида висмута доля висмута, участвующего в ВАЦ, снижается.

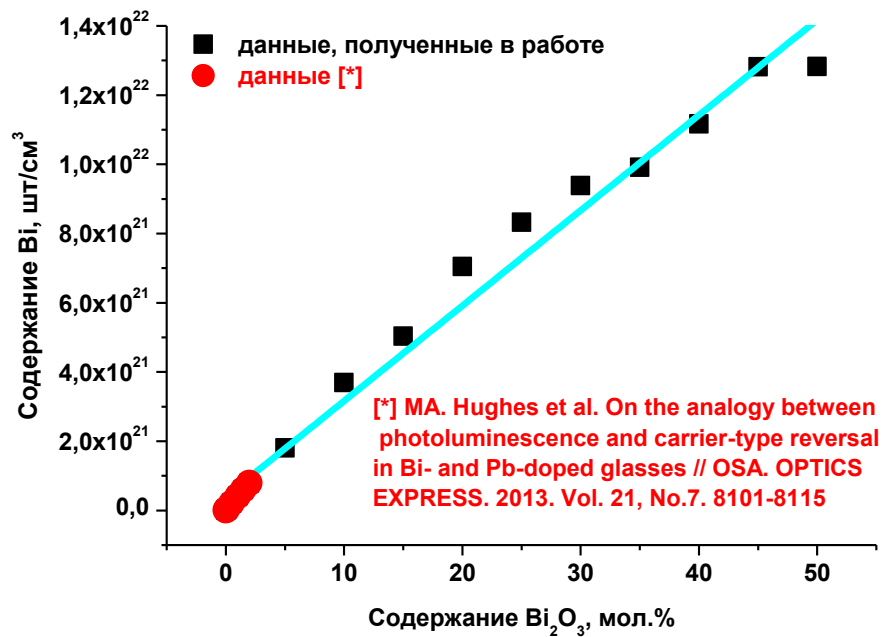


Рис.3.24. Соотношение между содержанием оксида висмута и частиц  $\text{Bi}$  в стеклах.

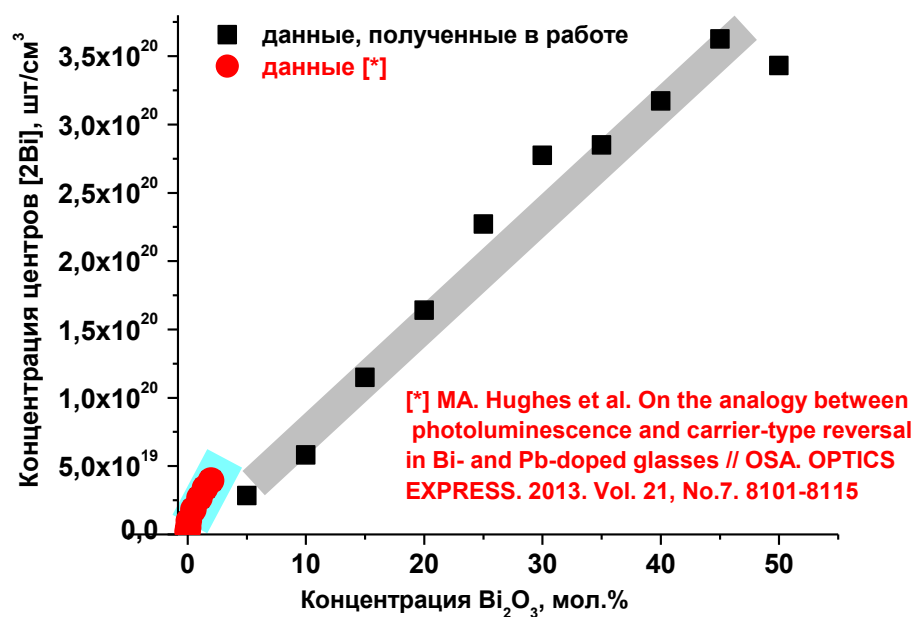


Рис.3.25. Концентрация димеров  $[2\text{Bi}]$  в зависимости от концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Наконец, была рассчитана доля висмута, участвующего в образовании ВАЦ (рис.3.26). За 100% была оценочно взята концентрация  $[2\text{Bi}]$ , соответствующая 0,01 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Как видно из рисунка, доля висмута резко снижается при переходе к концентрациям свыше 0,01 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и становится практически неизменной (около 5%) при достижении концентрации 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Таким образом, во всем диапазоне исследованных в данной работе концентраций (5-50 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) лишь ~5 отн.% висмута участвует в формировании ВАЦ.

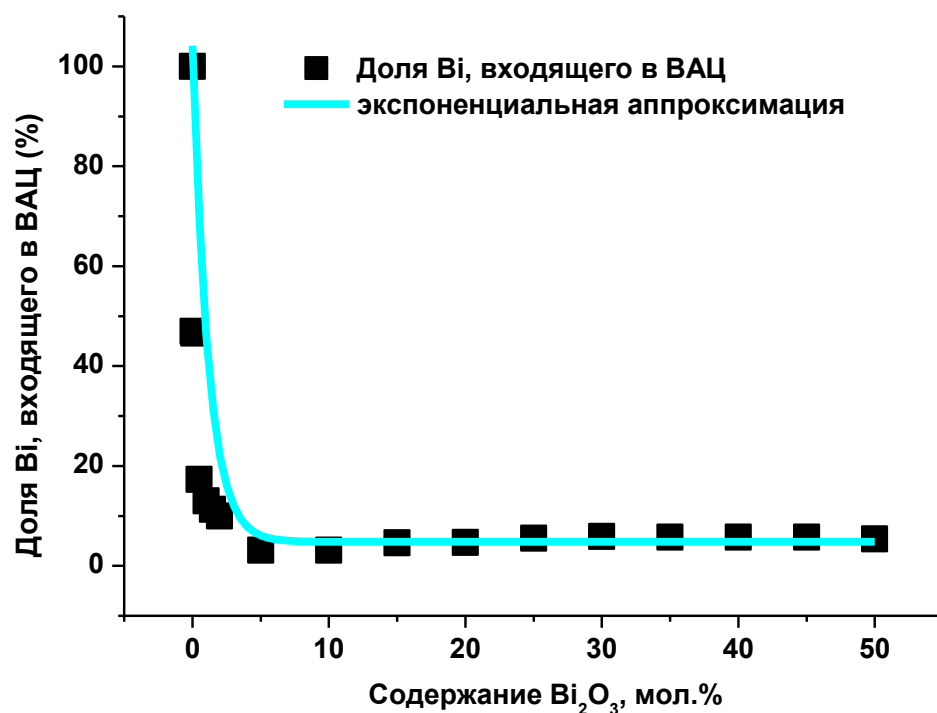


Рис.3.26. Доля висмута, участвующего в ВАЦ, в зависимости от концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Для стекол составов 40-60, 45-55 и 50-50 были измерены емкость и проводимость стекол и рассчитаны удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Температурные зависимости этих характеристик представлены на рис.3.27-3.29.

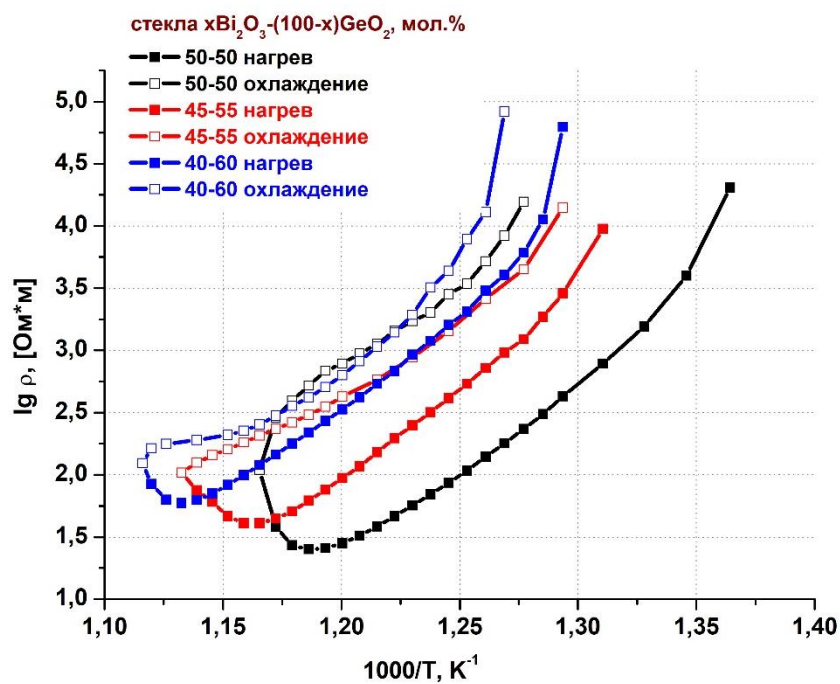


Рис.3.27. Зависимость удельного сопротивления от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50.

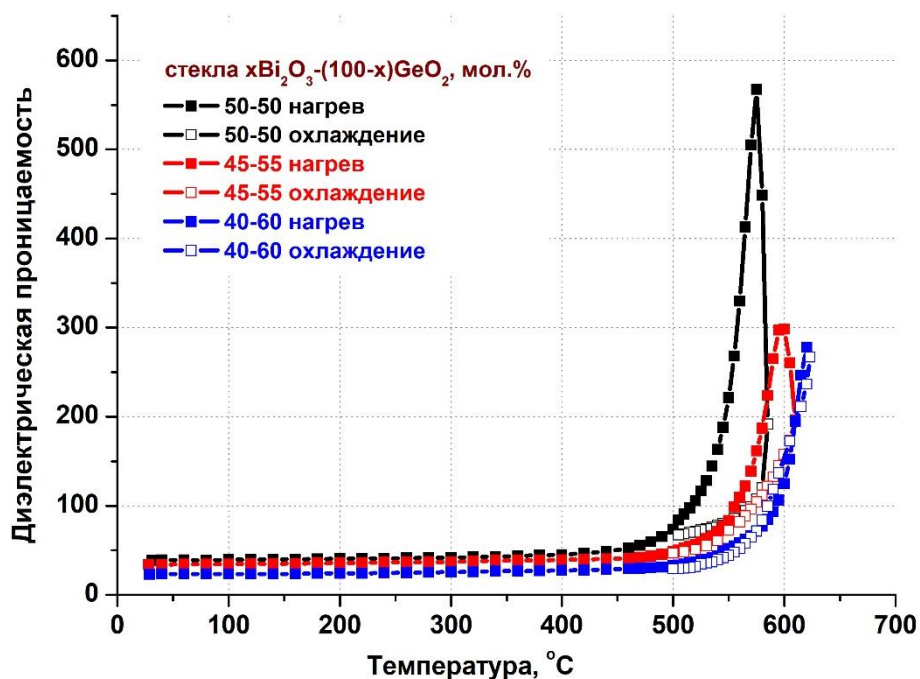


Рис.3.28. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50 при частоте 1 МГц.

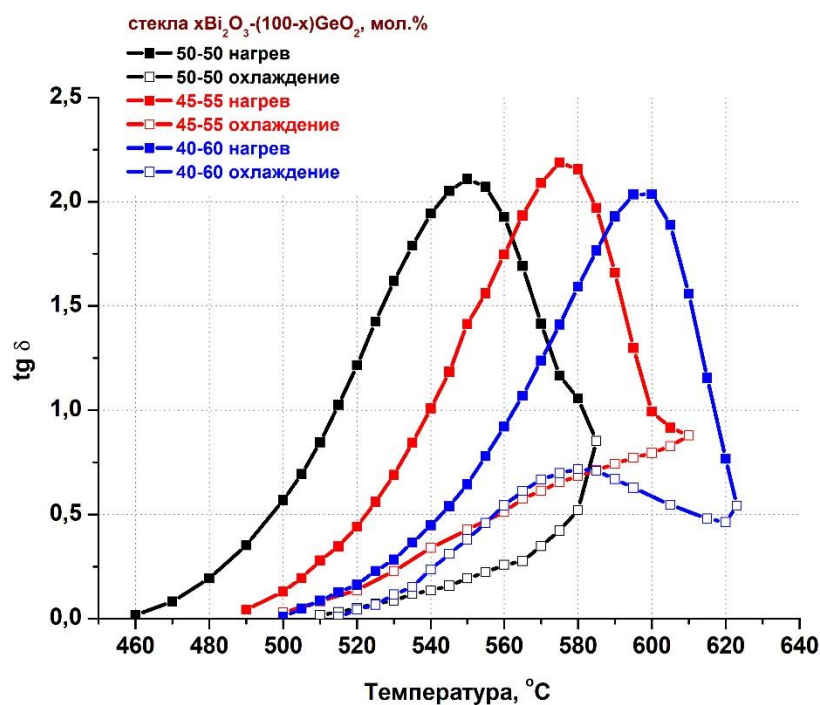


Рис.3.29. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50 при частоте 1 МГц.

Для всех исследованных составов наблюдается характерный ход всех диэлектрических характеристик – плавное снижение электрического сопротивления и возрастание диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь с увеличением температуры, а затем резкий спад всех характеристик при достижении температуры максимальной кристаллизации. Известно, что в висмутгерманатных стеклах носителями заряда являются ионы кислорода [31]. Вероятно, в стеклах с большим количеством висмута содержится и большее количество ионов кислорода, не связанных в жесткие тетраэдры  $[\text{GeO}_4]$ , что приводит к снижению сопротивления.

Кривые охлаждения для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь отличаются по своей форме от кривых нагревания, что показывает изменение структуры исследуемого стекла (образование кристаллической фазы). Для температурных зависимостей сопротивления наклон кривой при нагревании и охлаждении практически совпадает, что говорит о сохранении типа проводимости после кристаллизации стекла.

Как показано на рис.3.27 при увеличении концентрации оксида висмута происходит снижение значений сопротивления во всем интервале исследуемых



температур. Аналогичный эффект наблюдали в стеклах  $20\text{BaO-xBi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{V}_2\text{O}_3$  в интервале концентраций  $> 30$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [75]. Снижение сопротивления при увеличении концентрации оксида висмута также хорошо коррелирует с данными об уменьшении ширины запрещенной зоны (табл.3.3). Нами отмечено, что изменения сопротивления, вызванные кристаллизацией стекла, в составах с большим содержанием оксида висмута происходят при меньших температурах. Снижение температуры кристаллизации при росте концентрации оксида висмута подтверждается кривыми диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Для кривых диэлектрических потерь разных матриц также прослеживается разница в поведении составов при охлаждении – вид кривой состава 40:60 показывает значительное содержание остаточной стеклофазы после кристаллизации стекла.

### 3.3. Стеклокристаллические материалы в системе Bi-Ge-O

Полученные в разделе 3.2. стекла были подвергнуты термической обработке при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. На рис.3.30-3.33 представлены рентгенограммы образцов после термообработки.

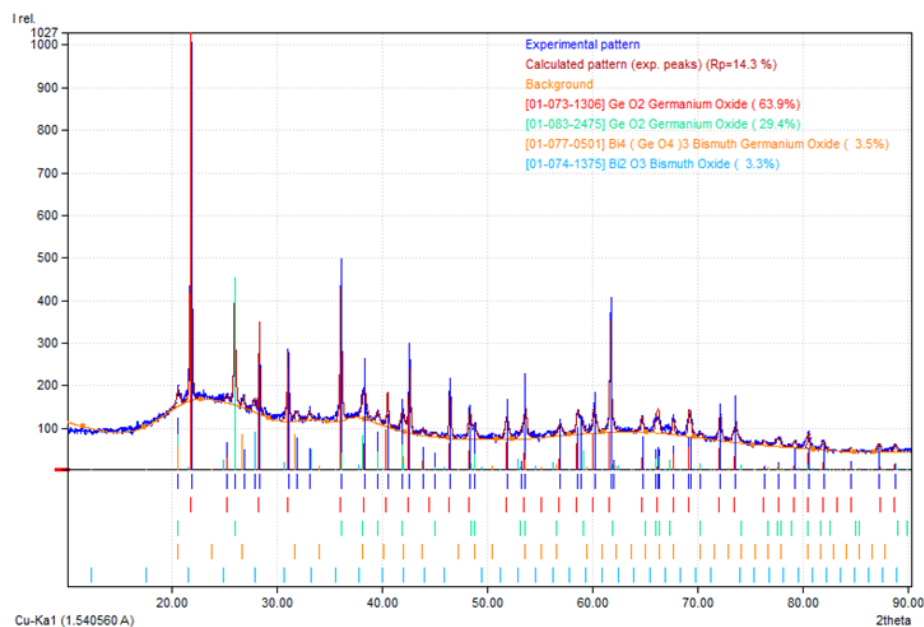


Рис.3.30. РФА образца стекла 5-95 после термообработки при  $T=600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

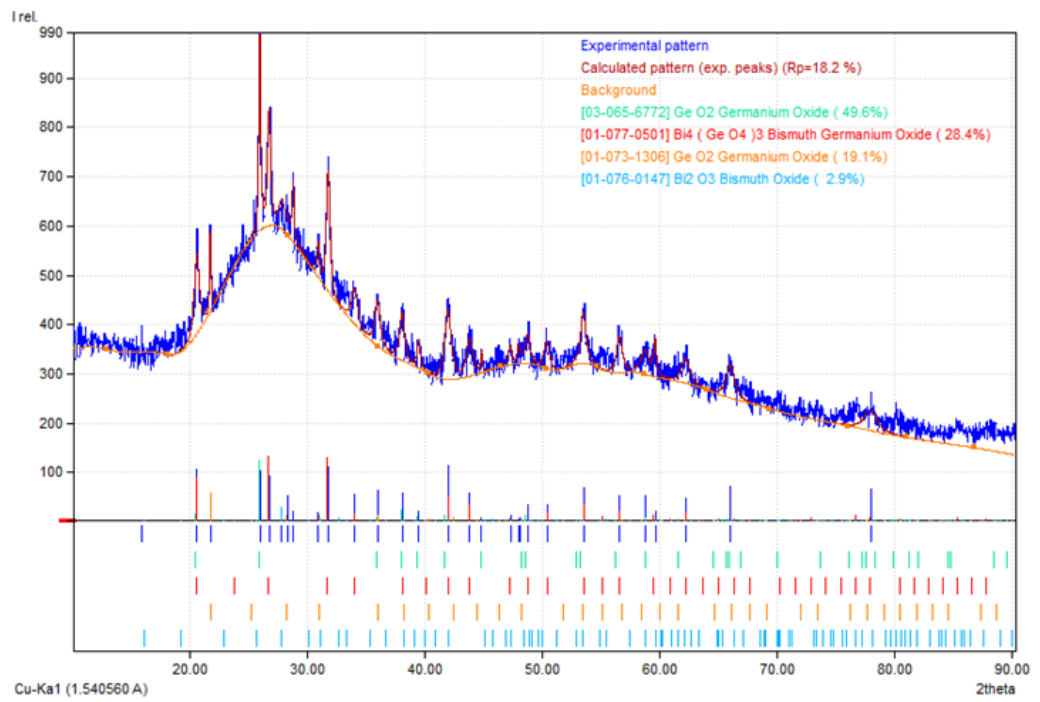


Рис.3.31. РФА образца стекла 10-90 после термообработки при  $T=600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч.

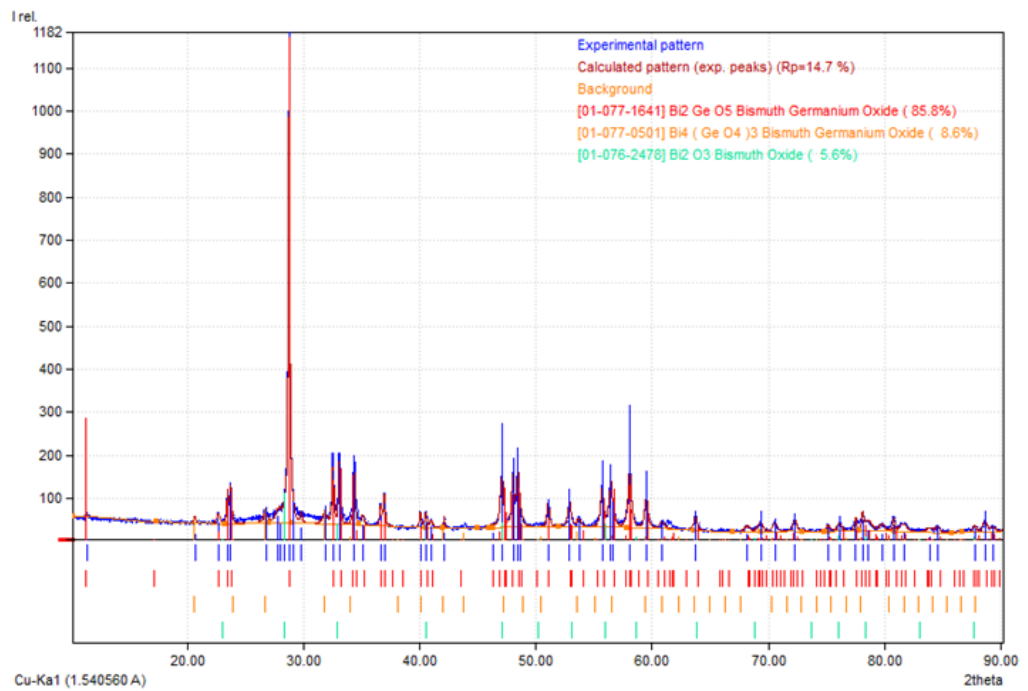


Рис.3.32. РФА образца стекла 45-55 после термообработки при  $T=600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч.

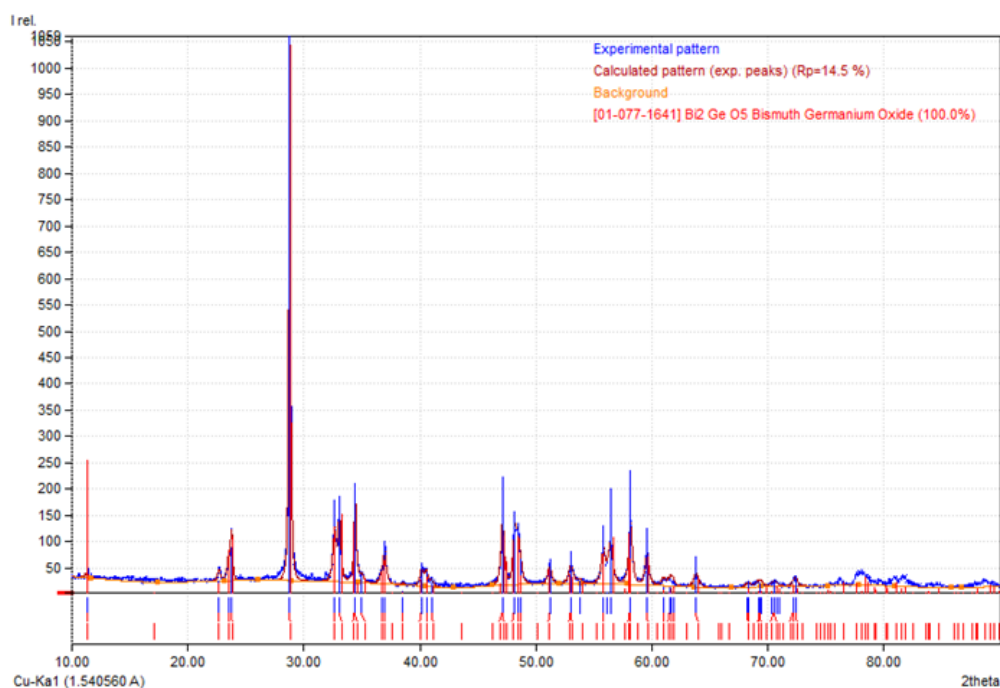


Рис.3.33. РФА образца стекла 50-50 после термообработки при  $T=600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч.

Перечень образовавшихся кристаллических фаз представлен в таблице 3.5. Как видно, при небольших концентрациях оксида висмута в образцах преобладают кристаллические фазы диоксида германия, при больших концентрациях – висмутгерманатные фазы.

Образцы с содержанием оксида висмута от 15 до 40 мол.% при данных условиях термообработки остались рентгеноаморфными. Поскольку среди этих составов присутствует интересующая нас матрица 40-60, то термическую обработку стекла 40-60 провели при более высокой температуре  $620^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Для сравнения при этой же температуре провели термообработку стекол 45-55 и 50-50. Результаты приведены на рис.3.34. Как видно, при температуре  $620^{\circ}\text{C}$  в стекле 40-60 формируются фазы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5^2$ , аналогичный эффект наблюдали в [44] при температуре  $460^{\circ}\text{C}$ , при этом при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в стекле 40-60 по данным [44] образовалась только фаза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

<sup>2</sup> Stepanova I. V., Petrova O. B., Kolobkova E. M., Khomyakov A. V., Lipatiev A. S., Sigaev V. N., Avetissov I. Ch. Optical properties transformations under heat and laser treatment of glasses in the Bi-Ge-O system // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2017. V. 123. № 10. P. 614–618.

Таблица 3.5. Кристаллические фазы, образовавшиеся в стеклах после термической обработки при  $T=600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч

Состав стекла $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ , мол.%	Образовавшиеся кристаллические фазы	Содержание, %
5-95	$\alpha\text{-GeO}_2$	63,9
	$\beta\text{-GeO}_2$	29,4
	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	3,5
	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3,3
10-90	$\alpha\text{-GeO}_2$	19,1
	$\beta\text{-GeO}_2$	49,6
	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	28,4
	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	2,9
45-55	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	85,8
	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	8,6
	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	5,6
50-50	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	100

В стеклах 45-55 и 50-50 после термической обработки при  $T=620^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч удалось получить единственную кристаллическую фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (рис.3.34). Таким образом, данный режим обеспечивает получение нового объемного стеклокристаллического материала с сегнетоэлектрической фазой, который перспективен для использования в приборах электроники.

Повышение температуры термообработки стекол до  $730^{\circ}\text{C}$  приводит к изменению набора формирующихся фаз (рис.3.35). Так, в стекле 40-60 образуется единственная фаза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , что коррелирует с данными [44]; в стекле 45-55 – смесь фаз  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; в стекле 50-50 – смесь фаз  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-GeO}_2$ . Таким образом, повышение температуры

термообработки дает монофазный кристаллический состав только для матрицы 40-60, ухудшая при этом фазовую чистоту матриц 45-55 и 50-50.

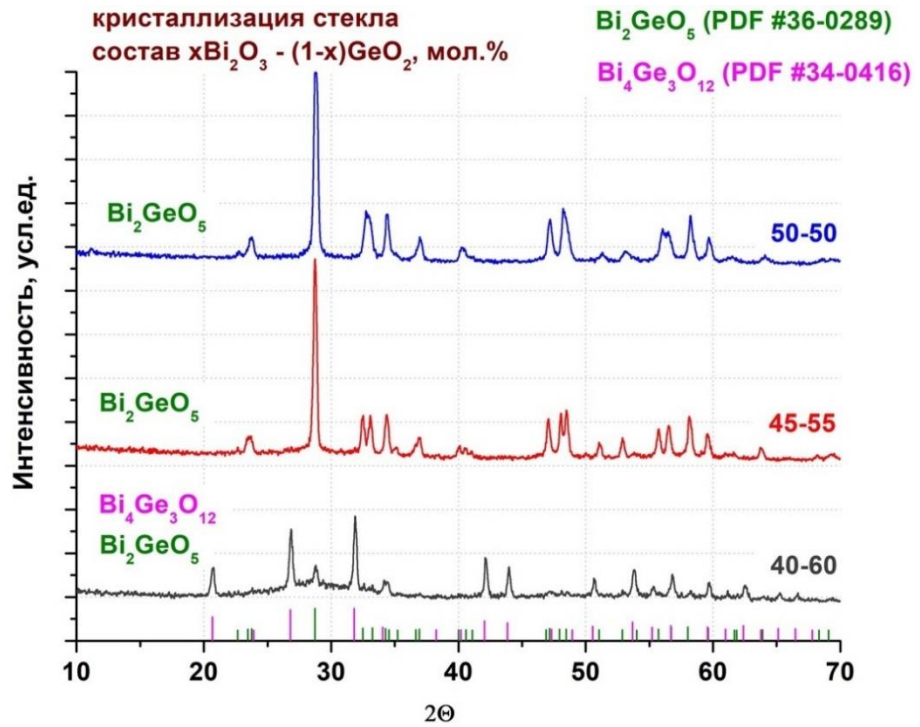


Рис.3.34. РФА образцов состава 40-60, 45-55 и 50-50 после термообработки при  $T=620^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

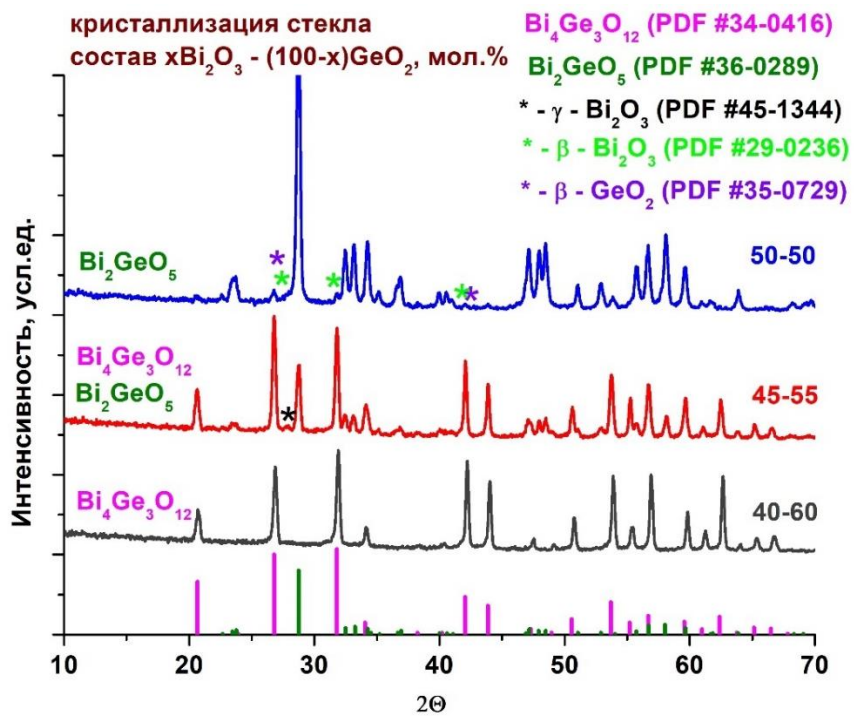


Рис.3.35. РФА образцов состава 40-60, 45-55 и 50-50 после термообработки при  $T=730^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Обобщение результатов кристаллизации фаз в составах 40-60, 45-55 и 50-50 при различных условиях приведено в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Основные кристаллические фазы в матрицах 40-60, 45-55, 50-50.

Состав $x\text{Bi}_2\text{O}_3-$ (100- $x$ ) $\text{GeO}_2$ , мол. %	Основные кристаллические фазы			
	Твердофазный синтез, $T=730^\circ\text{C}$ , $t=12$ ч	Кристаллизация стекла, $T=600^\circ\text{C}$ , $t=2$ ч	Кристаллизация стекла, $T=620^\circ\text{C}$ , $t=2$ ч	Кристаллизация стекла, $T=730^\circ\text{C}$ , $t=2$ ч
40-60	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	аморфная фаза	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
45-55	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
50-50	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-GeO}_2$

Отсутствие в термообработанных стеклах фазы силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , которая должна формироваться в соответствии с построенным сечением системы  $\text{Bi-Ge-O}$  (рис.3.9), можно объяснить кристаллизацией из неравновесного состояния (из стекла), тогда как изотермическое сечение при 1003 К ( $730^\circ\text{C}$ ) описывает равновесное состояние системы.

Для исследования оптических свойств образцы стекол были термообработаны при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Такие условия были выбраны для сохранения оптической прозрачности стекол. Спектры поглощения представлены на рис.3.36.

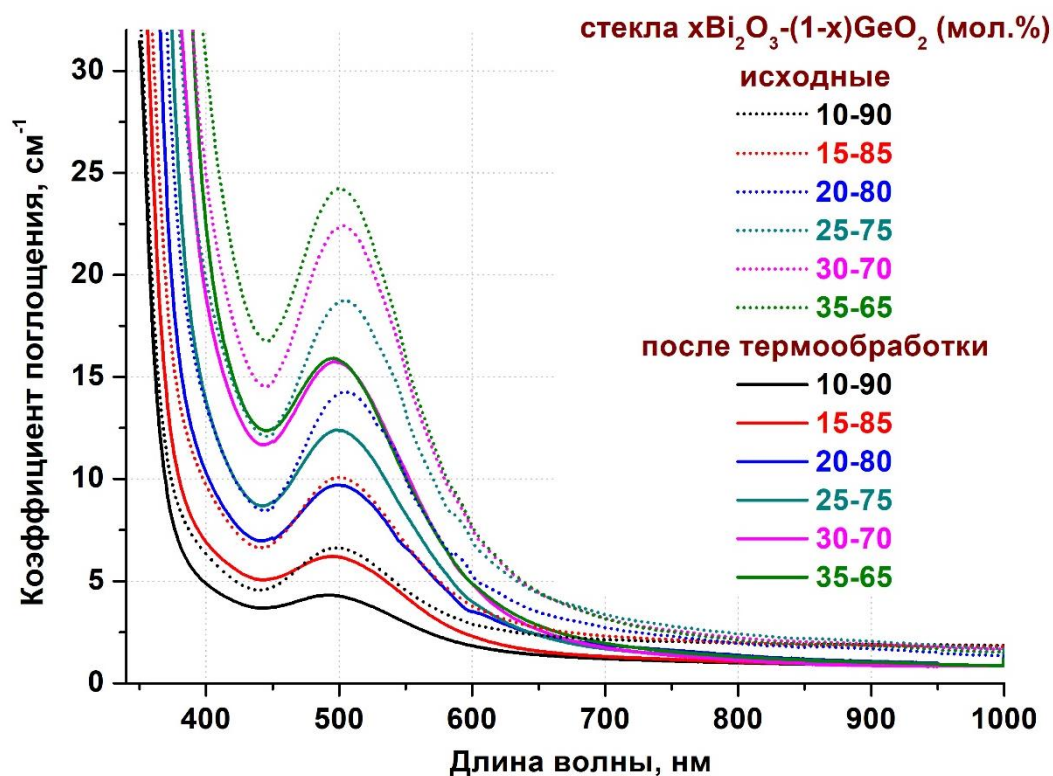


Рис.3.36. Спектры поглощения стекол до и после термообработки при  $T=450^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч.

Термическая обработка стекол на воздухе приводит к снижению поглощения в области  $500\text{ нм}^3$ . Это связано с разрушением висмутовых центров под действием кислорода воздуха. Процесс окисления носит диффузионный характер, что подтверждается спектрами отражения для стеклянных порошков одного состава, но разной степени измельчения, до и после термической обработки на воздухе (рис.3.37). В качестве объекта исследования был выбран состав 45-55. Образец стеклянного порошка разделили на 2 фракции с разным размером частиц: т.н. «мелкая» фракция (25-85 мкм) и «крупная» фракция (0,5-2 мм). Обе фракции подвергли термической обработке на воздухе при температуре  $440^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов.

<sup>3</sup> Stepanova I. V., Petrova O. B., Avetissov I. Ch. The doping and heat-treatment influence on spectral properties of Bi-Ge-O glasses // IEEE Proceedings of 2018 International Conference Laser Optics (ICLO), St. Petersburg, Russia. 4-8 June 2018. P. 399.

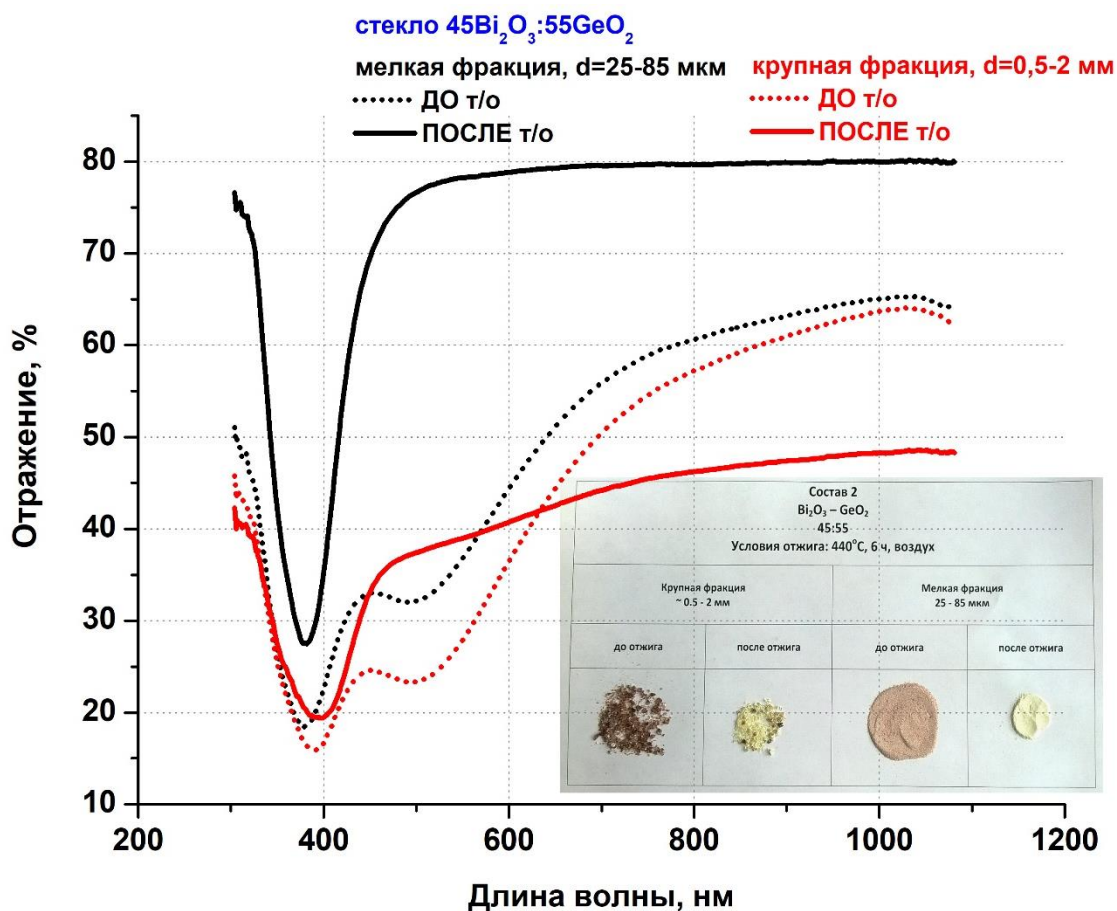


Рис.3.37. Спектры отражения стеклянных порошков 45-55 до и после термической обработки на воздухе при  $T=440$  °С в течение 6 часов.

Как видно, исходные спектры порошков обеих фракций содержат полосу в области 500 нм. После отжига на воздухе, в спектре отражения порошка мелкой фракции полоса на 500 нм полностью исчезает. В спектре порошка крупной фракции интенсивность полосы на 500 нм существенно снижается. Визуальный анализ показывает, что в порошке крупной фракции после отжига на воздухе сохраняются частицы стекла темно-красной окраски.

Диффузионный характер воздействия кислорода воздуха на разрушение ВАЦ и изменение окраски наблюдается также и для относительно крупных образцов стекла. На рис.3.38 приведен образец стекла 45-55 объемом около 1 см<sup>3</sup>, подвергшийся термической обработке при температуре 440 °С в течение длительного времени. Для полного избавления от поглощения в области 500 нм потребовалось 87 часов, т.е. скорость осветления примерно в 15 раз ниже по сравнению с порошком 45-55, термообработанного при той же температуре.



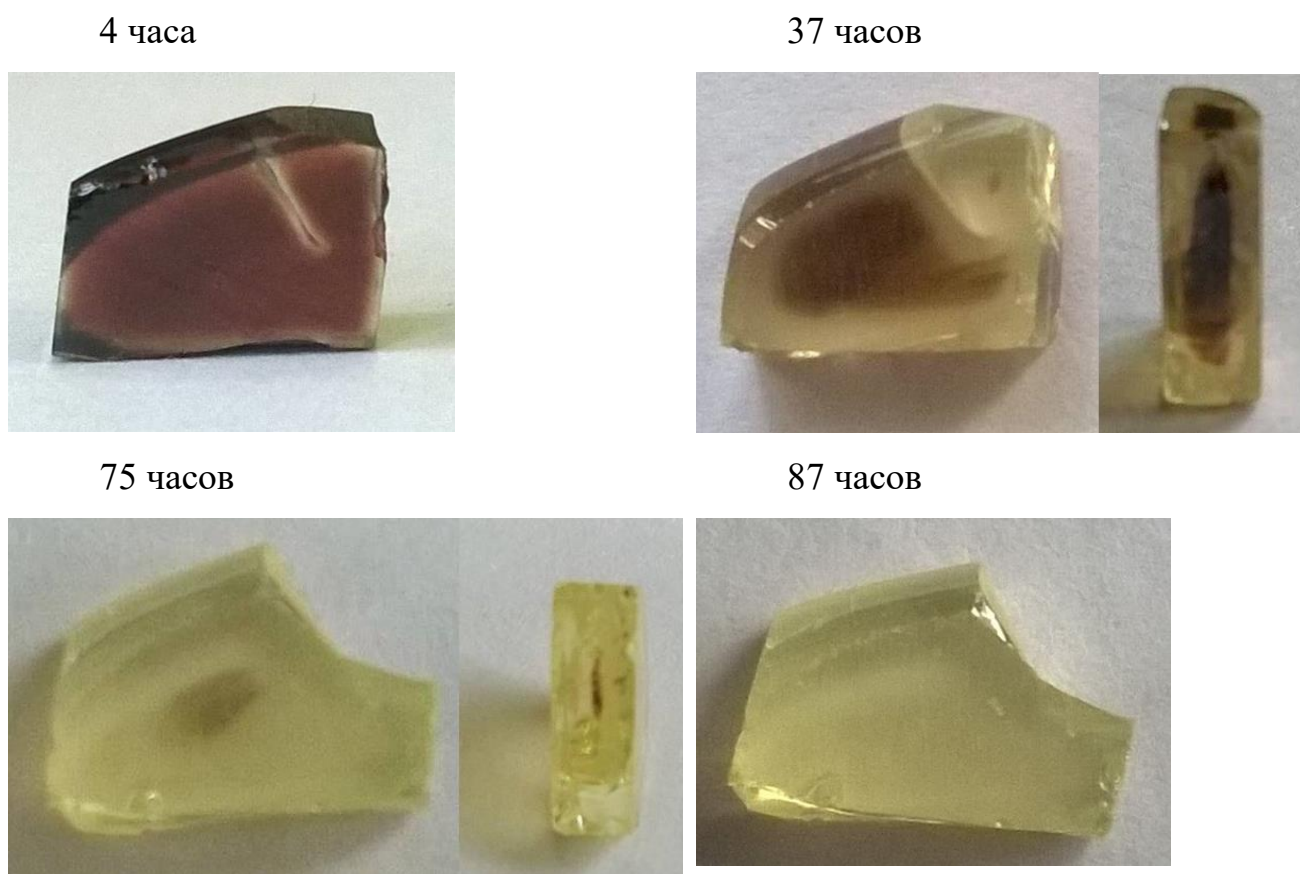


Рис.3.38. Изменение окраски стекла 45-55 при продолжительной термической обработке на воздухе при  $T=440$  °С.

### 3.4. Кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O. Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14)

Методом Чохральского были выращены номинально чистые кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита (рис.3.39), и исследованы их некоторые физические свойства (табл.3.7). Диаметр выращенных кристаллов составлял 8-10 мм. Структура выращенных кристаллов была охарактеризована с помощью РФА (рис.3.40) и КРС (рис.3.41). Спектры КРС выращенных монокристаллов  $\text{BGO}(s)$  показывают наличие в структуре кристалла тетраэдров  $\text{GeO}_4$  (относительно слабые колебания на частоте  $717 \text{ см}^{-1}$  [24]) и полиэдров  $\text{BiO}_n$  (колебания на частотах 238, 273, 325, 458, 540, 621  $\text{см}^{-1}$  [76, 77]).

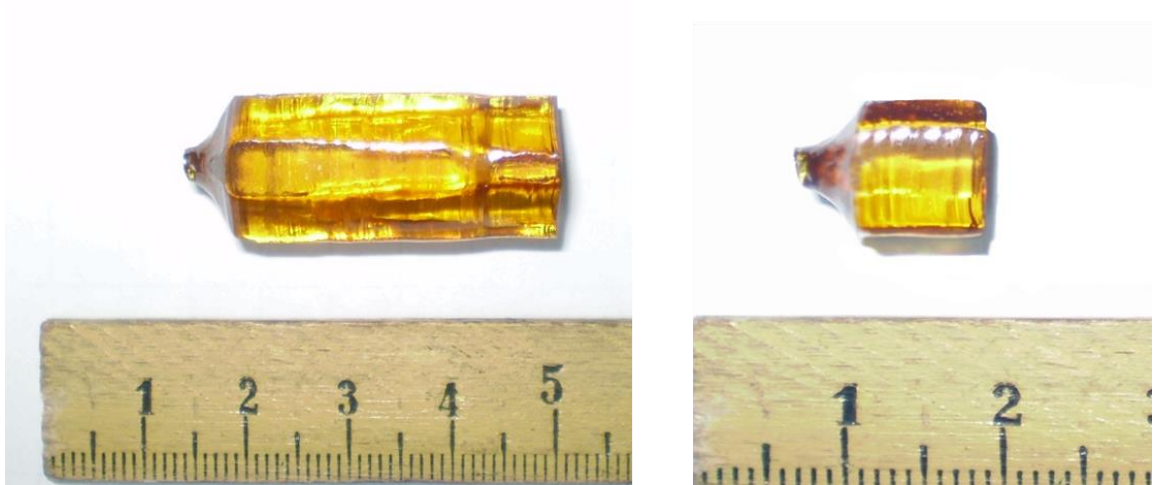


Рис.3.39. Выращенные кристаллы со структурой силленита ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ).

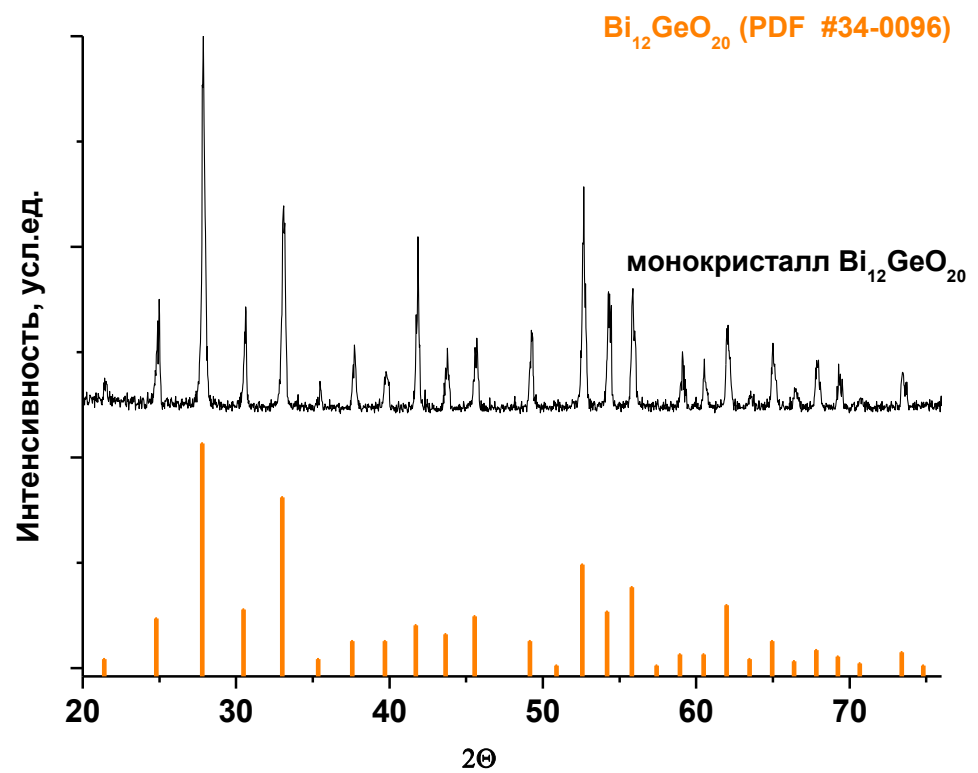


Рис.3.40. Типичная рентгенограмма выращенных монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

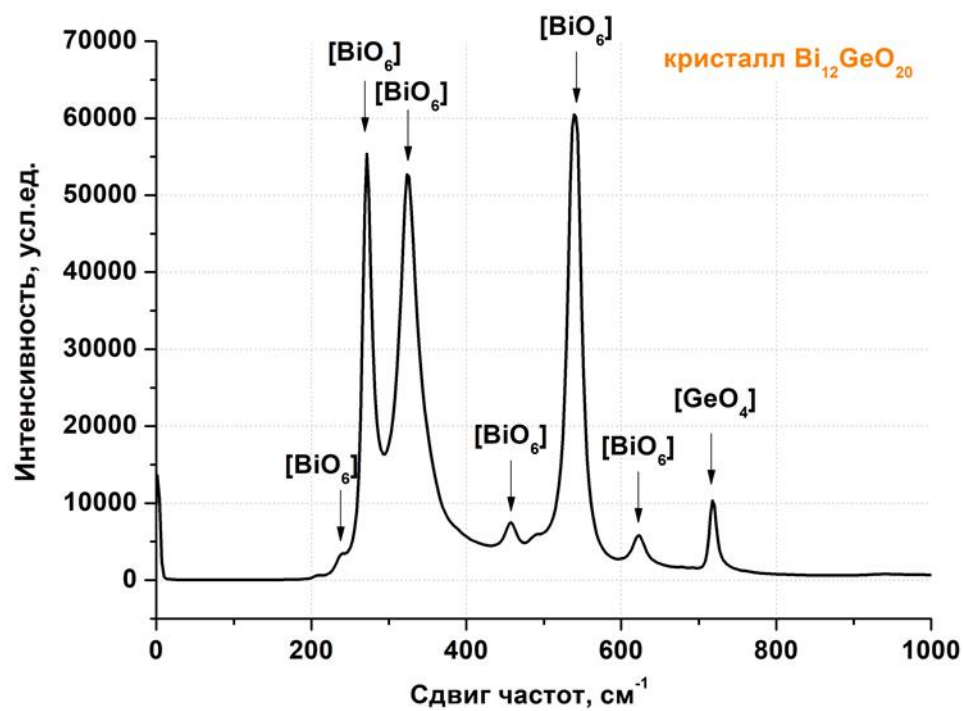


Рис.3.41. Спектры КРС монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Таблица 3.7. Физические характеристики выращенных кристаллов ВГО(s).

Свойство	Значение
Параметр ячейки, Å	10,145
Плотность, г/см <sup>3</sup>	9,21 ± 0,02
Показатель преломления $n_d$	2,31 ± 0,01
Микротвердость, кг/см <sup>2</sup>	430 ± 10
Диэлектрическая проницаемость (при 1 МГц)	38 ± 2

Спектр поглощения монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  представлен на рис.3.42<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Stepanova I. V., Gorashchenko N. G., Subbotin K. A., Smirnov V. A. Determination of the Charge State of Chromium in Cr:Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> Single Crystals by Spectral Luminescence Methods // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 335–338.

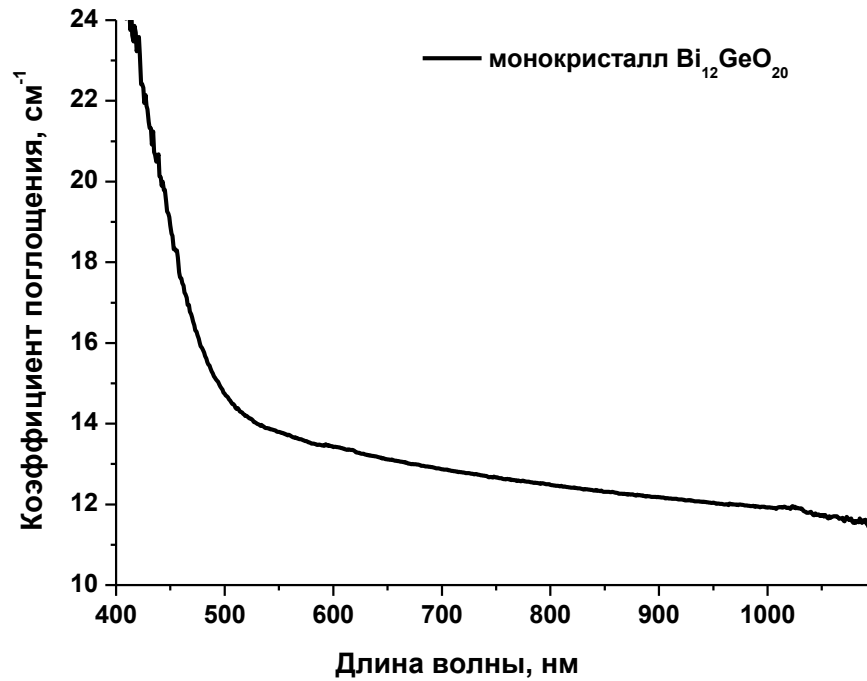


Рис.3.42. Спектр поглощения кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Край поглощения выращенных монокристаллов  $\text{BGO}(s)$  лежит в области 411 нм, ширина энергетической щели, определенная оценочным методом, составляет 3,02 эВ. По данным [57], край фундаментального поглощения германосилленита, рассчитанный с учетом вклада в поглощение экситон-фононного взаимодействия, лежит в области 3,22 эВ. Известно, что смещение края поглощения в длинноволновую область для силленитов связано с усилением разупорядочения в структуре кристалла [57]. Вероятно, вклад в смещение края поглощения в данном случае вносят дефекты кристалла, имеющие уровни энергии вблизи разрешенных зон.

В исследованной области спектра отсутствуют полосы поглощения, связанные с ВАЦ.

### 3.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Метод графической термодинамики позволяет с высокой степенью вероятности предсказать структуру образующихся кристаллических фаз в системе  $\text{Vi-Ge-O}$ . В частности, теоретически предсказано и экспериментально подтверждено формирование фазы силленита при соотношениях компонентов, далеких от стехиометрического состава  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Показано, что область образования фазы  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  смещена относительно квазибинарного разреза  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  в сторону недостатка кислорода.
2. В системе  $\text{Vi-Ge-O}$  возможно получить стекла при содержании  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от 0 до 50 мол.%. Данный интервал включает в себя 3 соединения:  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$ ,  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .
3. Все синтезированные стеклянные образцы обладают поглощением в области 500 нм, которое связано с висмутовыми активными центрами. Количество центров возрастает с увеличением концентрации  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , при этом лишь небольшая часть висмута (до 5 % от общего числа) участвует в формировании висмутовых центров.
4. Количество висмутовых центров в стеклах с одинаковым содержанием оксида висмута можно изменять, используя разные температуры синтеза стекла, разную скорость охлаждения расплава либо последующую термическую обработку стекол. Показано, что процесс разрушения центров при термической обработке на воздухе связан с окислением и носит диффузионный характер.
5. При одинаковом номинальном составе на структуру кристаллической фазы влияет способ синтеза: твердофазный синтез и кристаллизация стекла приводят к формированию разных фаз. Условия синтеза (температура, время) в пределах одного способа также влияют на структуру формирующихся фаз, в частности при контролируемой кристаллизации стекла.

## ГЛАВА 4. Легированные хромом и железом соединения в системе Bi-Ge-O

### 4.1. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O-Cr

Концентрация вводимого в стекло  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляла от 0,01 до 0,1 мол%. сверх стехиометрии. Добавление оксида хрома (III) в количестве 1 мол.% и выше приводило в наших условиях к частичной или полной кристаллизации образца с образованием фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , несмотря на приведенные в [54] данные о возможности получения висмутгерманатных стекол, содержащих до 20 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в работе [54] температура синтеза была выше и составляла  $1250^\circ\text{C}$ . Более ранняя работа [48] показывает, что оксид хрома слабо растворяется в стеклах, его концентрация обычно не превышает 0,8 масс.%.

На рис.4.1 представлены фотографии стекол состава 40-60, 45-55 и 50-50, легированных хромом. В отличие от нелегированных стекол темно-красного цвета, стекла с хромом имеют оттенки от бледно- до темно-зеленого.

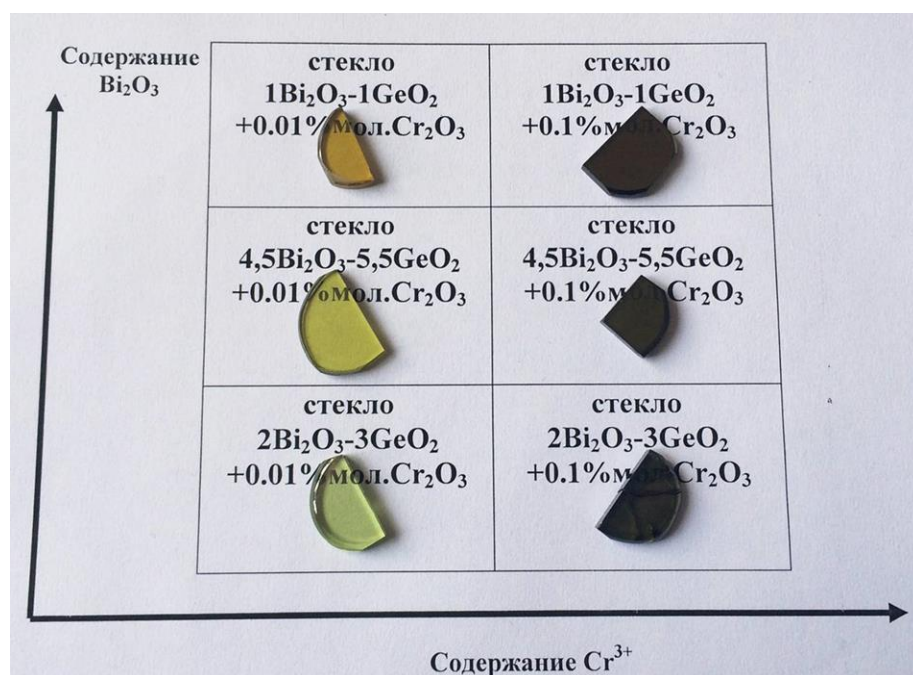


Рис.4.1. Внешний вид стекол с хромом.

Спектры поглощения стекол с «малым» содержанием оксида хрома (0,01

мол.%)<sup>5</sup> приведены на рис.4.2. В области 600-750 нм появляется слабое поглощение, которое усиливается при увеличении концентрации оксида хрома до 0,1 мол.% (рис.4.3).

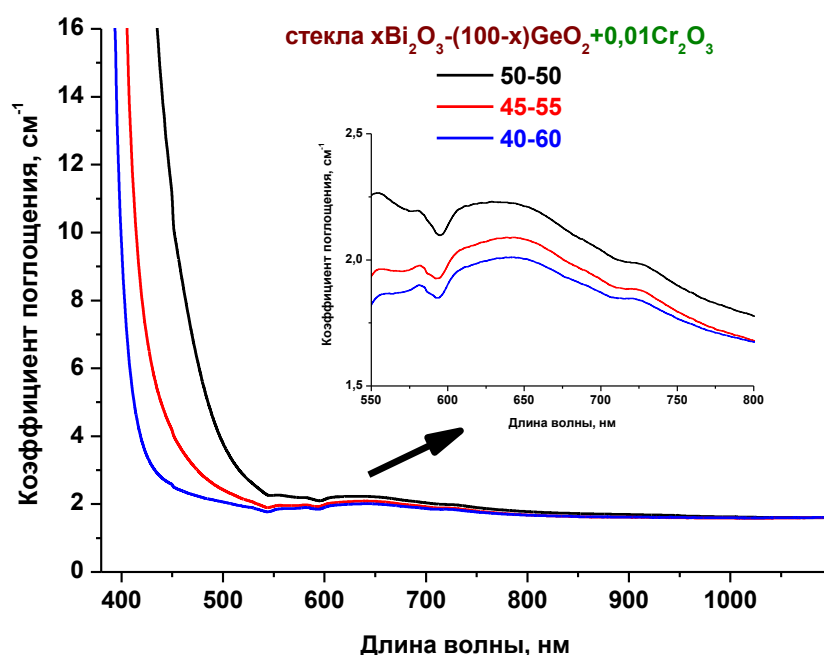


Рис.4.2. Спектры поглощения стекол, содержащих 0,01 мол% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На вставке – укрупненный фрагмент спектра в области 550-800 нм.

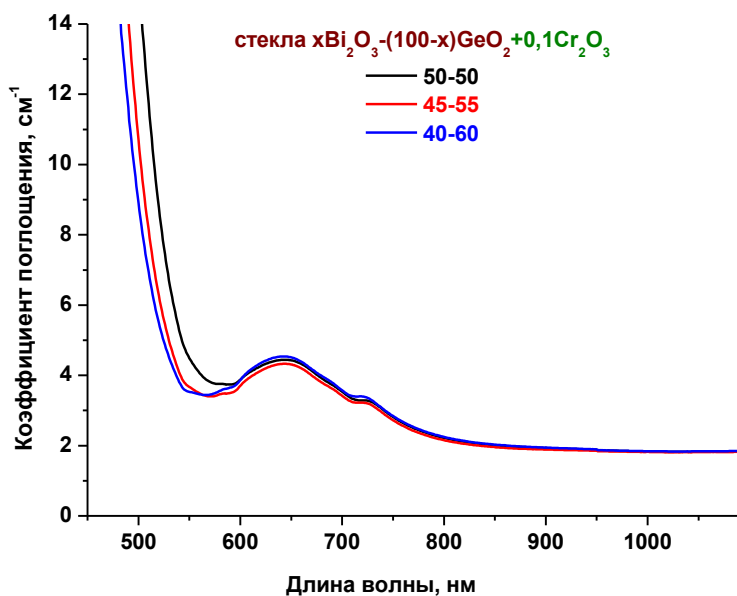


Рис.4.3. Спектры поглощения стекол, содержащих 0,1 мол% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>5</sup> Stepanova I. V., Petrova O. B., Kolobkova E. M., Khomyakov A. V., Lipatiev A. S., Sigaev V. N., Avetissov I. Ch. Optical properties transformations under heat and laser treatment of glasses in the Bi-Ge-O system // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2017. V. 123. № 10. P. 614–618.

Хром в стекле может находиться в различных зарядовых состояниях и координации:  $\text{Cr}^{3+}$  в виде октаэдров  $\text{CrO}_6$  и  $\text{Cr}^{6+}$  [48, 51],  $\text{Cr}^{4+}$  [52, 78]. Для иона  $\text{Cr}^{3+}$  характерно наличие полос поглощения в области 650 нм (переход  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ) и 450 нм ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ). Край поглощения матрицы наших стекол без хрома лежит в области 415-435 нм и смещается в длинноволновую область при добавлении хрома тем дальше, тем выше концентрация хрома. Возможно, данное смещение маскирует в этой области полосу поглощения  $\text{Cr}^{3+}$  при 450 нм. Ионы  $\text{Cr}^{4+}$  так же имеют полосы поглощения при  $\sim 450$  нм и в области 650-850 нм (переходы  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$  и  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$ , соответственно). Однако, полоса поглощения иона  $\text{Cr}^{4+}$  в области 650-850 нм имеет характерное расщепление на три компоненты с максимумами на 720, 750 и 830 нм. Кроме того, у ионов  $\text{Cr}^{4+}$  есть полоса поглощения в области 1000 нм (переход  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ), которая отсутствует в наших стеклах даже при повышенной концентрации хрома. О наличии или отсутствии ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в наших стеклах сказать ничего нельзя, поскольку его полоса поглощения лежит в области 350 нм, закрытой в нашем случае поглощением матрицы. Однако известно, что ионы  $\text{Cr}^{6+}$  в значительных количествах возможно сохранить в стеклах только при высоких давлениях кислорода [78]. При синтезе стекол на воздухе оксид хрома (VI) практически полностью восстанавливается до оксида хрома (III). Таким образом, хром в полученных в диссертационной работе висмутгерманатных стеклах находится преимущественно в виде  $\text{Cr}^{3+6}$ .

Полоса поглощения в области 500 нм, которую в матричных стеклах мы отнесли к поглощению ВАЦ, в легированных хромом стеклах почти полностью отсутствует. Вероятно, ионы хрома действуют в стеклах как окислитель по отношению к ионам висмута и тем самым препятствуют формированию висмутовых центров. Аналогичный эффект наблюдали в стеклах  $70,5\text{GeO}_2-24,5\text{Bi}_2\text{O}_3-5\text{WO}_3$  с добавлением  $\text{CeO}_2$  [79], который, как известно, является сильным окислителем. При этом даже малое количество церия (около 0,2 %)

---

<sup>6</sup>. Stepanova I. V, Goraschenko N. G. Study of Glasses and Glass Ceramics in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Systems by Optical Spectroscopy // Optics and Spectroscopy. 2013. V. 114. №. 6. P. 873–875.



полностью убирает поглощение висмутовых центров. Это дополнительно подтверждает вывод из Главы 3 о том, что только небольшая часть  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  участвует в образовании активных центров.

Для определения ширины оптической энергетической щели (запрещенной зоны) применяли описанный в Главе 2 оценочный метод, который уже хорошо зарекомендовал себя для матричных стекол. Сравнение результатов для стекол, без добавок хрома и с хромом приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Энергетическая щель стекол с хромом и без хрома

Состав стекла $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ , мол.%	Энергетическая щель, $E_g$ , эВ, $\pm 0,05$		
	без добавок	+0,01 мол.% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	+0,1 мол.% $\text{Cr}_2\text{O}_3$
40-60	2,99	3,14	2,59
45-55	2,86	3,06	2,58
50-50	2,85	2,86	2,50

Диэлектрические характеристики стекол, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , представлены на рис.4.4-4.6.

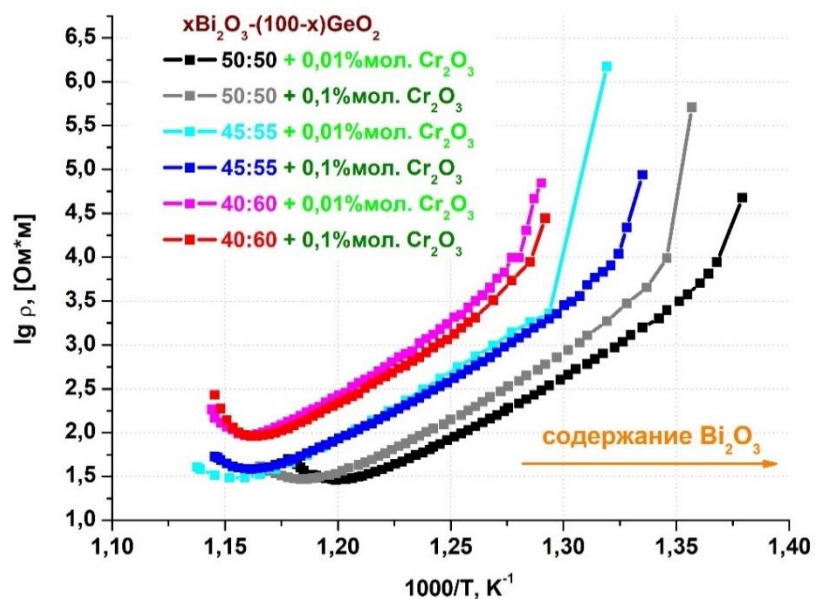


Рис.4.4. Зависимость удельного сопротивления от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

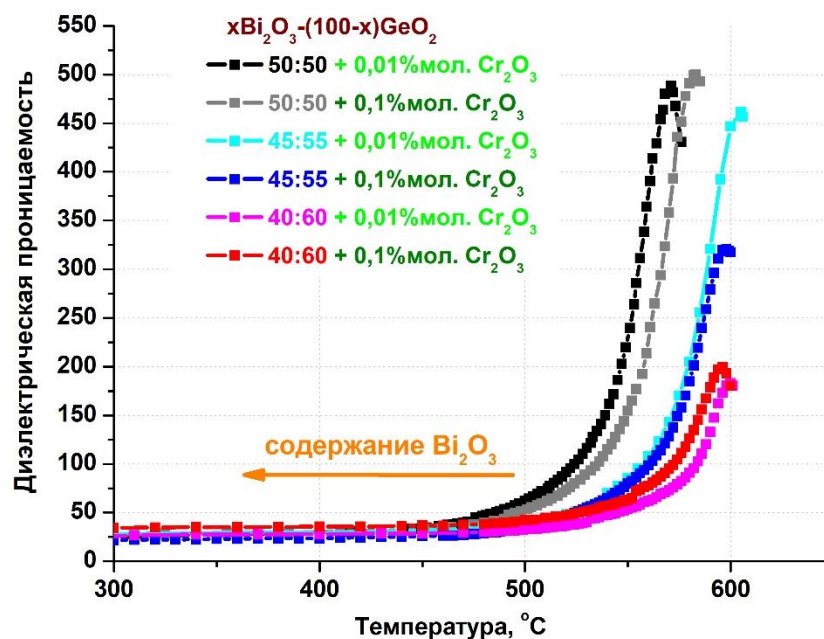


Рис.4.5. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при частоте 1 МГц.

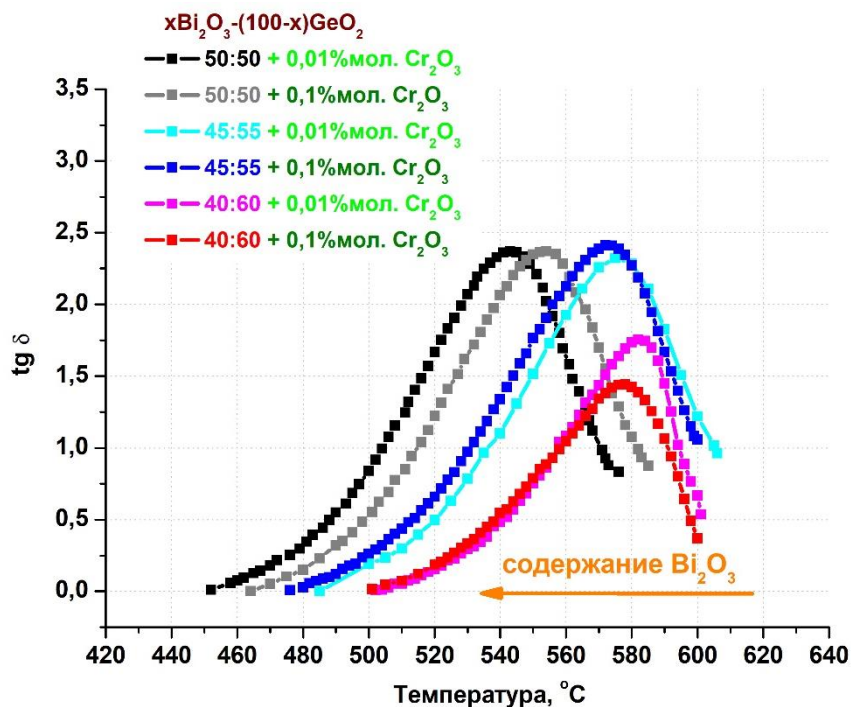


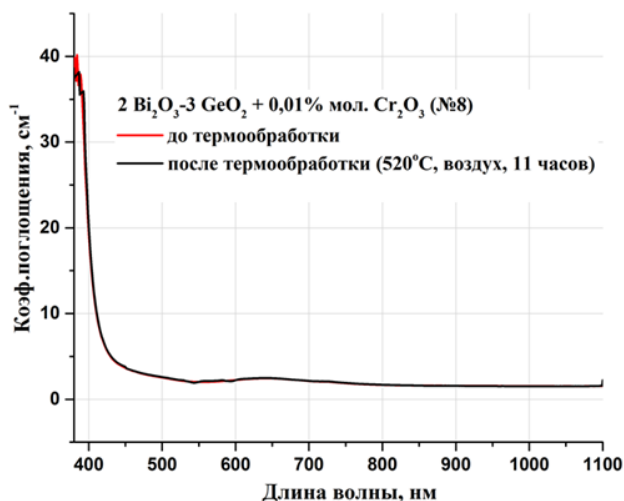
Рис.4.6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для стекол 40-60, 45-55 и 50-50, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при частоте 1 МГц.

Исследования, проведенные в [51] показали, что хром увеличивает диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери в стеклах, особенно при высоких частотах, а сопротивление - снижает. Этот эффект авторы связывают с повышением разупорядоченности сетки стекла при введении

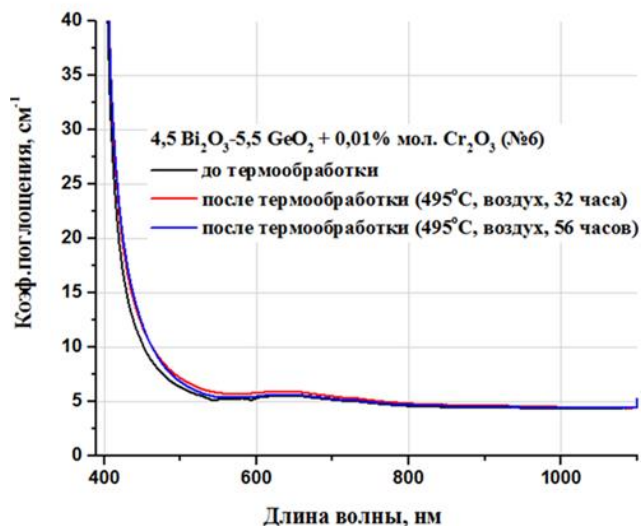
хрома (структурные единицы  $\text{CrO}_6$  действуют как модификатор). В исследованиях, проведенных в диссертации, диэлектрические характеристики стекол с хромом подвержены сильному влиянию состава матрицы. Аналогично данным для матричных стекол, при увеличении содержания оксида висмута при нагревании происходит снижение сопротивления образцов и рост значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Влияние матриц проявляется и при росте концентрации оксида хрома – в матрице 50-50 сопротивление возрастает при увеличении концентрации хрома, в матрице 40-60 – сопротивление, напротив, снижается (также как в [51]). В матрице 45-55 рост концентрации хрома оказывает незначительное воздействие на сопротивление. Полагаем, в составах с большим содержанием оксида висмута, модифицирующее действие оксида хрома частично или полностью нивелируется влиянием оксида висмута. Снижение сопротивления при увеличении содержания как оксида висмута, так и оксида хрома, хорошо коррелирует с данными по смещению края поглощения в спектрах.

#### **4.2. Термическая обработка стекол в системе Bi-Ge-O-Cr**

Термическая обработка стекол, содержащих оксид хрома, была проведена в течение длительного времени при различных температурах. На рис.4.7 приведены спектры поглощения стекол с 0,01 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до и после термообработки. Как видно, отжиг на воздухе даже в течение 56 часов не приводит к изменению контура спектра поглощения, что говорит о сохранении ионами хрома степени окисления  $3+$ . Образование кристаллической фазы после термической обработки не выявлено, образец сохранил прозрачность.



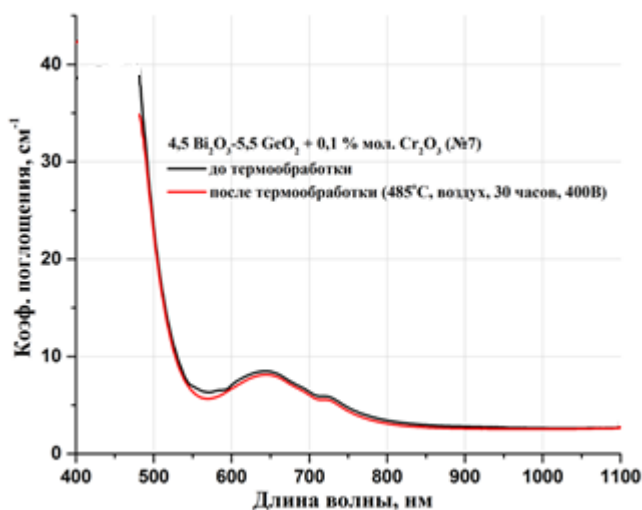
а



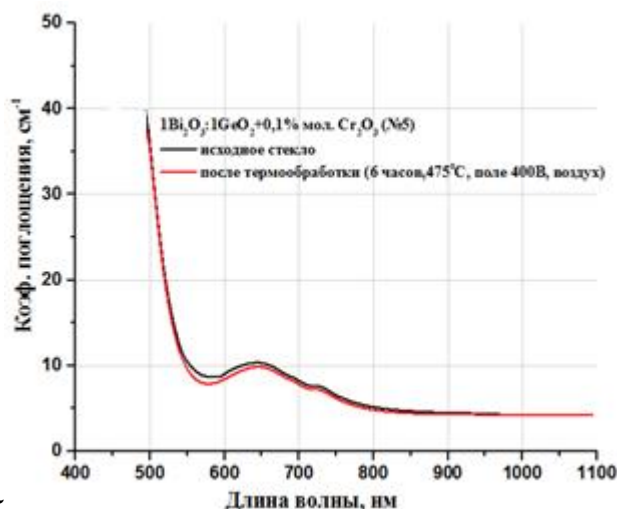
б

Рис.4.7. Спектры поглощения стекол с 0,01 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до и после термообработки: а – 40-60, б – 45-55.

Для стекол, содержащих 0,1 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , термическую обработку провели с приложением к образцу постоянного электрического поля напряжением 400 В. Спектры поглощения образцов до и после термообработки приведены на рис.4.8. Так же как и при «малых» концентрациях оксида хрома, существенных изменений в контуре спектров поглощения и образования кристаллической фазы не выявлено.



а



б

Рис.4.8. Спектры поглощения стекол с 0,1 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до и после термообработки: а – 45-55, б – 50-50.

### 4.3. Кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O-Cr. Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14)

Методом Чохральского были выращены кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$  со структурой силленита (рис.4.9), содержащие 1 и 2 ат.%Cr и исследованы их некоторые физические свойства (табл.4.2).

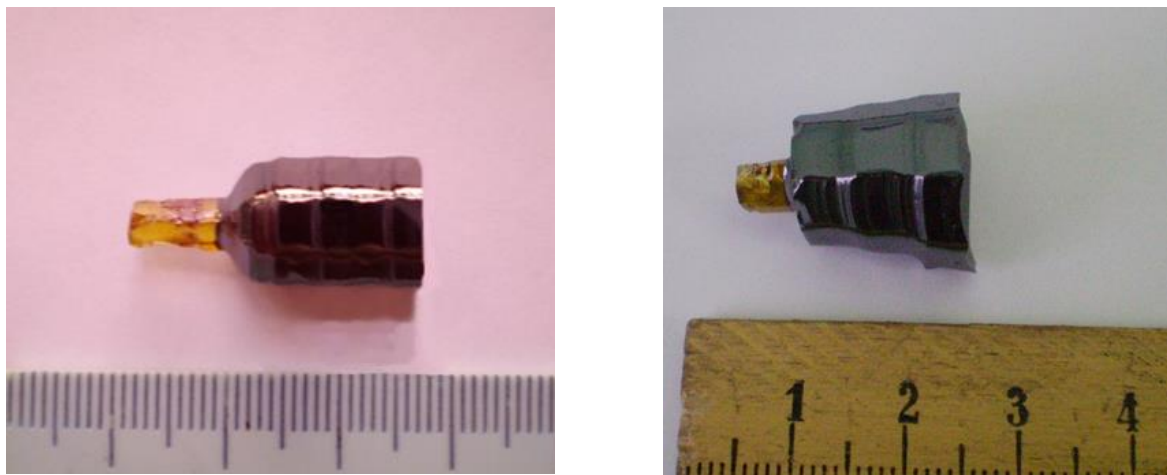


Рис.4.9. Внешний вид монокристаллов германосилленита, легированных хромом.

Таблица 4.2. Физические свойства кристаллов  $\text{BGO}(\text{s}):\text{Cr}$

Свойство	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,01\text{Cr}$	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,02\text{Cr}$
Параметр ячейки, Å	10,146	10,147
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3 \pm 0,02$	9,11	9,02
Показатель преломления $n_d, \pm 0,01$	2,28	2,32
Микротвердость, $\text{кг}/\text{см}^2, \pm 10$	390	310
Диэлектрическая проницаемость (при 1 МГц), $\pm 2$	26	22

В некоторых выращенных кристаллах наблюдался «столб роста» - область с неоднородной оптической плотностью, возникающую вследствие проявления эффекта грани на границе раздела фаз (рис.4.10). Подобная форма столба роста характерна для кристаллов, выращиваемых в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Для дальнейших исследований кристалл с неоднородностями не использовали.



Рис.4.10. «Столб роста» в монокристалле  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$ .

Структуру выращенных монокристаллов исследовали с помощью методов РФА (рис. 4.11) и КРС (рис. 4.12). Результаты РФА подтверждают образование структуры силленита. В спектрах КРС присутствуют колебания висмут-кислородной подрешетки на частотах 58, 88, 130, 145, 268, 325, 458, 540 и  $623\text{ см}^{-1}$ , а также слабые колебания тетраэдров  $\text{GeO}_4$  ( $720\text{ см}^{-1}$ ), характерные для структуры силленита [76, 81].

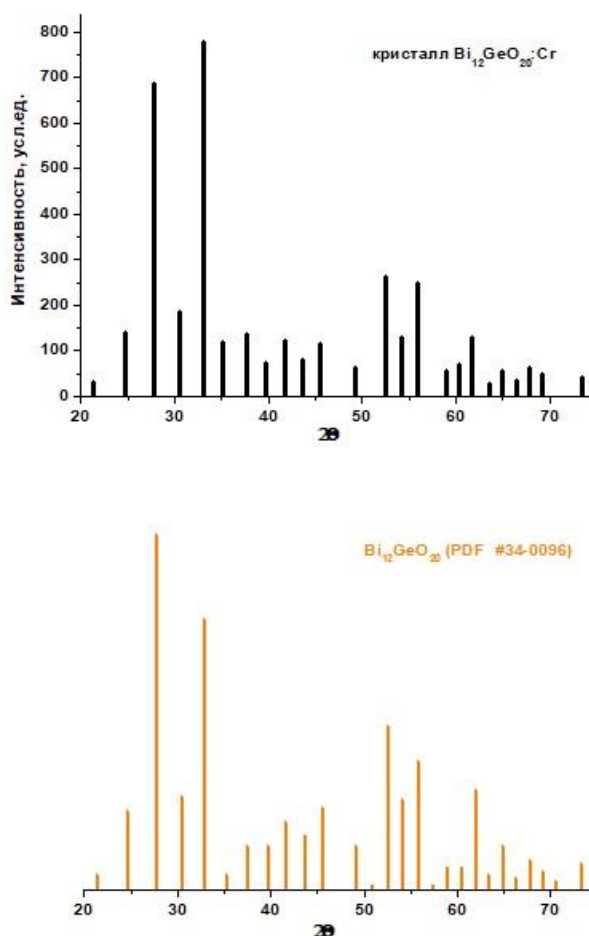


Рис.4.11. Штрих-рентгенограмма монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,02\text{Cr}$

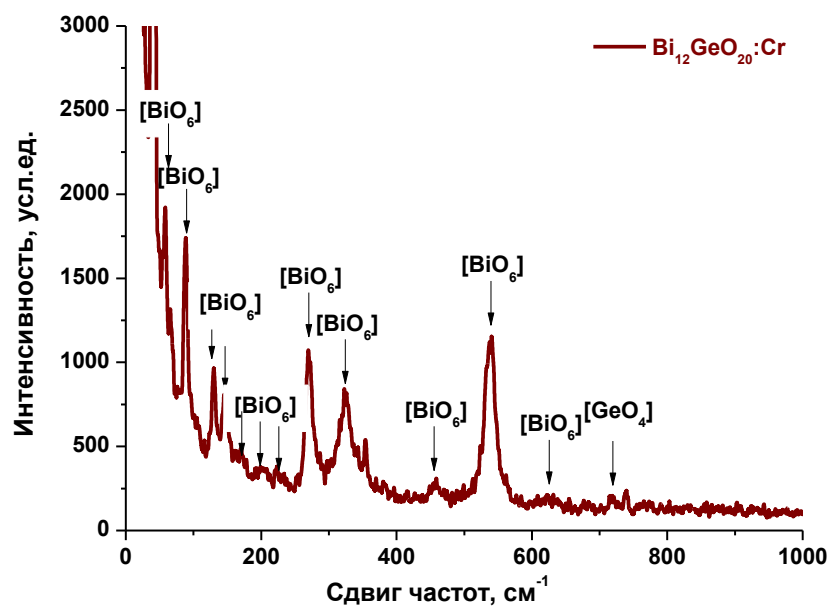


Рис.4.12. Спектры КРС монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,02\text{Cr}$ .

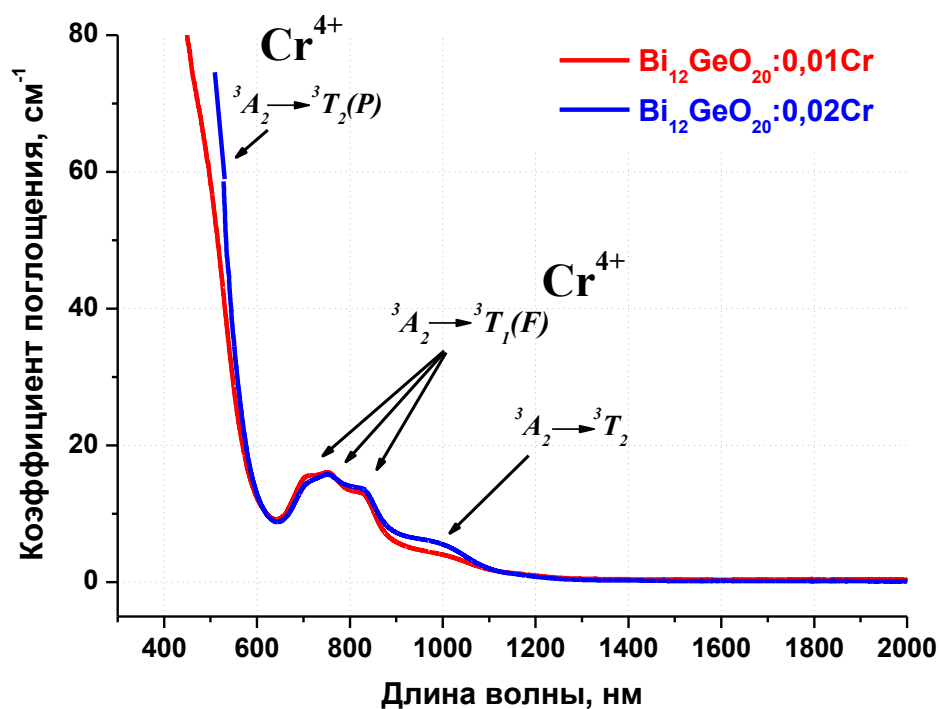


Рис.4.13. Спектры поглощения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$ .

В спектрах поглощения выращенных монокристаллов с хромом (рис.4.13) присутствует широкая полоса при 1000 нм, которую можно отнести к запрещенному по симметрии переходу  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . Довольно высокая интенсивность данной полосы может говорить о достаточно сильном электронно-колебательном взаимодействии ионов  $\text{Cr}^{4+}$  с несимметричными

фононами, что приводит к частичному снятию запрета по симметрии перехода  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  и повышает его вероятность.

В диапазоне 650-850 нм находится широкая полоса, обладающая орбитальным расщеплением на три составляющих с максимумами на 720, 750 и 830 нм, которую также можно приписать иону  $Cr^{4+}$  (переход  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 (F)$ ). По сравнению с другими германатными матрицами [82] максимумы смещены в длинноволновую область, что свидетельствует об относительно слабом кристаллическом поле на ионе  $Cr^{4+}$  в монокристаллах силленита.

Плечо при ~450 нм может отвечать переходу  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 (P)$  иона  $Cr^{4+}$ . У октаэдрически координированного иона  $Cr^{3+}$  также есть полосы поглощения в области 750 (переход  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ) и 450 нм (переход  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ), которые могут накладываться на полосы  $Cr^{4+}$ . Однако наблюдаемая в монокристаллах  $Bi_{12}GeO_{20}:Cr$  расщепленность полосы в диапазоне 650–850 нм нехарактерна для октаэдрически координированных ионов  $Cr^{3+}$ , следовательно указанная полоса не принадлежит ионам  $Cr^{3+}$ . Данный вывод согласуется с работами [58, 83], в которых говорится об отсутствии  $Cr^{3+}$  в германосиллените.

Можно утверждать, что октаэдрический ион  $Cr^{2+}$  отсутствует в исследованных кристаллах (в спектре поглощения не наблюдается его характерной, очень широкой полосы в диапазоне 1300–1800 нм). В то же время из представленного спектра поглощения ничего определенного нельзя сказать про ион  $Cr^{6+}$  - его сильная полоса поглощения при 350–370 нм [49] лежит за пределами окна прозрачности матрицы германосилленита. Однако, принимая во внимание, что ион  $Cr^{6+}$  легко восстанавливается до  $Cr^{3+}$  на воздухе, крайне маловероятно, что  $Cr^{6+}$  присутствует в структуре силленита.

Ион  $Cr^{5+}$  в тетраэдрической координации также имеет полосы поглощения в диапазоне от 525 до 1000 нм (переход  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ , орбитально расщепленный низкосимметричным кристаллическим полем на три компоненты) [84]. В работе [58] наблюдаемые полосы поглощения приписывают именно иону  $Cr^{5+}$ . Для уточнения вопроса о зарядовом состоянии ионов хрома была снята кинетика затухания люминесценции (рис.4.14).



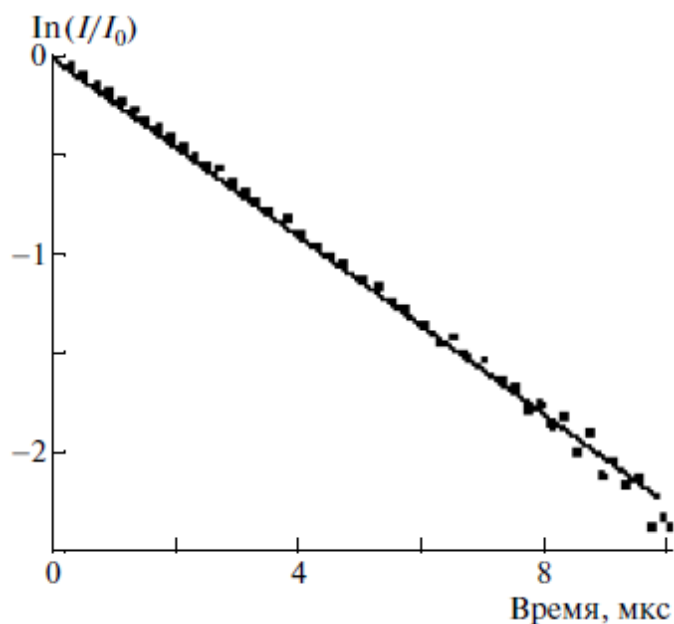


Рис.4.14. Кинетика затухания люминесценции в кристалле  $\text{V}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$  при 77 К.

Кинетика затухания люминесценции хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальным спадом, что говорит о наличии лишь одного центра люминесценции, отвечающего широкой полосе люминесценции с максимумом около  $\sim 1300$  нм. Время затухания составляет 5 мкс. Этот центр люминесценции можно идентифицировать как тетраэдрический ион  $\text{Cr}^{4+}$ , замещающий  $\text{Ge}^{4+}$ . Несмотря на то, что люминесценция тетраэдрически координированного  $\text{Cr}^{5+}$  также наблюдается примерно в этом диапазоне в некоторых кристаллах [85], во всех этих случаях  $\text{Cr}^{5+}$  замещает пентавалентный ион матрицы ( $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ). Кроме того, для иона  $\text{Cr}^{5+}$  характерно сильное термотушение люминесценции, вследствие чего его люминесценция практически полностью потушена даже при криогенных температурах. В связи с вышесказанным, представляется сомнительным, что обнаруженная люминесценция принадлежит иону  $\text{Cr}^{5+}$ .

Попытки обнаружить люминесценцию иона  $\text{Cr}^{3+}$  при возбуждении второй гармоникой неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) не увенчались успехом даже при 77 К, что является еще одним доказательством отсутствия этого иона в исследованных кристаллах.

Таким образом, спектрально-люминесцентными и люминесцентно-кинетическими методами достоверно установлено, что в структуре силленита

хром присутствует только в виде  $\text{Cr}^{4+}$ , замещая германий в тетраэдрической координации<sup>7</sup>.

Оценочным методом была определена ширина оптической запрещенной зоны для кристаллов силленитов, легированных хромом (табл.4.3).

Таблица 4.3. Энергетическая щель кристаллов с хромом.

Кристалл	Энергетическая щель, $E_g$ , эВ, $\pm 0,05$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	3,02
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,01\text{Cr}$	2,77
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,02\text{Cr}$	2,44

Введение хрома вносит разупорядочение в структуру силленита, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

#### 4.4. Стеклообразование в системе Bi-Ge-O-Fe

Железо вводили в стекла в виде оксида железа (III) в концентрации от 0,01 до 30 мол.% сверх стехиометрии.



Рис.4.15. Внешний вид железосодержащих стекол матрицы 40-60.

<sup>7</sup> Stepanova I. V., Gorashchenko N. G., Subbotin K. A., Smirnov V. A. Determination of the Charge State of Chromium in  $\text{Cr}:\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  Single Crystals by Spectral Luminescence Methods // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 335–338.

При введении большего количества оксида железа в наших условиях стекла частично или полностью кристаллизовались. Образцы с содержанием оксида железа 10 мол.% и более непрозрачны в видимой области спектра, имеют черную окраску (рис.4.15).

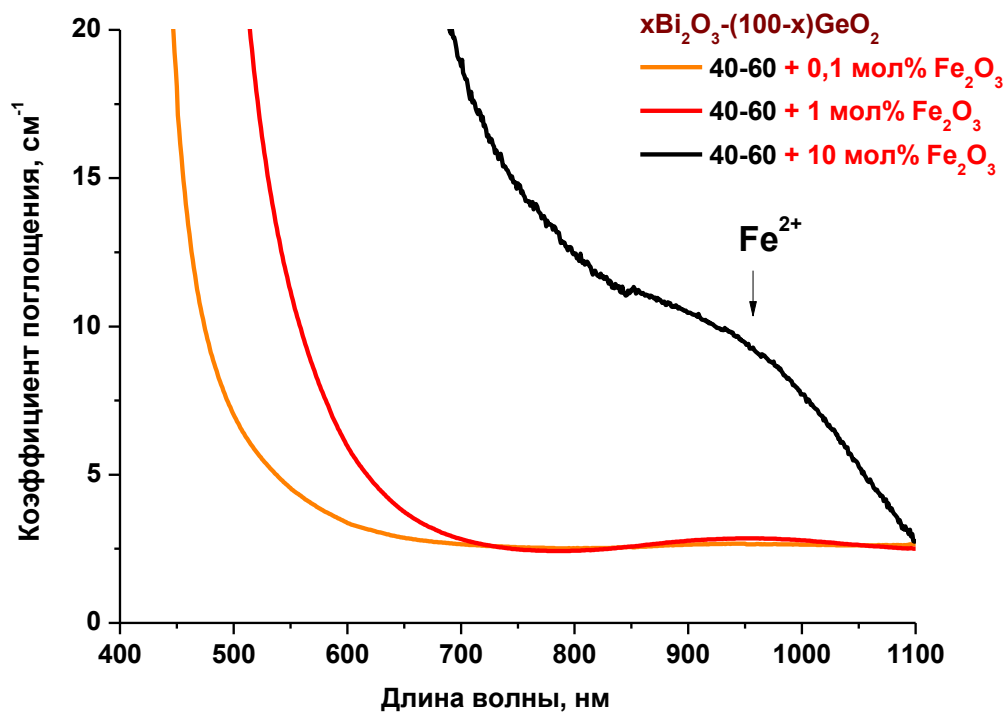


Рис.4.16. Спектры поглощения железосодержащих стекол матрицы 40-60.

Добавление оксида железа в количестве 0,1 мол.% приводит к уменьшению полосы поглощения в области 500 нм (рис.4.16), а дальнейшее увеличение концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно смещает край поглощения в длинноволновую область. При этом возрастает поглощение в области 900-1100 нм, которое можно отнести к поглощению ионов Fe<sup>2+</sup>. Известно, что ионы железа в висмутгерманатных стеклах содержатся в виде Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> [60]. Однако, при введении в стекло 0,1 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полосы поглощения в области 1000 нм не наблюдается, что может быть связано с малым общим содержанием оксида железа в данных образцах<sup>8</sup>. Поглощение же в области 550 нм вероятно связано с наличием ионов Fe<sup>3+</sup>, которые также имеют поглощение в данной области [62].

<sup>8</sup> Stepanova I. V., Gorashchenko N. G., Krasil'nikov S. V., Tsvetkov V. B. Spectral-Luminescent Investigations of Glasses and Glass-Ceramic Materials in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. № 2. P. 230-232.

Для стекол 50-50, содержащих 0,01 и 0,1 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в спектрах поглощения присутствует полоса поглощения в области 500 нм, интенсивность которой не изменяется при увеличении концентрации оксида железа (рис.4.17)<sup>9</sup>. Вероятно, в этой области поглощение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  маскируется поглощением ВАЦ, количество которых снижается при увеличении концентрации оксида железа.

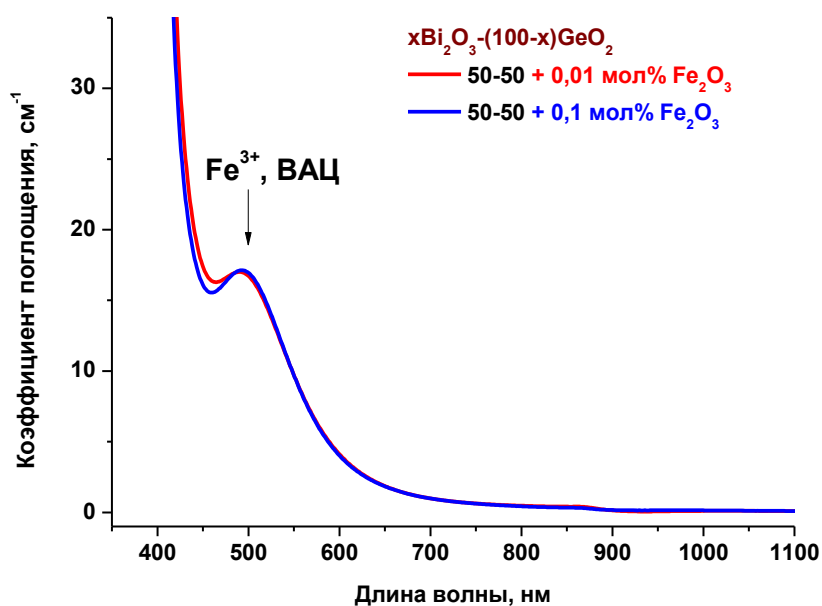


Рис.4.17. Спектры поглощения железосодержащих стекол матрицы 50-50.

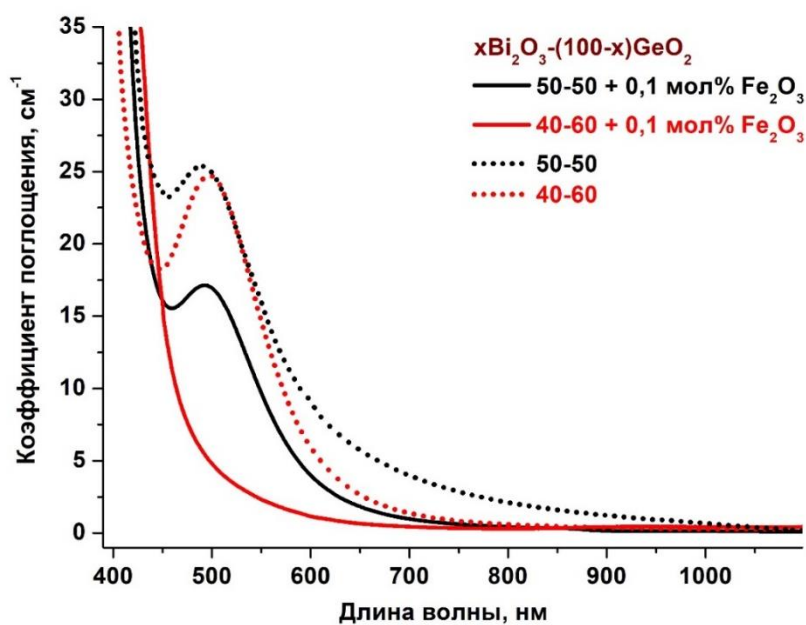


Рис.4.18. Спектры поглощения железосодержащих стекол 40-60 и 50-50.

<sup>9</sup> Stepanova I. V., Goraschenko N. G. Study of Glasses and Glass Ceramics in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Systems by Optical Spectroscopy // Optics and Spectroscopy. 2013. V. 114. № 6. P. 873–875.

Сравнивая спектры поглощения стекол без добавок и содержащих 0,1 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.4.18), нужно отметить, что интенсивность плеча поглощения в области 500 нм после легирования оксидом железа существенно снижается для матрицы 50-50, и полоса практически полностью исчезает для матрицы 40-60. Вероятно, в железосодержащих стеклах соблюдается обменное равновесие между ионами висмута и железа:



Как уже было сказано, рост общего содержания оксида железа приводит к увеличению доли Fe<sup>2+</sup> в стекле, что, согласно уравнению (4.3) приводит к уменьшению доли Bi<sup>3+</sup>, участвующего в формировании ВАЦ, и в конечном итоге, к снижению количества ВАЦ.

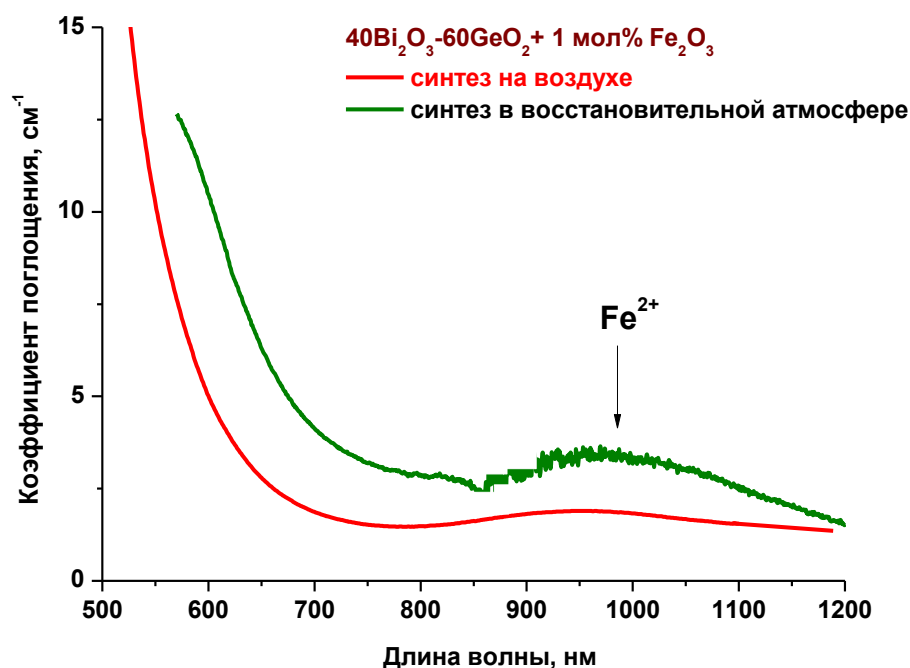


Рис. 4.19. Спектры поглощения стекол 40-60-1 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных при разных атмосферах.

Для оценки влияния условий синтеза на формирование ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в стекле, образец состава 40-60 + 1 мол% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили плавлением в атмосфере CO<sup>10</sup>. Сравнение спектров поглощения показало (рис.4.19), что в восстановительных условиях в стекле образуется высокое количество ионов

<sup>10</sup> Stepanova I. V., Gorashchenko N. G., Krasil'nikov S. V., Tsvetkov V. B. Spectral-Luminescent Investigations of Glasses and Glass-Ceramic Materials in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. № 2. P. 230-232.

$Fe^{2+}$ , обладающих поглощением в области 1000 нм. Край поглощения при этом смещается в длинноволновую область.

Результаты расчета ширины запрещенной зоны для железосодержащих стекол разных матриц приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Энергетическая щель железосодержащих стекол

Состав стекла $xBi_2O_3-$ $(100-x)GeO_2$ , мол.%	Энергетическая щель, $E_g$ , эВ, $\pm 0,05$					
	без добавок	+0,01 мол.% $Fe_2O_3$	+0,1 мол.% $Fe_2O_3$	+1 мол.% $Fe_2O_3$	+1 мол.% $Fe_2O_3$ восстановит. атмосфера	+10 мол.% $Fe_2O_3$
40-60	2,99	-	2,78	2,42	2,17	1,80
50-50	2,85	3,02	2,97	-	-	-

Для состава 40-60 введение оксида железа уменьшает ширину запрещенной зоны тем сильнее, чем выше концентрация оксида железа в стекле. Восстановительная атмосфера синтеза дополнительно сужает энергетическую щель железосодержащих стекол, что может быть вызвано возникновением в запрещенной зоне энергетических уровней ионов  $Fe^{2+}$ .

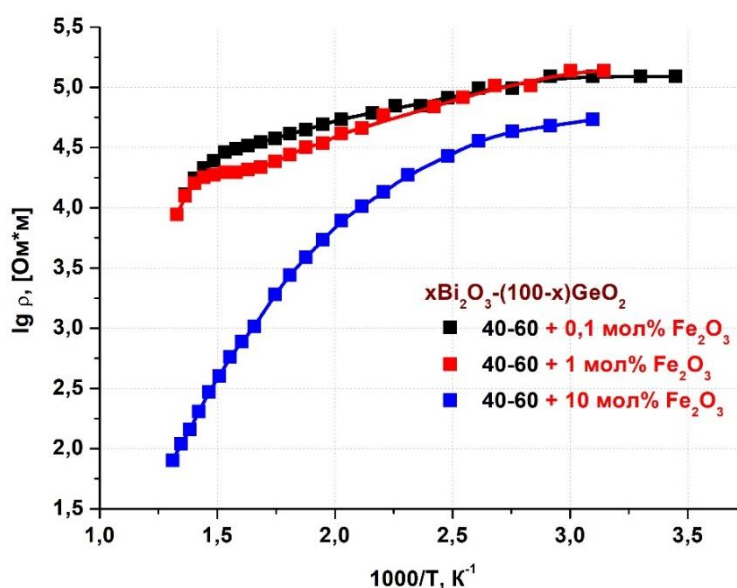


Рис.4.20. Температурная зависимость удельного сопротивления железосодержащих стекол 40-60.

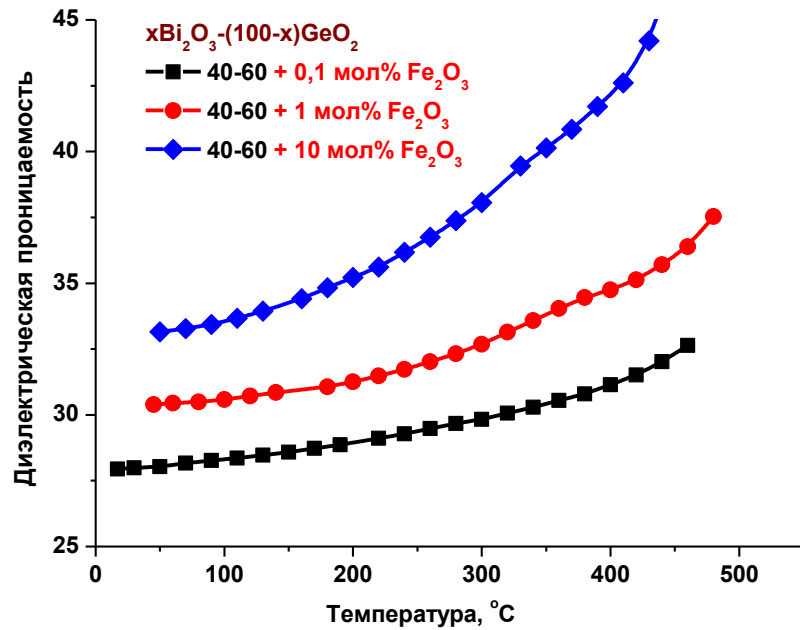


Рис.4.21. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости железосодержащих стекол 40-60 при частоте 1 МГц.

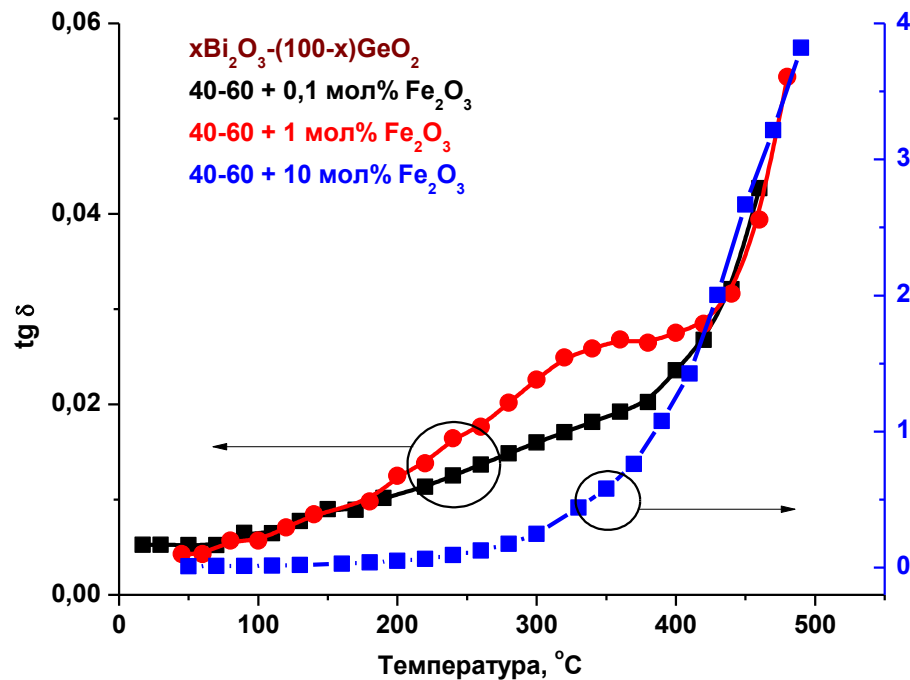


Рис.4.22. Температурная зависимость диэлектрических потерь железосодержащих стекол 40-60 при частоте 1 МГц.

Диэлектрические характеристики стекол 40-60, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приведены на рис.4.20-4.22.

Как было отмечено в Главе 1, добавление оксида железа существенно повышает проводимость стекол [48, 62], что и демонстрируют образцы,

полученные в данной работе. Также оксид железа в концентрации 10 мол.% изменяет ход кривой температурной зависимости удельного сопротивления, что может говорить об изменении типа проводимости. Сильное влияние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в концентрации 10 мол.% оказывает и на диэлектрические потери в стеклах, что соотносится с данными [62]. Рост значений диэлектрической проницаемости может быть связан с ростом концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [62, 63] или с разупорядочением сетки стекла при введении в стекло модификатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [80].

Температурные зависимости диэлектрических характеристик железосодержащих стекол 50-50 приведены на рис.4.23-4.25. Увеличение концентрации оксида железа приводит к снижению сопротивления, а при температурах выше температур стеклования влияние оксида железа проявляется в усилении роста диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

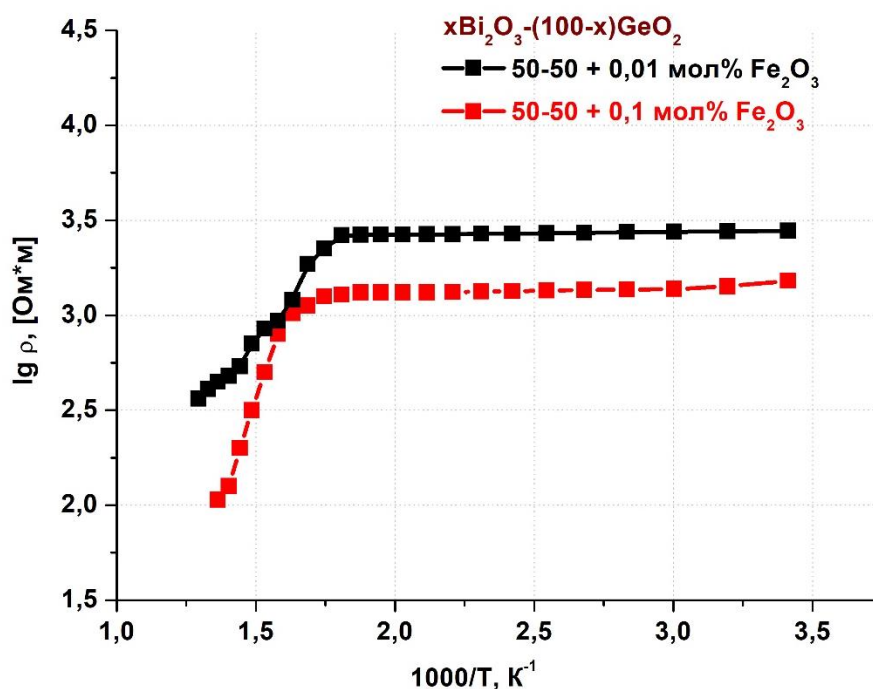


Рис.4.23. Температурные зависимости удельного сопротивления железосодержащих стекол 50-50.



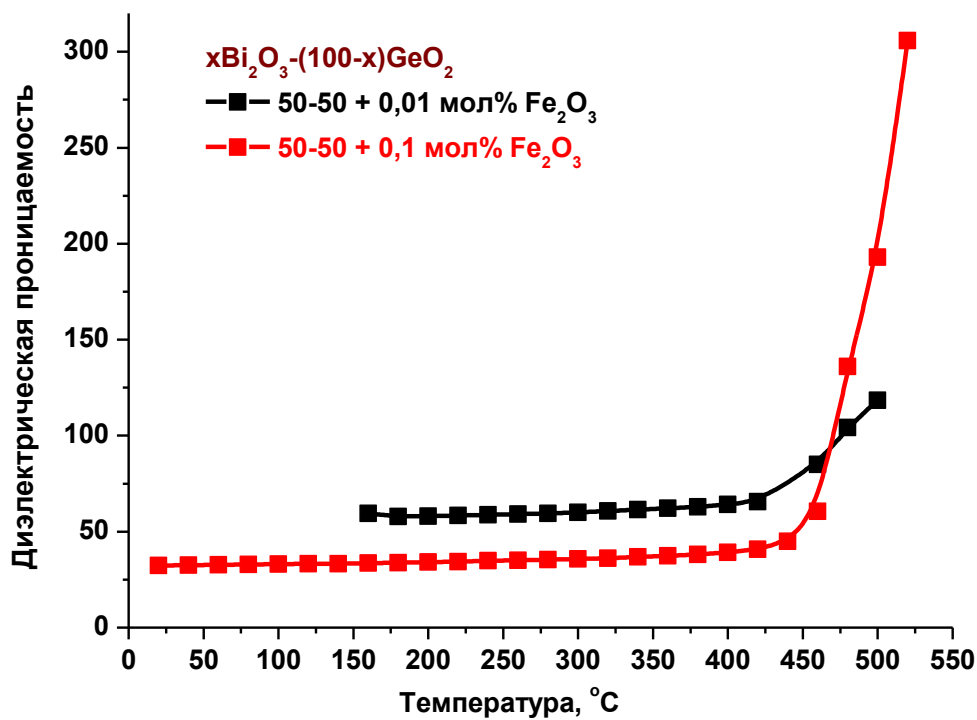


Рис.4.24. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости железосодержащих стекол 50-50 при частоте 1 МГц.

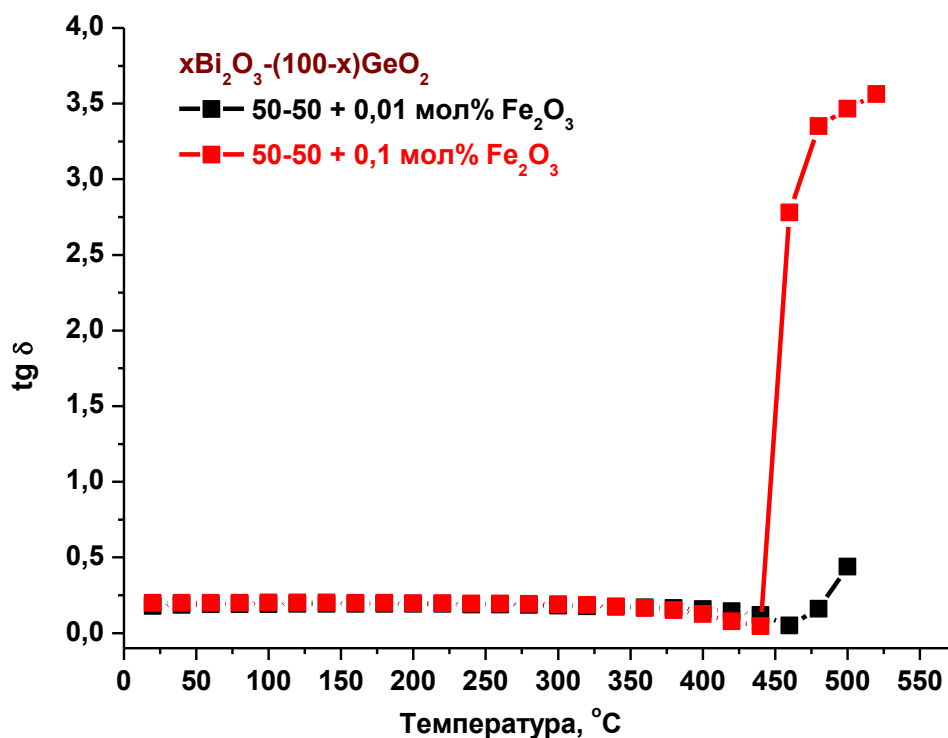


Рис.4.25. Температурные зависимости диэлектрических потерь железосодержащих стекол 50-50 при частоте 1 МГц.

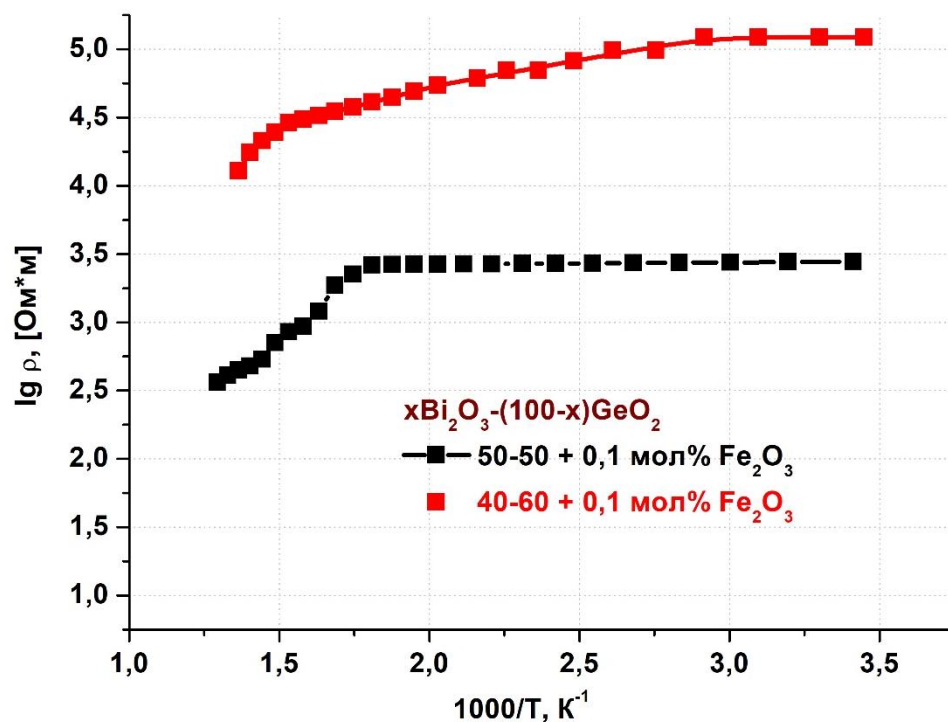


Рис.4.26. Температурные зависимости удельного сопротивления железосодержащих стекол 40-60 и 50-50.

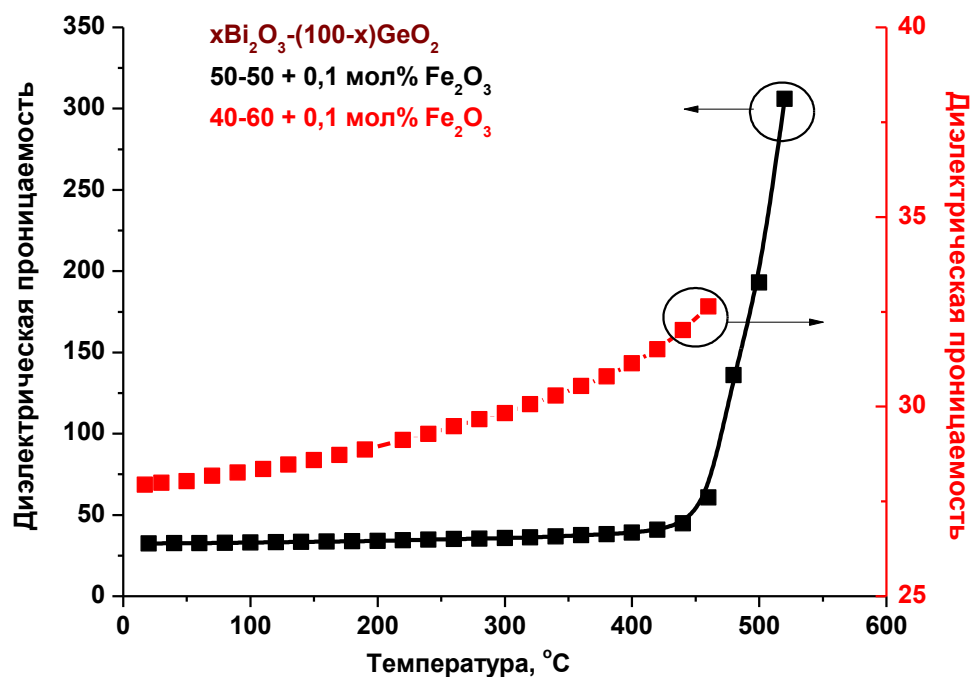


Рис.4.27. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости железосодержащих стекол 40-60 и 50-50 при частоте 1 МГц.

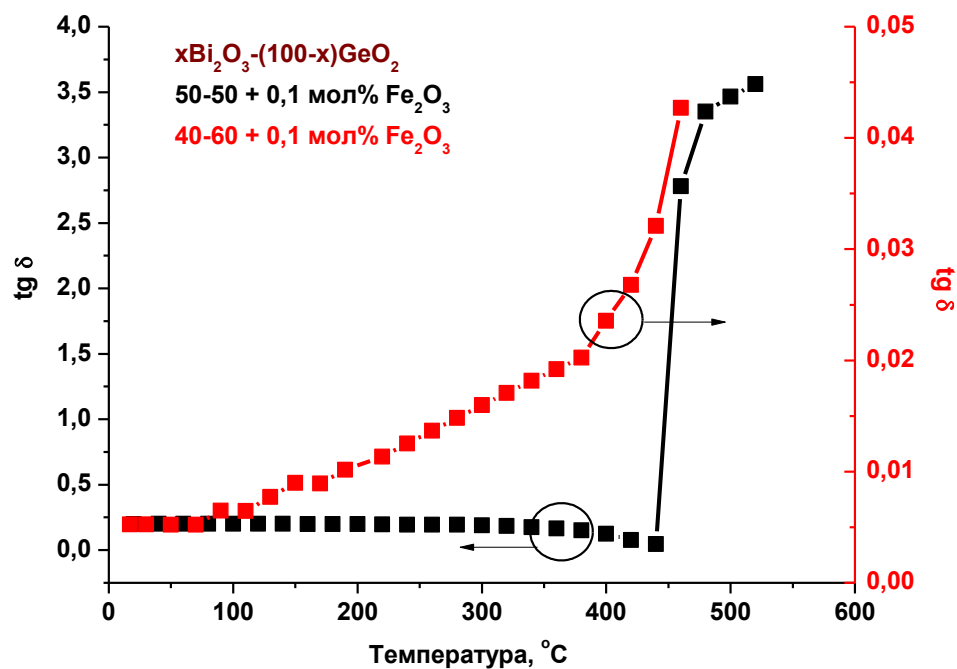


Рис.4.28. Температурные зависимости диэлектрических потерь железосодержащих стекол 40-60 и 50-50 при частоте 1 МГц.

Сравнение диэлектрических характеристик для железосодержащих стекол разных матриц (рис.4.26-4.28) показывает, что добавление железа существенно усиливает влияние матрицы на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери в стеклах. При одинаковой концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,1 мол.%) для матрицы 50-50 значения диэлектрической проницаемости почти на порядок, а диэлектрические потери на 2 порядка выше, чем для матрицы 40-60 в области температур выше температур стеклования.

#### 4.5. Термическая обработка стекол в системе Bi-Ge-O-Fe

Термическая обработка железосодержащих стекол 40-60 на воздухе при температуре  $420^\circ\text{C}$  приводит к усилению поглощения в области 1000 нм, связанному с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (рис.4.29)<sup>11</sup>. Кроме того, после термообработки происходит сдвиг края поглощения в длинноволновый диапазон.

<sup>11</sup> Stepanova I. V., Gorashchenko N. G., Krasil'nikov S. V., Tsvetkov V. B. Spectral-Luminescent Investigations of Glasses and Glass-Ceramic Materials in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. № 2. P. 230–232.

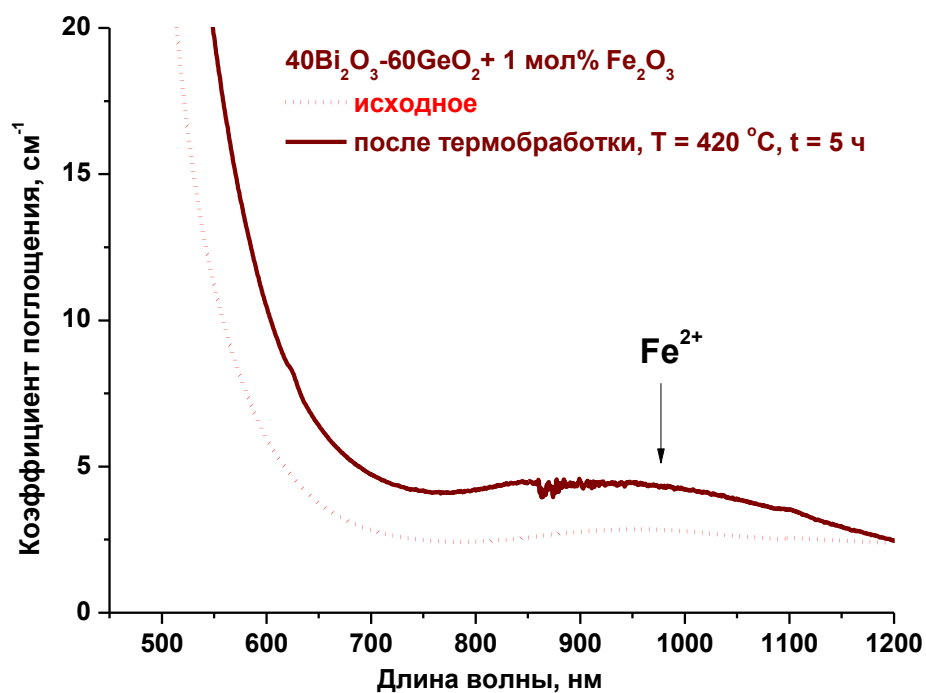


Рис. 4.29. Спектры поглощения стекла 40-60 + 1 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до и после термической обработки.

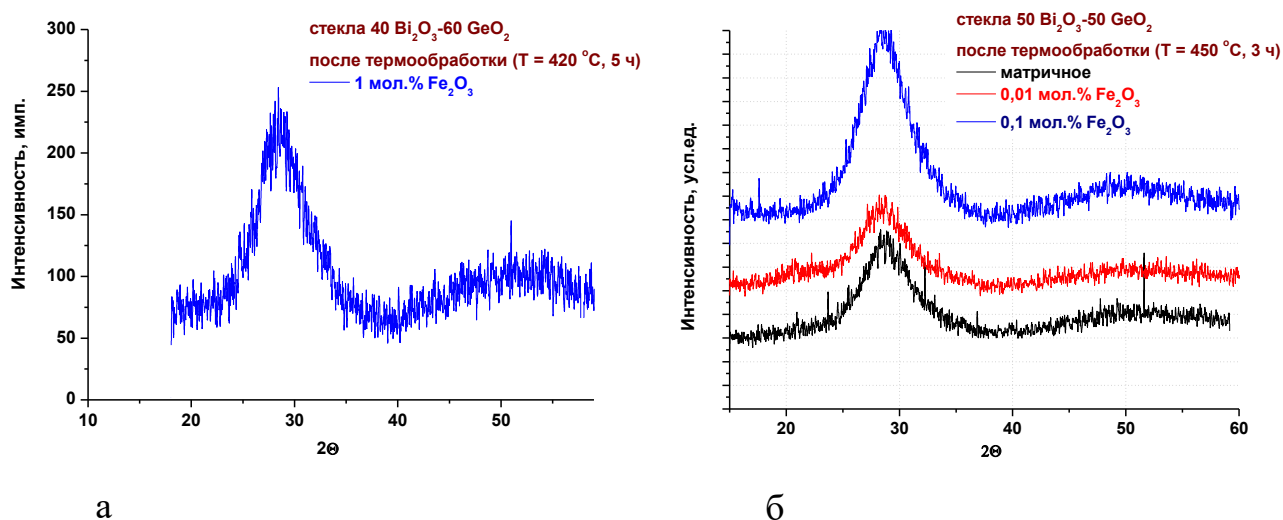


Рис.4.30. Рентгенограммы стекол 40-60 и 50-50 после термообработки.

Аналогичный эффект достигался синтезом стекла в восстановительной атмосфере. Поскольку термическая обработка проводилась на воздухе, то можно предположить, что величины парциального давления кислорода в печи недостаточно для принудительного окисления, а при высокой температуре более стабильны восстановленные формы железа.

Термическая обработка железосодержащих стекол при температурах 420-450°C не приводит к образованию кристаллической фазы (рис.4.30).

Повышение температуры обработки до 520°C приводит к формированию кристаллической фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в стеклах 50-50<sup>12</sup> (рис.4.31), причем легирование железом практически не влияет на этот процесс.

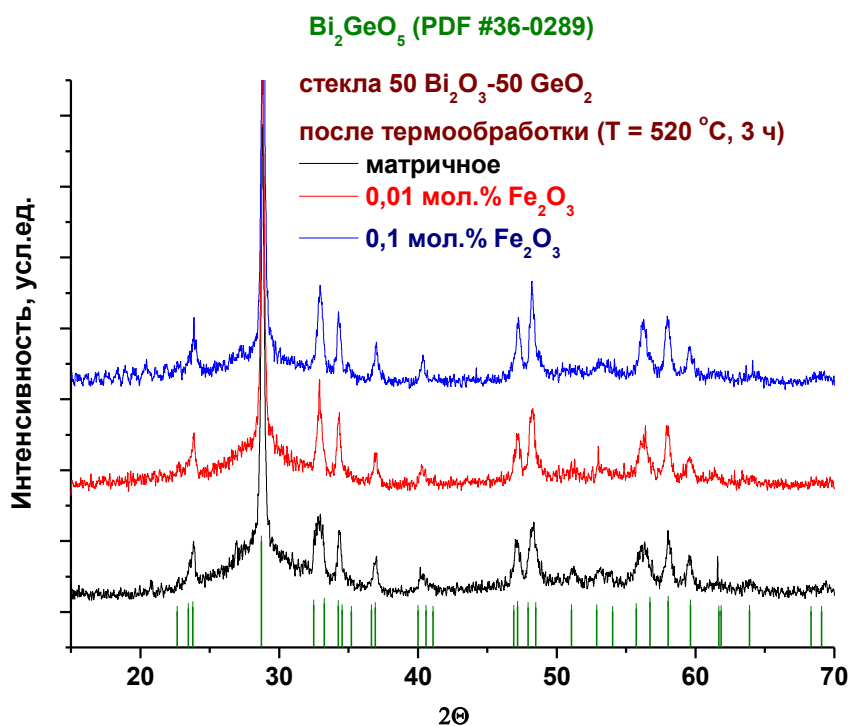


Рис. 4.31. Рентгенограммы стекол 50-50 с различным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после термообработки.

#### 4.6. Кристаллические материалы в системе $\text{Bi-Ge-O-Fe}$ . Кристаллы со структурой силленита (матрица 86-14)

Методом Чохральского были выращены кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Fe}$  со структурой силленита (рис.4.32), содержащие 1 ат.% Fe и исследованы их некоторые физические свойства (табл.4.5). Кристаллы обладают желтой окраской, в центре наблюдается уже отмеченный ранее для других силленитов дефект: «столб роста», характерный для выращивания в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

Структуру выращенных монокристаллов исследовали с помощью методов РФА (рис. 4.33) и КРС (рис. 4.34). Результаты РФА подтверждают образование структуры силленита. В спектрах КРС присутствуют колебания висмут-кислородной подрешетки на частотах 58, 88, 130, 147, 170, 207, 236,

<sup>12</sup> Stepanova I. V., Goraschenko N. G. Study of Glasses and Glass Ceramics in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Systems by Optical Spectroscopy // Optics and Spectroscopy. 2013. V. 114. № 6. P. 873–875.

268, 325, 455, 540 и 624  $\text{см}^{-1}$ , а также слабые колебания тетраэдров  $\text{GeO}_4$  (722  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для структуры силленита [76, 81].

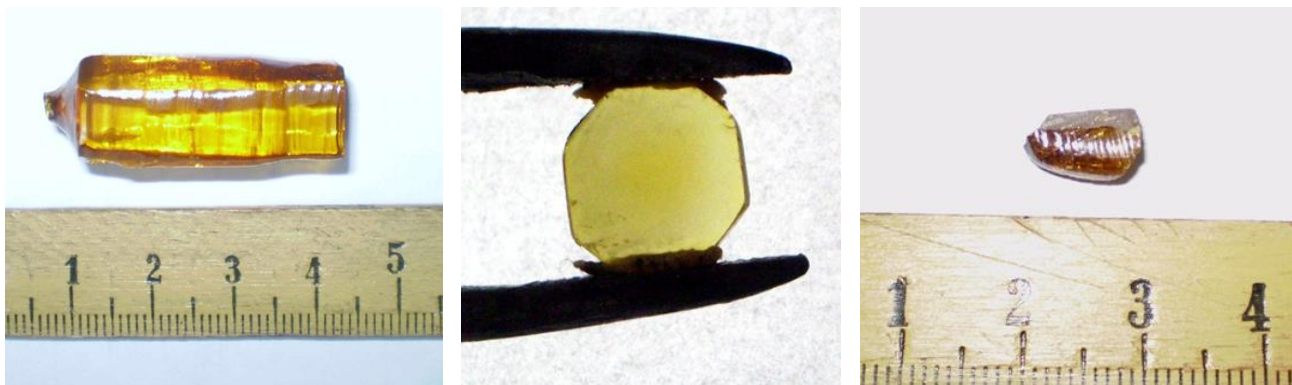


Рис.4.32. Внешний вид монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Fe}$

Таблица 4.5. Свойства монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,01\text{Fe}$ .

Свойство	Значение
Параметр ячейки, $\text{Å}$	10,146
Плотность, $\text{г/см}^3$ , $\pm 0,02$	8,09
Показатель преломления $n_d$ , $\pm 0,01$	2,37
Микротвердость, $\text{кг/см}^2$ , $\pm 10$	330

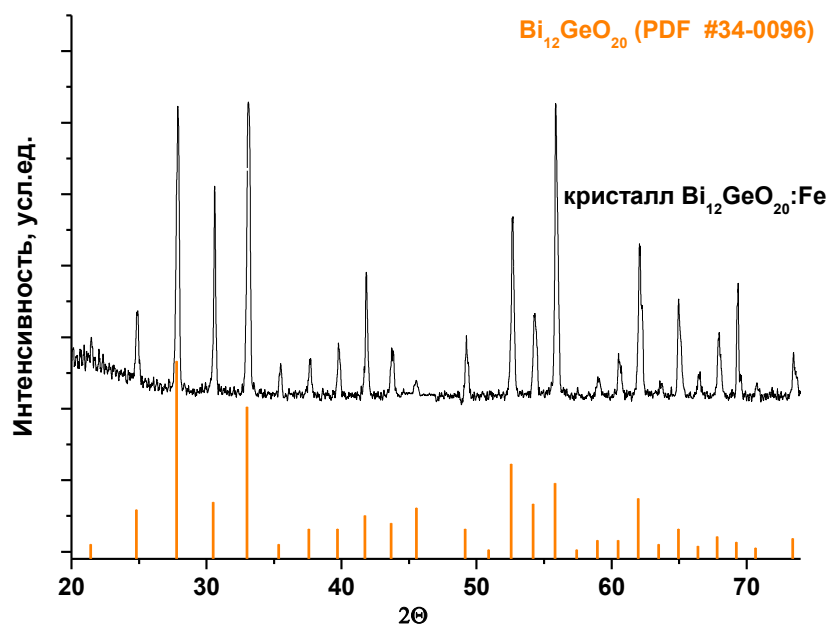


Рис.4.33. Рентгенограмма монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Fe}$

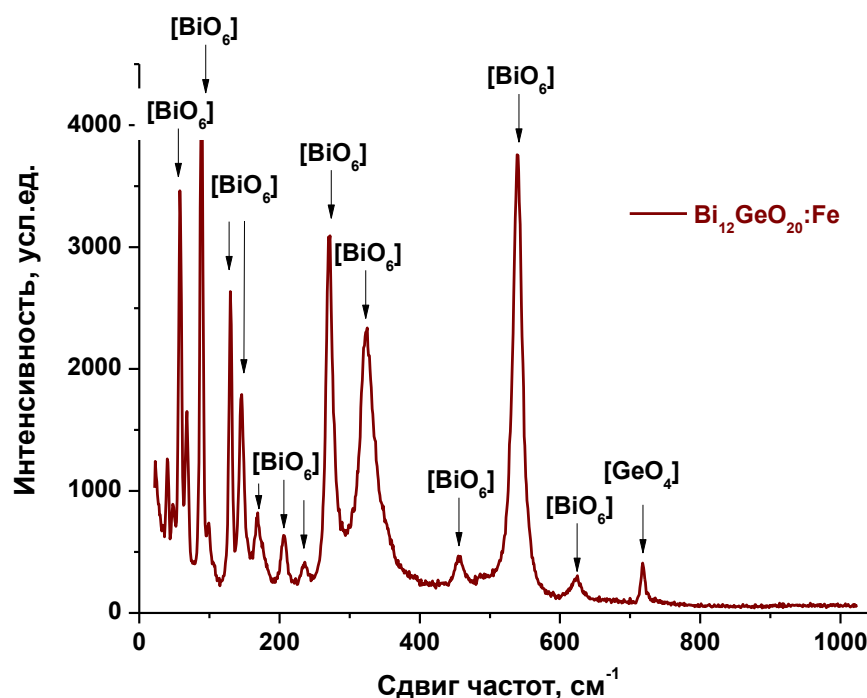


Рис.4.34. Спектры КРС монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Fe}$ .

Спектр поглощения легированного ионами железа силленита представлен на рис.4.35. В нем можно выделить три довольно слабые полосы поглощения в области 500-600 нм, 700-800 нм и 800-950 нм.

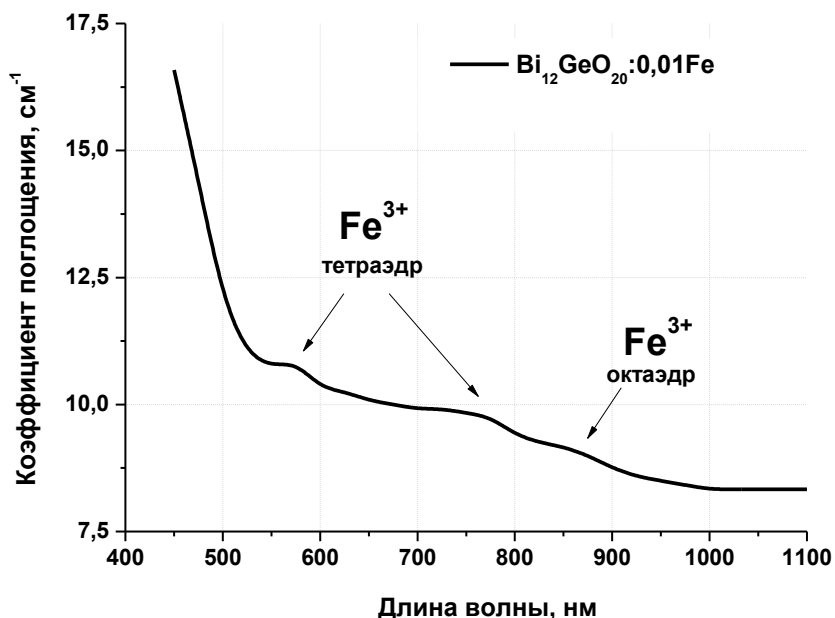


Рис.4.35. Спектр поглощения кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,01\text{Fe}$ .

Согласно [62], широкая полоса поглощения в области 500-600 нм может быть наложением двух переходов  ${}^6A_1(e^2t_2^3) \rightarrow a^4T_1(e^3t_2^2)$  и  ${}^6A_1(t_2g^3e_g^2) \rightarrow a^4T_2(t_2g^4e_g)$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации. Полоса в области 700-800 нм также

принадлежит тетраэдрическим ионам  $\text{Fe}^{3+}$  (переход  ${}^6A_1(t_{2g}^3 e_g^2) \rightarrow {}^4T_1(t_{2g}^4 e_g)$ ). Слабая полоса в области 800-950 нм может принадлежать ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении [64].

Ширина энергетической щели, определенная оценочным методом, для железосодержащих кристаллов составила 2,76 эВ. Эта величина почти совпадает с определенной ранее для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:0,01\text{Cr}$  (2,77 эВ) и также объясняется разупорядочением структуры силленита при вхождении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на место  $\text{Ge}^{4+}$ .



#### 4.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Спектрально-люминесцентными методами установлено, что ионы хрома и железа входят в структуру силленита, замещая  $\text{Ge}^{4+}$  в тетраэдрическом окружении, в виде  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , соответственно.

2. Добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплав вплоть до 30 мол.% не приводит к кристаллизации при синтезе стекол, в то время как при добавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , начиная уже с 1 мол.%, наблюдается формирование кристаллической фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

3. Добавление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  даже в количестве 0,01 мол.% разрушает висмутовые активные центры в стекле. Окислительное воздействие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  заметно слабее и в концентрации 0,1 мол.% приводит к разрушению ВАЦ только в матрице 40-60.

4. Синтез стекла с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в восстановительной атмосфере переводит часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ , что подтверждается данными спектрального анализа. Аналогичная эволюция спектра достигается путем термообработки стекла.

5. Диэлектрические характеристики хромсодержащих стекол определяются преимущественно влиянием матрицы стекла, железосодержащих стекол - совместным влиянием матрицы стекла и введенных ионов железа.

6. Термическая обработка хромсодержащих стекол при температурах, близких к температурам стеклования, в течение длительного времени не приводит к изменениям в спектрах поглощения. Термическая обработка железосодержащих стекол при температурах, близких к температурам стеклования, приводит к смещению края поглощения в длинноволновую область.

7. В железосодержащих стеклах состава 50-50 при термообработке при температурах, близких к температурам стеклования, кристаллическая фаза не образуется. При температурах выше температур стеклования образуется кристаллическая фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ .

# ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

## 5.1. Общее понятие разупорядочения

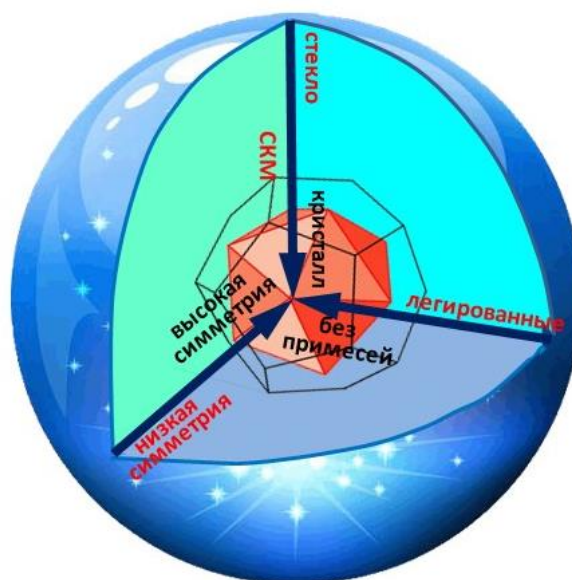


Рис. 5.1. Схематическое изображение взаимного расположения фаз с различной степенью разупорядочения.

Полученные в диссертационной работе комплексные данные для материалов системы  $\text{Vi-Ge-O}$  с учетом разнообразных функциональных свойств и их практического применения могут быть проанализированы с точки зрения степени структурного упорядочения фаз.

С одной стороны, степень структурного упорядочения ( $S$ ) повышается в ряду *аморфная фаза*  $\rightarrow$  *стеклокристаллические материалы*  $\rightarrow$  *кристалл*, изменяясь в условных пределах от 0 до 1. С другой стороны, для кристаллических фаз легирование ионами примесных элементов увеличивает беспорядок в кристалле в ряду *беспримесные (номинально чистые кристаллы)*  $\rightarrow$  *легированные кристаллы*.

Кроме того, кристаллические фазы, как номинально чистые, так и легированные, способны реализовываться в виде структур с разной симметрией (ряд *низкая симметрия*  $\rightarrow$  *высокая симметрия*). Кристаллы низших сингоний

обладают анизотропией функциональных свойств, в то время как аморфные материалы и кристаллы высшей сингонии изотропны и не проявляют сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств.

Наконец, все рассмотренные варианты разупорядочения, могут интерферировать друг с другом (рис.5.1), образуя непрерывную область объектов исследований, которые сочетают в себе преимущества упорядоченности по одной функциональной оси с контролируемым разупорядочением по другим осям в многомерном функциональном пространстве.

## **5.2. Оптические свойства материалов с различной степенью разупорядочения**

Результаты, приведенные в Главе 4, показали, что ВАЦ, отвечающие за поглощение в области ~500 нм и люминесценцию в области 1100-1500 нм, в выбранных в данной работе условиях синтеза образуются только в стеклянных матрицах. Количество ВАЦ в стеклах линейно возрастает с увеличением общей концентрации висмута.

Выращенные кристаллы со структурой силленита не содержат ВАЦ, несмотря на наиболее высокое содержание в них оксида висмута среди всех исследованных в работе матриц. Можно предположить, что упорядоченная структура кристалла не позволяет формироваться ВАЦ, в основе которых лежат ионы висмута в низкой степени окисления в комплексе с вакансией по кислороду. Направленная кристаллизация стекол приводит к разрушению ВАЦ, что так же могло бы говорить о снижении вероятности образования ВАЦ с повышением степени упорядочения (рис.5.2). Однако, термическая обработка стекол при температурах ниже температур стеклования, не приводящая к образованию в детектируемых количествах кристаллических фаз в стекле, тем не менее так же разрушает ВАЦ. Таким образом, повышение степени упорядочения при переходе от аморфной фазы к стеклокристаллической не является единственной причиной разрушения ВАЦ, хотя и не противоречит

предположению об отсутствии ВАЦ в кристаллах вследствие их упорядоченной структуры.

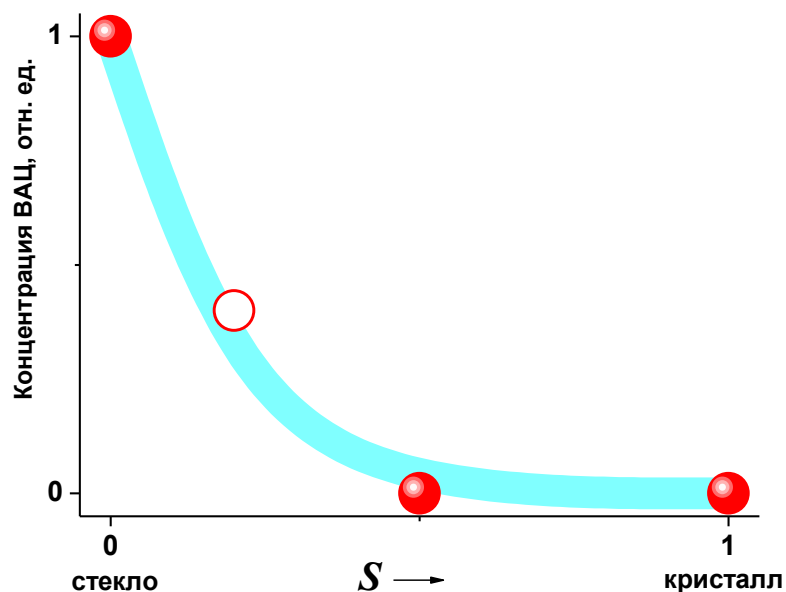


Рис.5.2. Зависимость количества ВАЦ от степени упорядочения фаз в ряду «аморфная фаза – стеклокристаллический материал – кристалл».

Введение в состав стекол ионов хрома или железа приводит к полному или частичному разрушению ВАЦ, соответственно, что связано с окислительным воздействием легирующих ионов (рис.5.3).

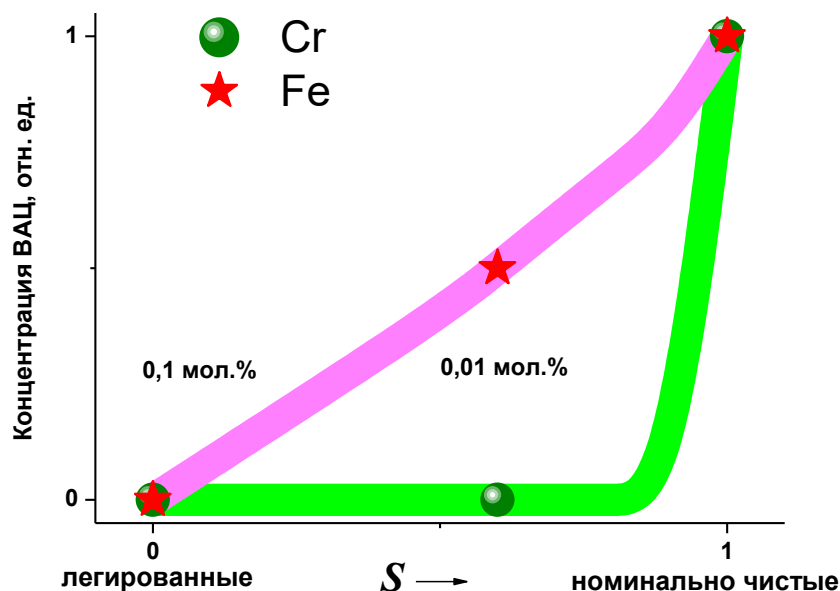


Рис.5.3. Зависимость количества ВАЦ от степени упорядочения фаз в ряду «легируемые – номинально чистые фазы».

В кристаллах силленитов ионы  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , замещая ионы  $\text{Ge}^{4+}$ , повышают

уровень дефектности кристаллов (степень разупорядочения), что находит свое отражение в смещении коротковолнового края поглощения кристаллов в длинноволновую область спектра.

В рамках одинакового разупорядочения изменения величины энергетической щели связаны, в основном, с концентрацией компонентов, составляющих матрицу материала. Так, с ростом концентрации оксида висмута в стеклах происходит уменьшение энергетической щели (рис. 5.4), связанное с ростом вклада связей Vi-O ( $\text{GeO}_2$  – 5,63 эВ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 2,5-3,2 эВ). Повышение упорядочения от стекла к кристаллам закономерно приводит к увеличению энергетической щели за счет уменьшения общей дефектности структуры и исчезновения локальных уровней дефектов вблизи разрешенных зон.

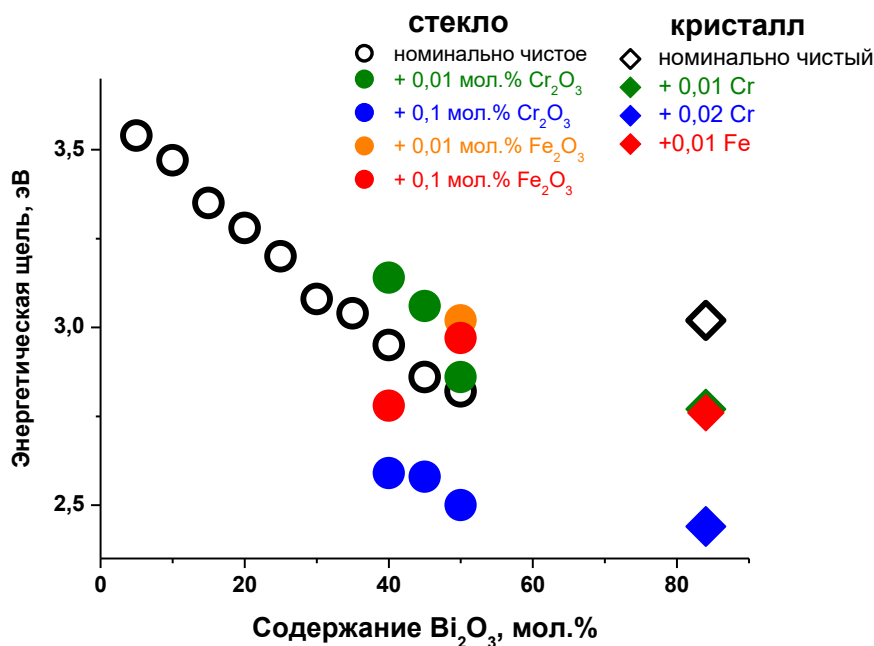


Рис.5.4. Зависимость величины энергетической щели от концентрации оксида висмута в стеклах и кристаллах системы Vi-Ge-O.

С другой стороны легирование кристаллов как хромом, так и железом, приводит к увеличению дефектности и уменьшению величины энергетической щели. В случае аморфной фазы влияние легирования неоднозначно: изменение энергетической щели вызвано интерференцией уровней дефектов, которая может приводить как к увеличению, так и к уменьшению величины энергетической щели. Примеси ионов-окислителей в определенных

концентрациях приводят к исчезновению дефектов матрицы, вызванных восстановленными формами висмута, и таким образом уменьшают общую разупорядоченность. Большие концентрации примесных ионов приводят к увеличению разупорядочения и уменьшению энергетической щели.

## ИТОГИ РАБОТЫ

1. Методом графической термодинамики построены Т-Х-У сечения Р-Т-Х-У диаграммы системы Vi-Ge-O в диапазоне температур 759-1700 К. Выявлено существование 13 моновариантных равновесий на сечении  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  при 1003 К и экспериментально подтверждена корректность построенного изотермического сечения: формирование фазы  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита происходит при соотношениях компонентов, далеких от стехиометрического состава  $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ; область существования фазы  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$  смещена в сторону недостатка кислорода относительно разреза  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .
2. Экспериментально установлено, что в системе Vi-Ge-O на сечении  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  можно получать стекла при содержании  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от 0 до 50 мол.%. При этом добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплав вплоть до 30 мол.% не приводит к кристаллизации, в то время как при добавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , начиная уже с 1 мол.% наблюдается формирование кристаллической фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. Показано, что нелегированные стеклянные образцы во всем исследованном интервале составов характеризуются поглощением в области 500 нм, интенсивность которого определяется концентрацией висмутовых активных центров (ВАЦ). Установлено что в стеклах в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  в диапазоне концентраций  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от 5 до 50 мол.% не более 5 отн.% висмута участвует в формировании висмутовых центров.
4. Установлено влияния технологических параметров на концентрацию ВАЦ в номинально чистых стеклах. Легирование стекол составов  $x\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$  ( $x=40, 45, 50$  мол.%)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в концентрациях от 0,01 мол.% приводит к разрушению ВАЦ, в то время как легирование стекол  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в концентрации, начиная от 0,1 мол.%, приводит к разрушению ВАЦ только в стеклах состава 40  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  - 60  $\text{GeO}_2$ .
5. Показано, что при контролируемой кристаллизации стекол составов  $x\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$  ( $x=45, 50$  мол.%) формируется единственная кристаллическая фаза – сегнетоэлектрическая фаза  $\text{Vi}_2\text{GeO}_5$ . Добавление в расплав  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в концентрациях до 1 мол.% при синтезе стекла не оказывает значительного влияния на фазообразование при последующей кристаллизации.

6. Доказано, что в номинально чистых монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  со структурой силленита ВАЦ не образуются. Исследования спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  показали, что при их легировании как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит замещение иона германия в тетраэдрическом окружении ионами  $\text{Cr}^{4+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ , соответственно.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сперанская Е. И., Аршакуни А. А. Система окись висмута - двуокись германия // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9, № 2. С. 414-421.
2. Levin E. M., Roth R. S. Polymorphism of Bismuth Sesquioxide II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // Journal of research of the National Bureau of Standards. 1964. V. 68A. P. 197-206.
3. Aurivillius B., Lindblom C-I., Stenson P. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // Acta Chemica Scandinavica. 1964. № 18. P. 1555-1557.
4. Grabmaier B. C., Haussühl S., Klüfers P. Crystal growth, structure, and physical properties of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  // Zeitschrift für Kristallographie. 1979. V. 149. № 3-4. P. 261-267.
5. Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Stable and metastable phase equilibrium in system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  // Journal of Crystal Growth. 1996. V. 167. P. 171-175.
6. Zhereb V. P., Skorikov V. M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S121-S145.
7. Gattow G., Frick. H. Beitrage zu den binaren Systemen des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1963. V. 324. P. 287-296.
8. Troemel M., Delicat U., Ducke J., Muench E. International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1991. Powder Diffraction File 42-185.
9. Голубева Е.О. Влияние температуры и парциального давления кислорода на фазообразование в системах Bi-M-O (M=Ge, Sn, P): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2012. 22 с.
10. Simon S., Udvar A. D. Effect of Gadolinium on the Structure and Magnetic Properties of Glass and Glass-Ceramic Sillenites // Journal of the American Ceramic Society. 2010. V. 93. № 9. P. 2760-2763.
11. Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Каргин Ю. Ф., Сарин В. А., Канепит В. Н., Симонов В. И. Нейтронографическое исследование монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  со структурой эвлитина // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 361-364.

12. Papazoglou D. G., Apostolidis A. G., Vanidhis E. D. Measurement of the electro-optic coefficient of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) crystals // *Synthetic metals*. 1996. V. 83. P. 281-285.
13. Акимов Ю. К. Детекторы ядерных излучений на основе неорганических сцинтилляторов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1994. Т. 25. № 1. С. 229-284.
14. Рез И.С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью // *Успехи физических наук*. 1967. Т. 93. № 4. С. 633-674.
15. Каминский А. А., Кравцов Н. В., Наумкин Н. И., Чекина С. Н., Фирсов В. В. Поляризационные магнитооптические эффекты в непрерывном  $\text{Nd}^{3+}:\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ -лазере ( $\lambda=1.06425$  и  $1.3418$  мкм) с полупроводниковой накачкой // *Квантовая электроника. Письма в редакцию*. 2000. Т. 30. № 4. С. 283-284.
16. Фирсов А. В., Скороходов И. Е., Астафьев А. В., Буш А. А., Стефанович С. Ю., Веневцев Ю. И. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  // *Кристаллография*. 1984. Т. 29. № 3. С. 509-512.
17. Pengpat K., Holland D. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. V. 23. P.1599-1607.
18. Gavrishchuk E., Zyкова M., Mozhevitina E. Avetisov R., Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // *Physica Status Solidi A*. 2017. P. 1700457 (1-7).
19. Скоробогатова О. В. Фазовые равновесия в системе Ва-Сu-О<sub>2</sub>: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1996. 12 с.
20. Smith J. F., Carlson O. N. Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook. 1992. V. 3. 1741 P.
21. Trumbore F. A., Thurmond C. D., Kowalchik M. Germanium-Oxygen System // *The Journal of Chemical Physics*. 1956. V. 24. № 5, P. 1112.
22. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J., Lukas H. L., Fries S. G. The Bismuth-Oxygen System // *Journal of Phase Equilibria*. 1995. V. 16. № 3. P.223-234.

23. Imaoka M. Glass-formation Range and Glass Structure // Advances in glass technology. Part I. Plenum Press. N.-Y. 1962. P.149-164.
24. Beneventi P., Bersani D., Lottici P. P., Kovacs L., Cordioli F. Raman study of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses// Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. V. 192-193. P. 258-262.
25. Немилов С. В., Бурунова О. Н. Исследование вязкости, упругих свойств и кристаллизации стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 2. С. 140-144.
26. Kusz B., Trezebiatowski K. Bismuth germanate and bismuth silicate glasses in cryogenic detectors //Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 319. P. 257-262.
27. Riebling E. F. Depolymerization of  $\text{GeO}_2$  and  $\text{GeO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses by  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // Journal of materials science. 1974. V. 9. P. 753-760.
28. Феделеш В. И., Куценко Я. П., Туряница И. Д., Чепур Д. В. Упругооптические характеристики стекол системы  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 2. С. 247-248.
29. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / Пер. с англ. Е. Ф. Медведева. М.: Мир. 2006. 288 с.
30. Maeder Th. Review of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based glasses for electronics and related applications // International Materials Reviews. 2012. V. 58. № 1. P. 3-40.
31. Kusz B., Trezebiatowski K., Barczynski R. J. Ionic conductivity of bismuth silicate and bismuth germanate glasses // Solid State Ionics. 2003. V. 159. P. 293-299.
32. Kusz B., Trzebiatowski K., Gazda M., Murawski L. Structural studies and melting of bismuth nanocrystals in reduced bismuth germanate and bismuth silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 328. № 1-3. P. 137-145.
33. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification // Optics Letters. 2004. V. 29. № 17. P.1998-2000.
34. Дианов Е. М. О природе  $\text{Bi}$ -центров в стекле, излучающих в ближней ИК области спектра // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 4. С. 283-285.

35. Denker B., Galagan B., Osiko V., Shulman I., Sverchkov S., Dianov E. The IR emitting centers in Bi-doped Mg-Al-Si oxide glasses // *Laser Physics*. 2009. V. 19. № 5. P. 1105-1111.
36. Meng X. G., Qiu J. R., Peng M. Y., Chen D. P., Zhao Q. Z., Jiang X. W., Zhu C. S. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses // *Optics Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1635-1642.
37. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // *Japanese Journal of Applied Physics. Part 2*. 2001. Lett. 40. L279-L281.
38. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Zhu C. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses // *Optics Letters*. 2005. V. 30. № 18. P. 2433-2435.
39. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y. Luminescence Characteristics of Te- and Bi-Doped Glasses and Glass-Ceramics // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2007. V. 115. № 1340. P. 259–263.
40. Вебер А. А., Усович О. В., Трусов Л. А., Казин П. Е., Цветков В. Б. Люминесцентные центры в силикатном и германатном стеклах, активированных висмутом // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2012. № 11. С. 3-12.
41. Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional dependence of the optical properties of bismuth doped lead-aluminum-germanate glass // *Optical Materials*. 2010. V. 32. № 9, P. 1028–1034.
42. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Origin of near-IR luminescence in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses: first-principle study // *Optical Materials Express*. 2015. V. 5. № 1. P. 163-168.
43. Aldica G., Polosan S. Investigations of the non-isothermal crystallization of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (2:3) glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. P. 1221-1227.
44. Cho J. H., Kim S. J., Yang Y. S. Structural change in  $\text{Bi}_4(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_3\text{O}_{12}$  glasses during crystallization // *Solid State Communications*. 2001. V. 119. P. 465-470.

45. Kantha P., Sirisoonthorn S., Pengpat K. The Effect of Processing Parameters on Properties of  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  Glass Ceramics // *Advanced Materials Research*. 2008. V. 55-57. P. 437-440.
46. Kantha P., Pengpat K., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Eitssayeam S., Intatha U., Sirisoonthorn S. Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Lead-Free  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  Ferroelectric Glass Ceramics // *AIP Conference Proceedings*. 2009. V. 1151. P.166.
47. Kantha P., Pisitpipathsin N., Leenakul W., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Sirisoonthorn S., Pengpat K. Enhanced Electrical Properties of Lead-Free  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing // *Ferroelectrics*. 2011. V. 416. № 1. P. 158-167.
48. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1979. 360 с.
49. Munin E., Villaverde A., Bass M., Richardson K. C. Optical absorption, absorption saturation and a useful figure of merit for chromium doped glasses // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. V. 58. № 1. P. 51-57.
50. Sharonov M. Yu., Bykov A. B., Owen S., Petricevic V., Alfano R. R., Beall G. H., Borrelli N. Spectroscopic study of transparent forsterite nanocrystalline glass-ceramics doped with chromium // *Journal of the Optical Society of America B*. 2004. V. 21. № 11. P. 2046-2052.
51. Rao G. V., Veeraiah N. Study on certain physical properties of  $\text{R}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. V. 339. P. 54-64.
52. Горшков О. Н., Дианов Е. М., Звонков Н. Б., Максимов Г. А., Протопопов В. Н., Чигиринский Ю. И. Люминесценция пленок  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  в ближней ИК области спектра // *Квантовая электроника*. 2000. Т. 30. № 3. С. 261-262.
53. Streck W., Deren P. J., Lukowiak E., Hanuza J., Drulis H., Bednarkiewicz A., Gaishun V. Spectroscopic studies of chromium-doped silica sol-gel glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 288. P. 56-65.

54. Ardelean I., Peteanu M., Simon V., Bob C., Filip S. EPR and magnetic susceptibility studies of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  glasses // *Journal of Materials Science*. 1998. V. 33. № 2. P. 357-362.
55. Бокин Н. М., Захаров В. К., Колобков В. П., Можева Г. А., Николаев Л. Ф. Особенности оптических спектров поглощения и люминесценции трехвалентного хрома в стекле // Сб. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. С. 367-370.
56. Кучук Ж. С. Синтез и свойства кристаллов и пленок силленитов, содержащих ионы переходных элементов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ : дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 136 с.
57. Егорышева А. В. Физико-химические основы направленного синтеза монокристаллов силленитов с регулируемыми функциональными характеристиками: дис. ... докт. хим. наук. М., 2005. 310 с.
58. Каргин Ю. Ф., Бурков В. И., Марьин А. А., Егорышева А. А. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: РАН, 2004. 430 с.
59. Черней Н. В., Надолинный В. А., Иванникова Н. В., Гусев В. А., Куприянов И. Н., Шлегель В. Н., Васильев Я. В. Особенности вхождения ионов хрома в кристаллическую структуру ВГО // *Журнал структурной химии*. 2005. Т. 46. № 3. С. 444-450.
60. Ardelean I., Peteanu M., Simon V., Filip S., Ciorcas F., Todor I. Electron paramagnetic resonance study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  glasses // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 196-197. P. 257-258.
61. Халилов В. Х., Пивоваров С. С. Проявление примеси железа в области края фундаментального поглощения кварцевых стекол. // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 4. С. 453-457.
62. Srinivasarao G., Veeraiah N. The role of iron ions on the structure and certain physical properties of  $\text{PbO-As}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002. V. 63. P. 705-717.

63. Fang X., Ray Ch. S., Mogus-Milankovic A., Day D. E. Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 283. P. 162-172.
64. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных элементов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
65. Горащенко 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. 2012. 94 с.
66. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. // *Physica Status Solidi*. 1966. V. 15. P. 627.
67. Косяченко Л. А., Склярчук В. М., Масляничук О. Л. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  // *Физика и техника полупроводников*. 2011. Т. 45. № 10. С. 1323-1330.
68. Garcia dos Santos M., Moreira R. C. M., Gouveia de Souza A., Lebullenger R., Hernandez A. C., Leite E. R., Paskocimas C. A., Longo E. Ceramic crucibles: a new alternative for melting of PbO-BiO<sub>1.5</sub>-GaO<sub>1.5</sub> glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 319. P. 304-310.
69. Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J. M. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 761-768.
70. Nishii J., Fukumi K., Yamanaka H., Kawamura K., Hosono H., Kawazoe H. Photochemical reactions in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses induced by ultraviolet irradiation: Comparison between Hg lamp and excimer laser// *Physical Review B*. 1995. V. 52. № 3. P. 1661-1665.
71. Суровой Э. П., Бугерко Л. Н., Суровая В. Э., Бин С. В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 4. С. 702-709.

72. Жуков В. П., Жуковский В. М., Зайнуллина В. М., Медведева Н. И. Электронная структура и химическая связь в полиморфных модификациях оксида висмута // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1029-1036.
73. Pynenkov A. A., Nishchev K. N., Kyashkin V. M., Tomilin O. B., Boyarkina O. V., Firstov S. V. Near-infrared luminescent barium gallium-germanate glasses and glassceramics doped with bismuth // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 111-117.
74. Hughes M. A., Gwilliam R. M., Homewood K., Gholipour B., Hewak D. W., Lee T.-H., Elliott S. R., Suzuki T., Ohishi Y., Kohoutek T., Curry R. J. On the analogy between photoluminescence and carrier-type reversal in Bi- and Pb-doped glasses // Optics Express. 2013. V. 21. № 7. P. 8101-8115.
75. Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A., Seth V. P., Kishore N. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on the optical band gap, density and electrical conductivity of  $\text{MO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) glasses // Materials Chemistry and Physics. 2005. V. 90. № 1. P. 83–89.
76. Mihailova B., Gospodinov M., Konstantinov L. Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between  $\text{Bi}_{12}(\text{Si}, \text{Mn})\text{O}_{20}$  single crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1999. V. 60. P. 1821-1827.
77. Mihailova B., Bogachev G., Marinov V., Konstantinov L. Raman spectroscopy study of sillenites. II. Effect of doping on Raman spectra of  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1999. V. 60. P. 1829-1834.
78. Гулюян Ю. А. Кинетика превращений оксидов хрома при варке стекол // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 3-5.
79. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from bismuthgermanate glasses and its manipulation through oxidants // Optical Materials Express. 2012. V. 2. № 10. P. 1320-1328.
80. Simon V. Iron effect on dielectric properties of calcium-silica-phosphate glasses // Modern Physics Letters B. 2002. V. 16. № 18. P. 677-683.
81. Егорышева А. В., Бурков В. И., Горелик В. С., Каргин Ю. Ф., Червяков А. В. Комбинационное рассеяние света в кристаллах со структурой силленита // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 511-518.



82. Petricevic V., Bykov A. B., Evans J. M., Alfano R. R. Room-temperature near-infrared tunable laser operation of  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  // *Optics Letters*. 1996. V. 21. № 21. P. 1750-1752.
83. Briat B., Topa V., Laulan Boudy C., Launay J. C. Sites and valencies of chromium in bismuth germanates: a magnetic circular dichroism and absorption study // *Journal of Luminescence*. 1992. V. 53. № 1-6. P. 524-528.
84. Kuck S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers // *Applied Physics B*. 2001. V. 72. № 5. P. 515-562.
85. Hazenkamp M. F., Gudel H. U. Luminescence properties of chromium(V) doped into various host lattices // *Journal of Luminescence*. 1996. V. 69. № 5-6. P. 235-244.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Температурные сечения тройной диаграммы Vi-Ge-O.

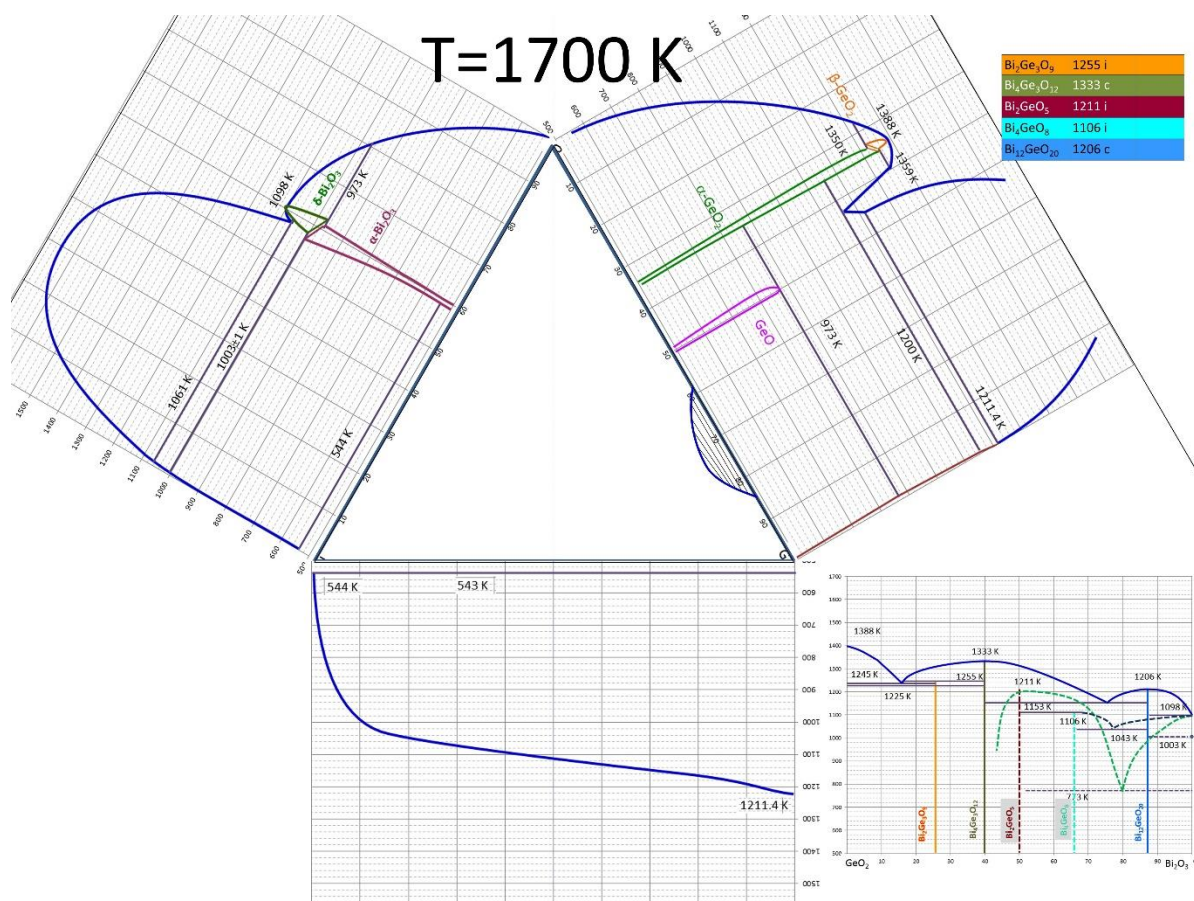


Рис. П1.1. Сечение тройной диаграммы системы Vi-Ge-O при 1700 К.

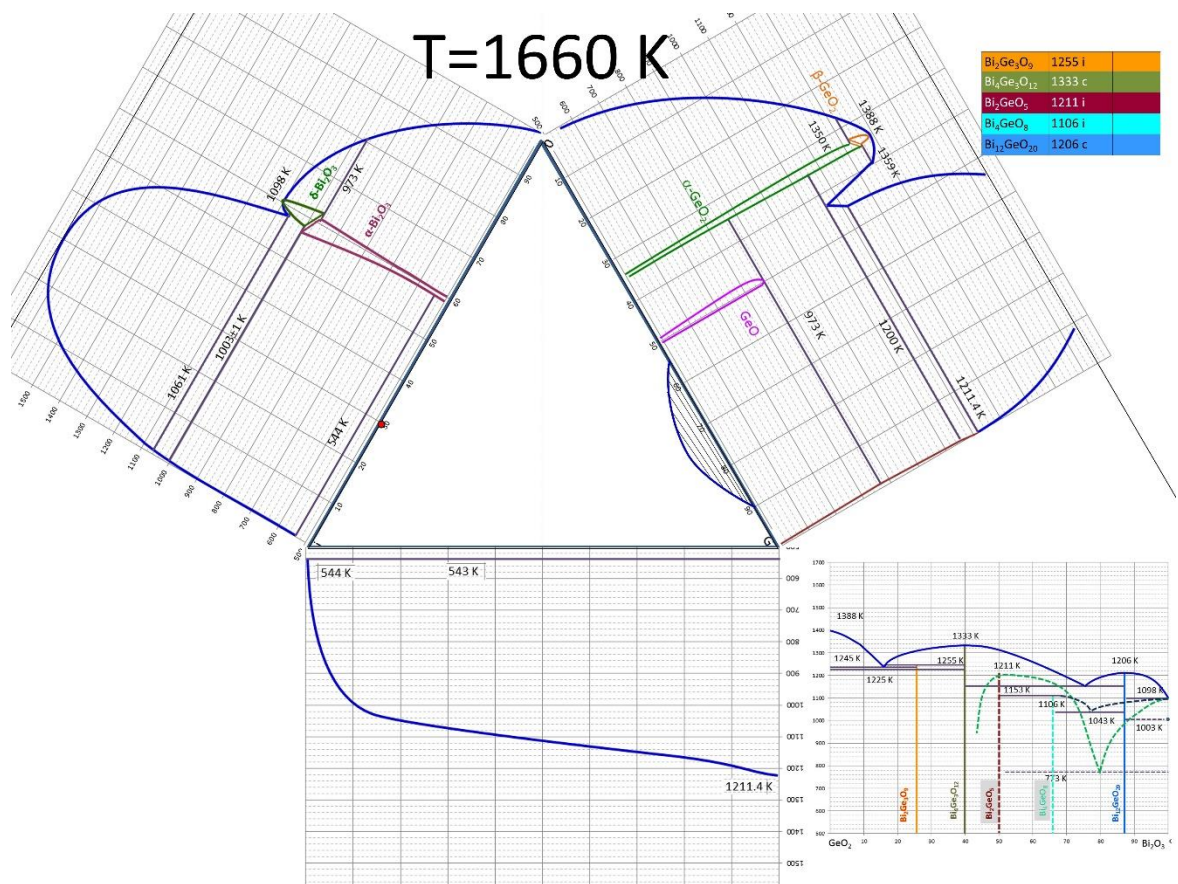


Рис. П1.2. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1660 K.

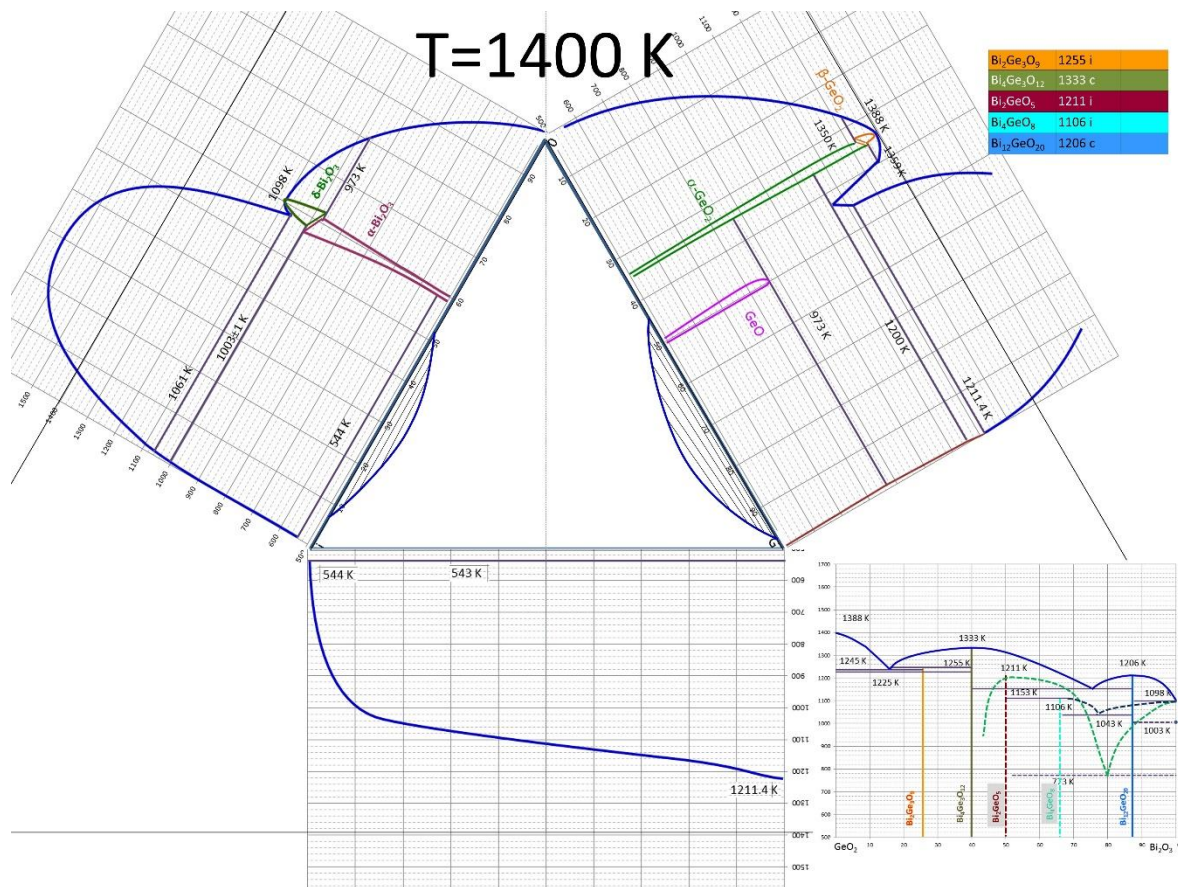


Рис. П1.3. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1400 K.

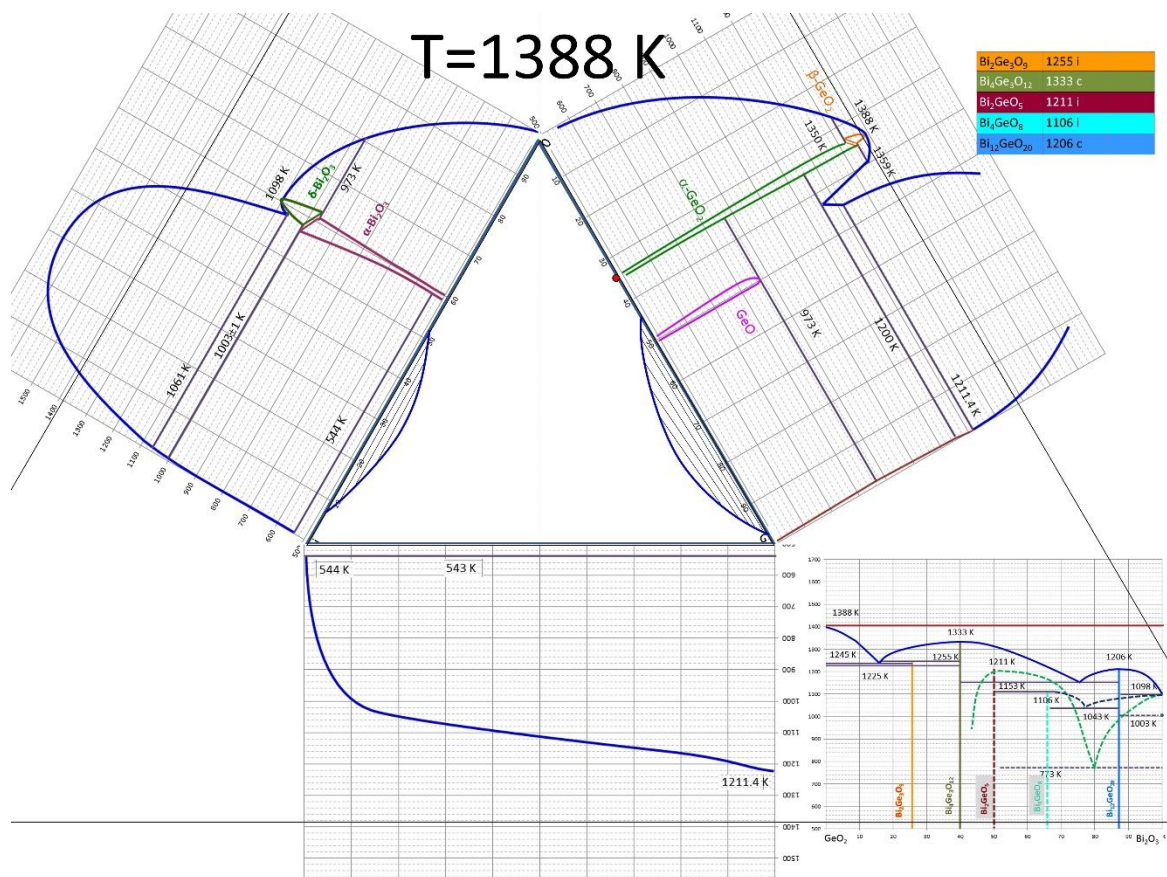


Рис. П1.4. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1388 K.

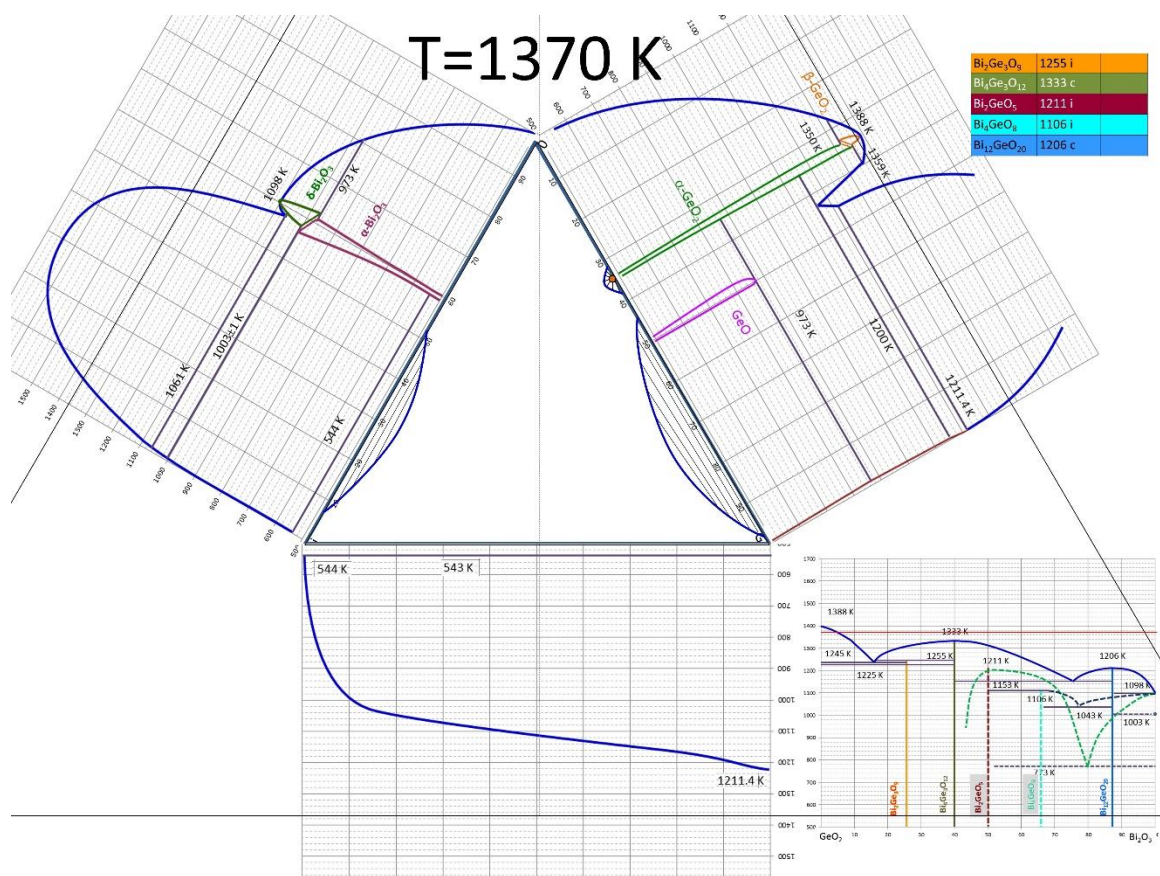


Рис. П1.5. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1370 K.

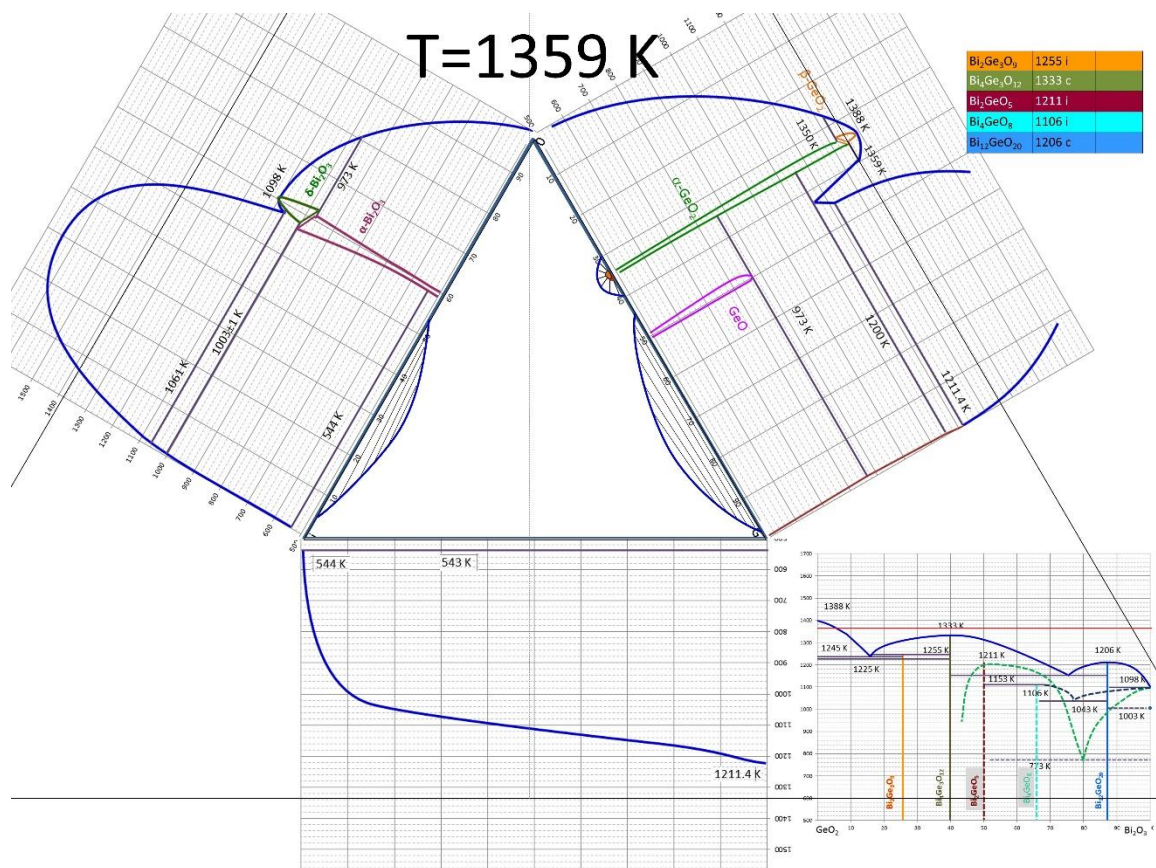


Рис. П1.6. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1359 К.

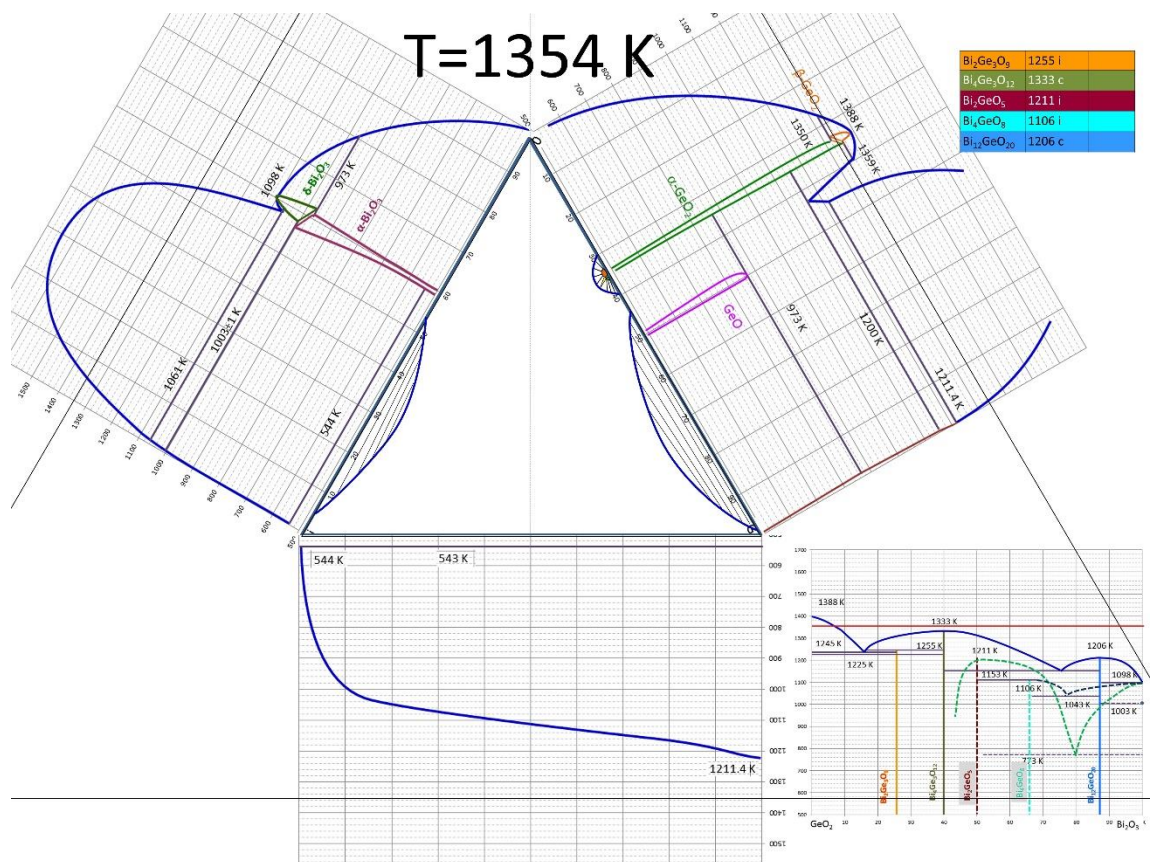


Рис. П1.7. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1354 К.

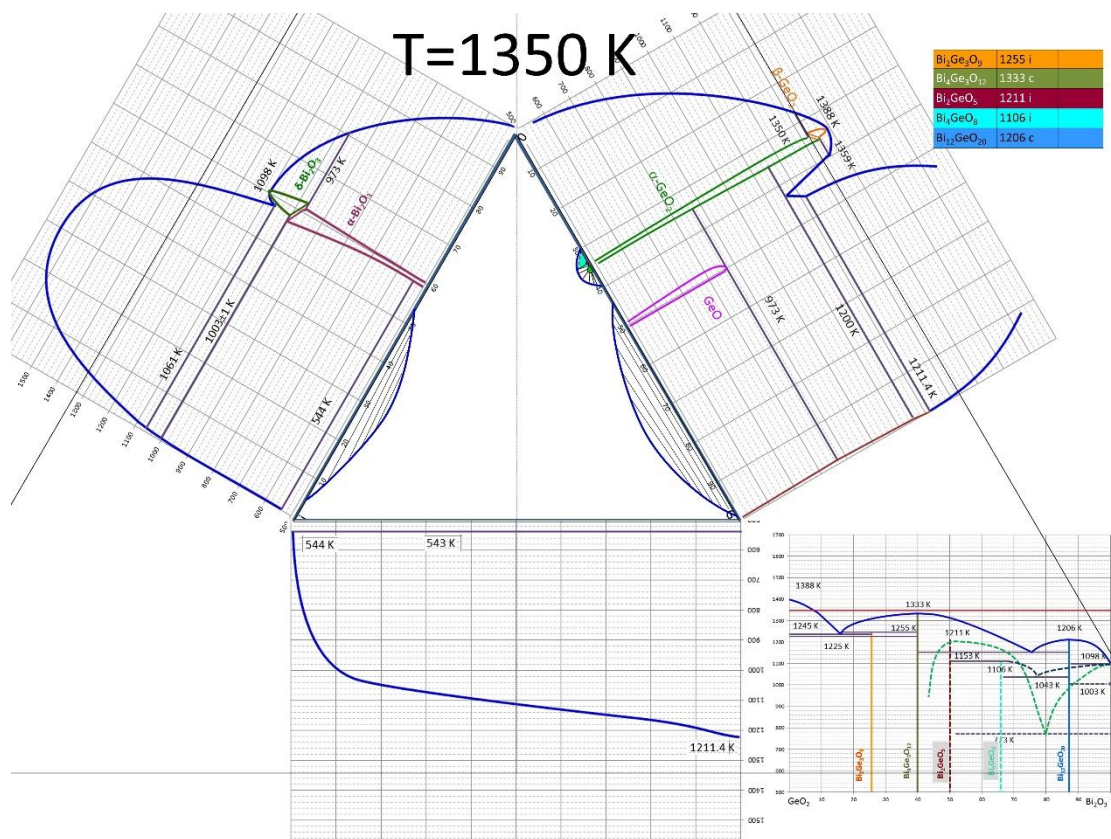


Рис. П1.8. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1350 K.

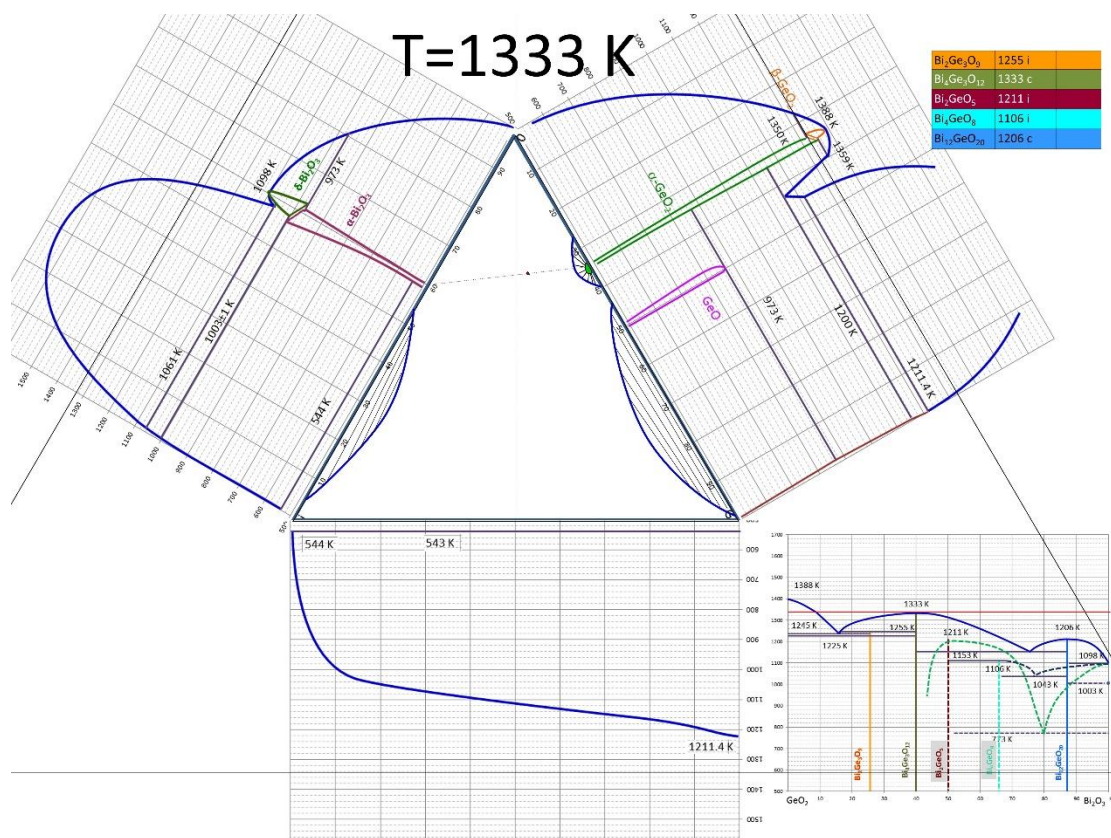


Рис. П1.9. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1333 K.

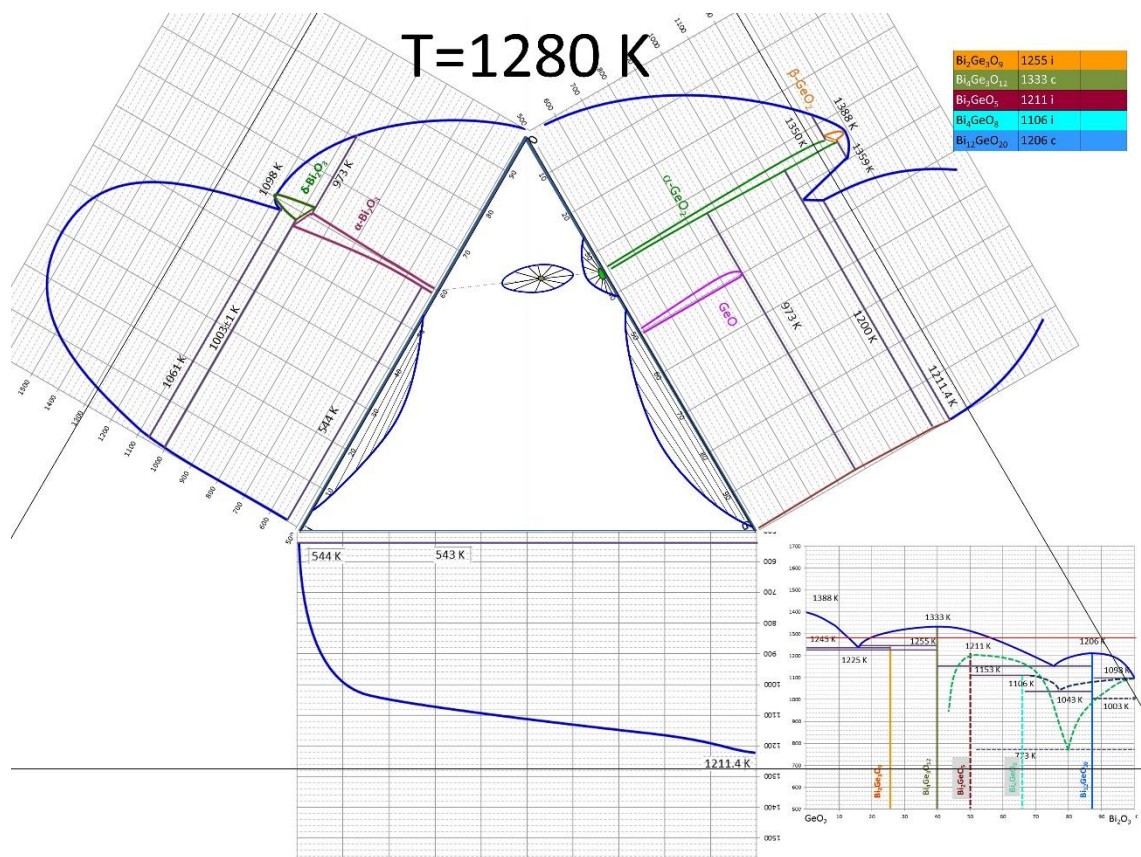


Рис. П1.10. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1280 K.

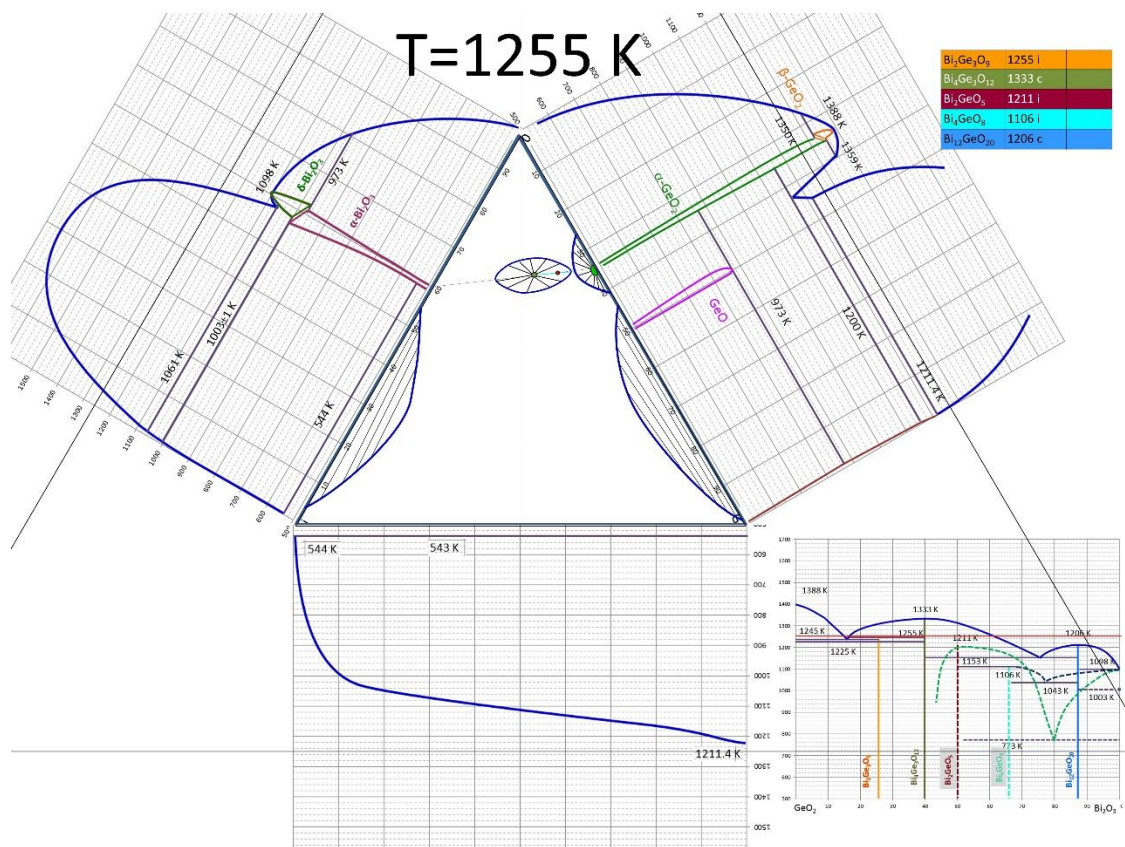


Рис. П1.11. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1255 K.

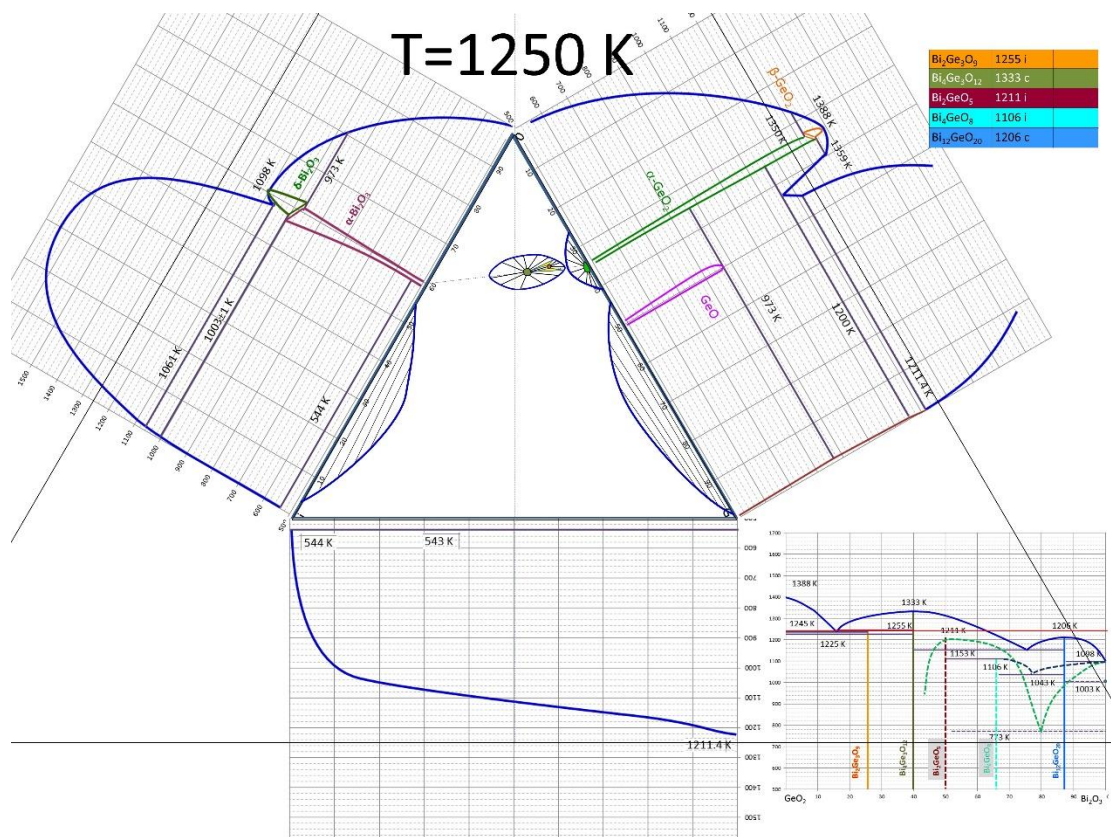


Рис. П1.12. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1250 K.

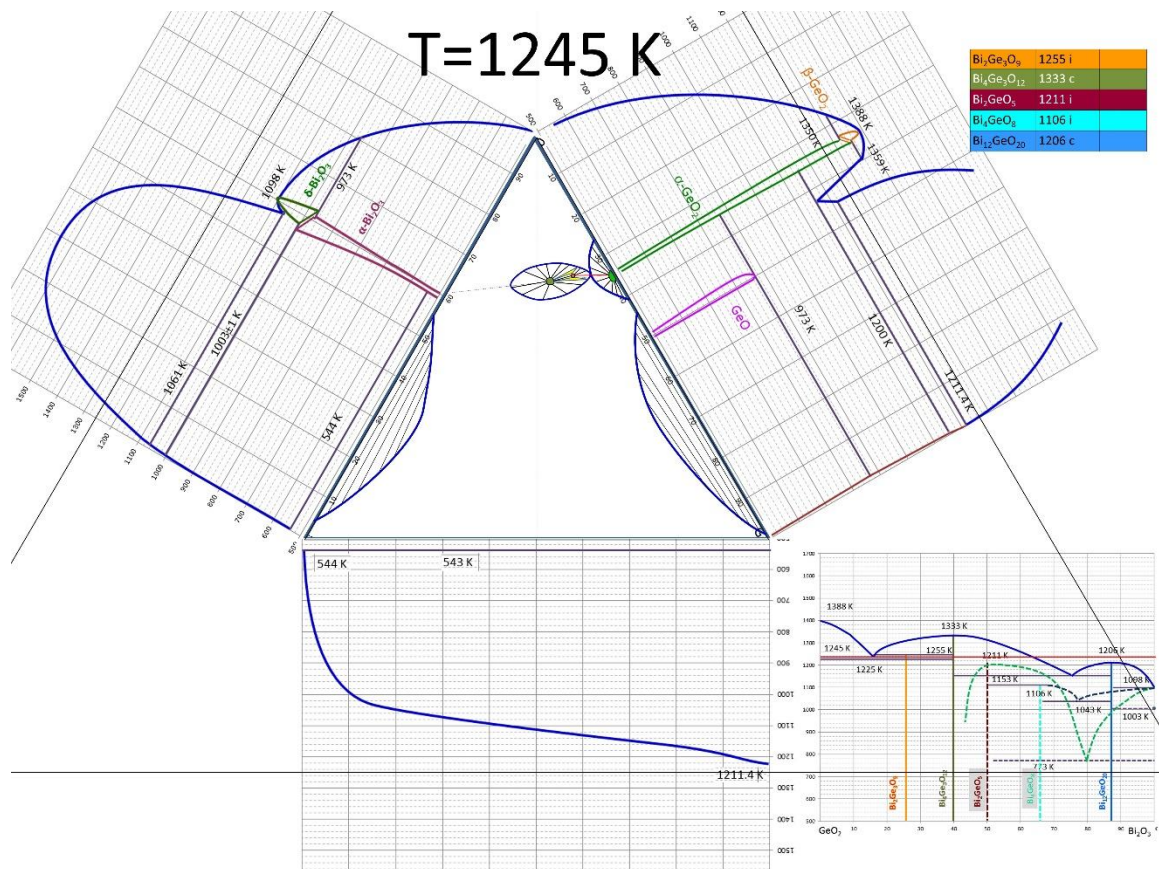


Рис. П1.13. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1245 K.



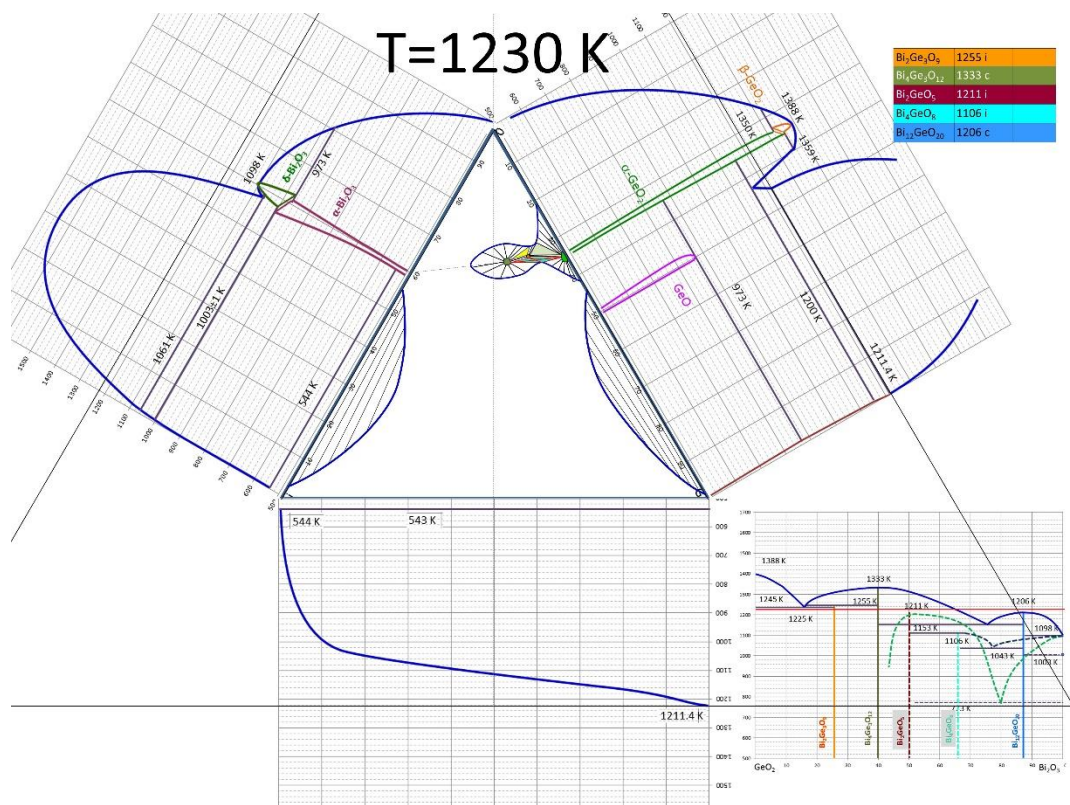


Рис. П1.14. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1230 К.

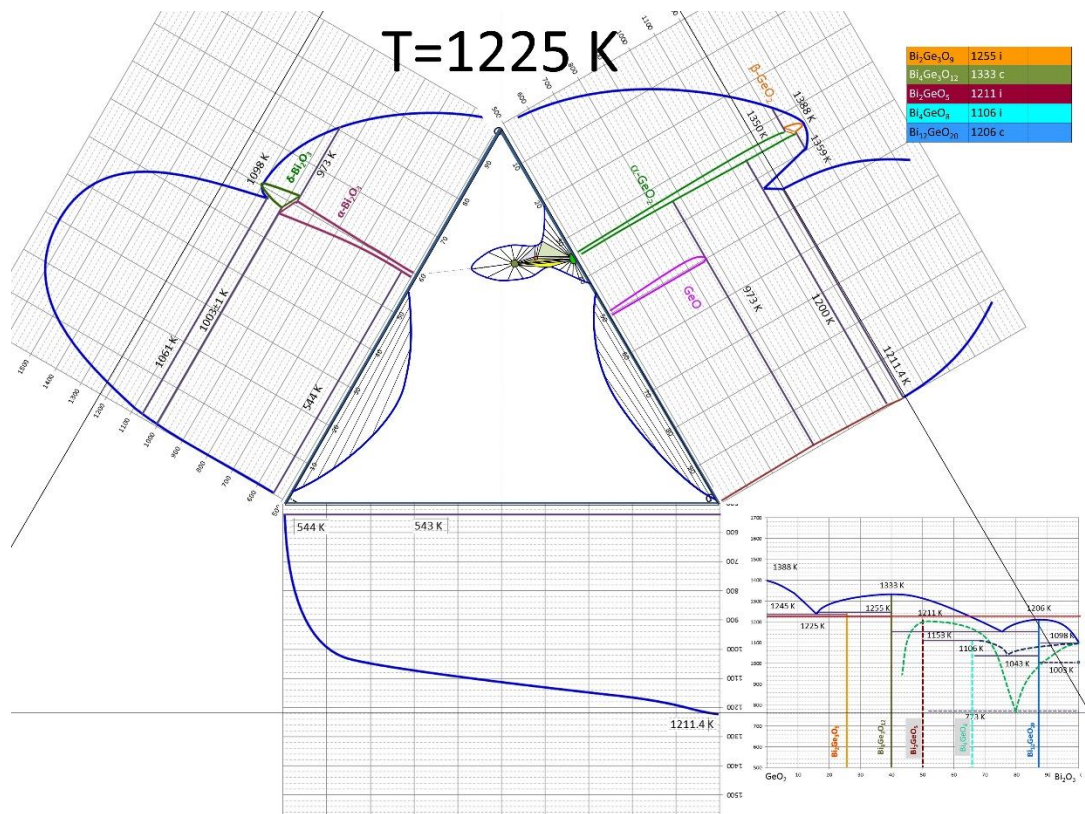


Рис. П1.15. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1225 К.

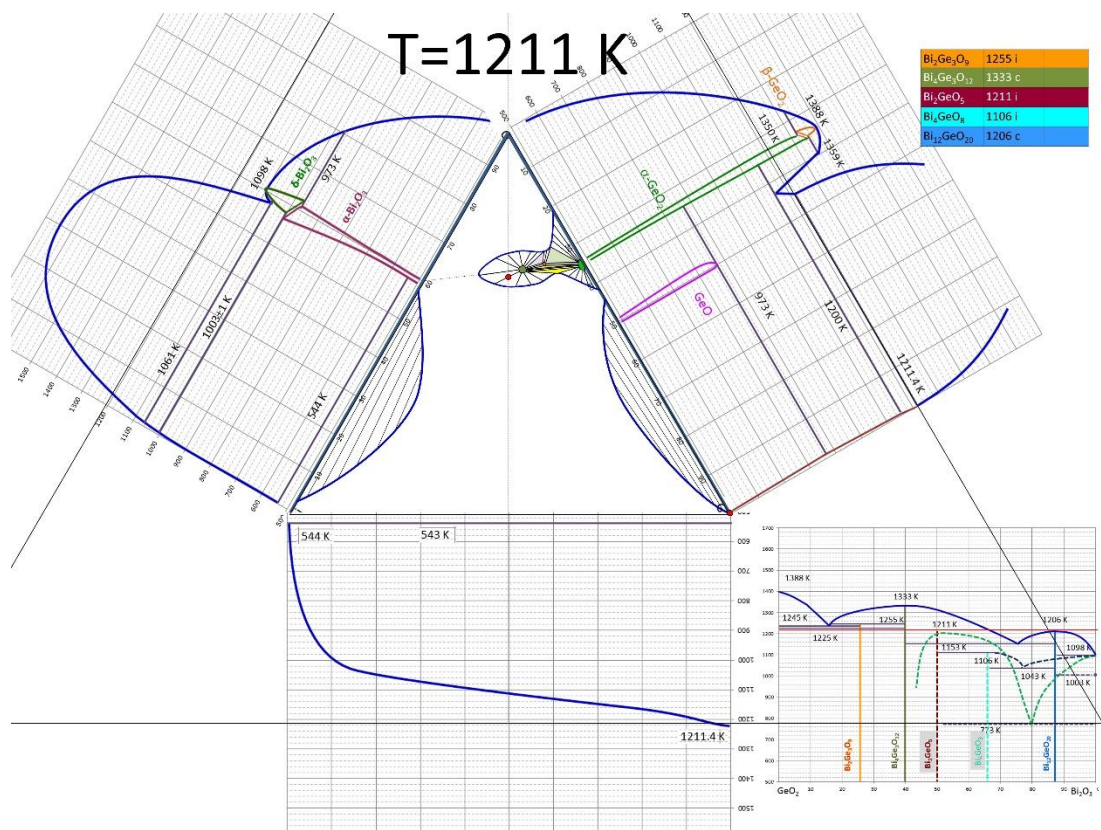


Рис. П1.16. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1211 К.

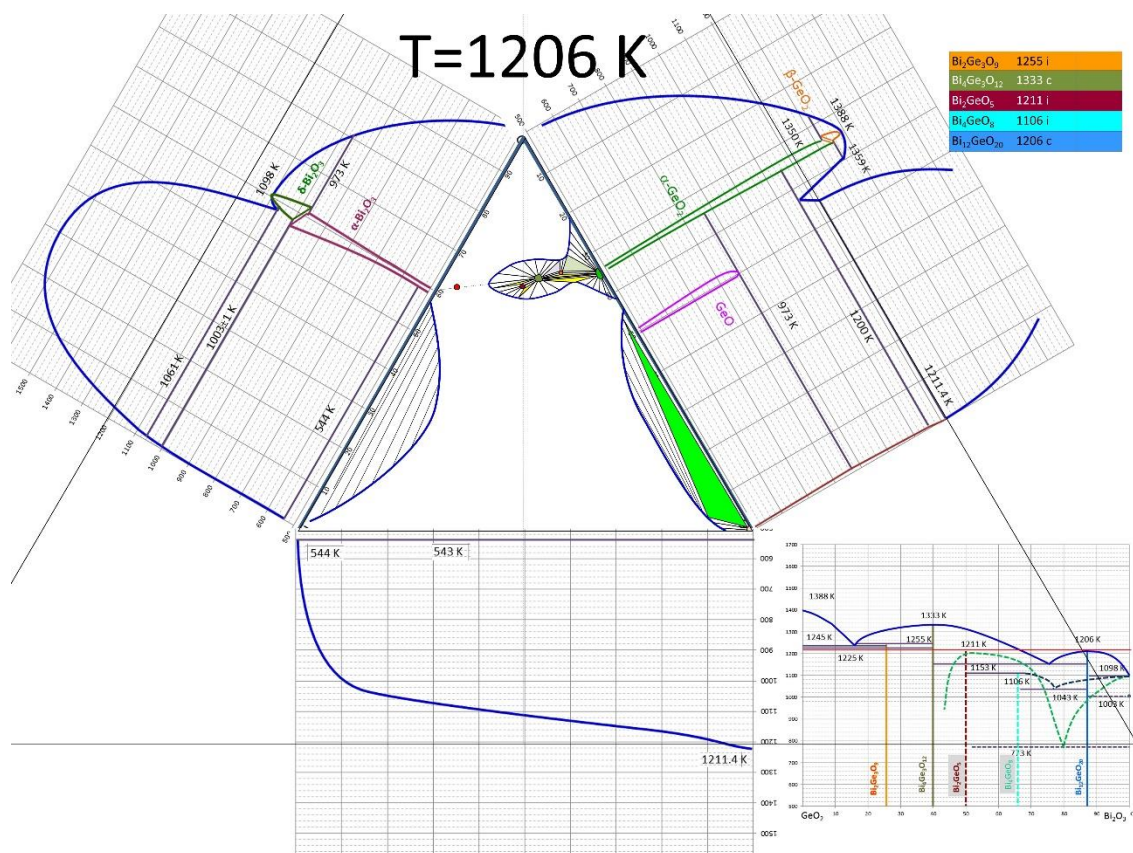


Рис. П1.17. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1206 К.

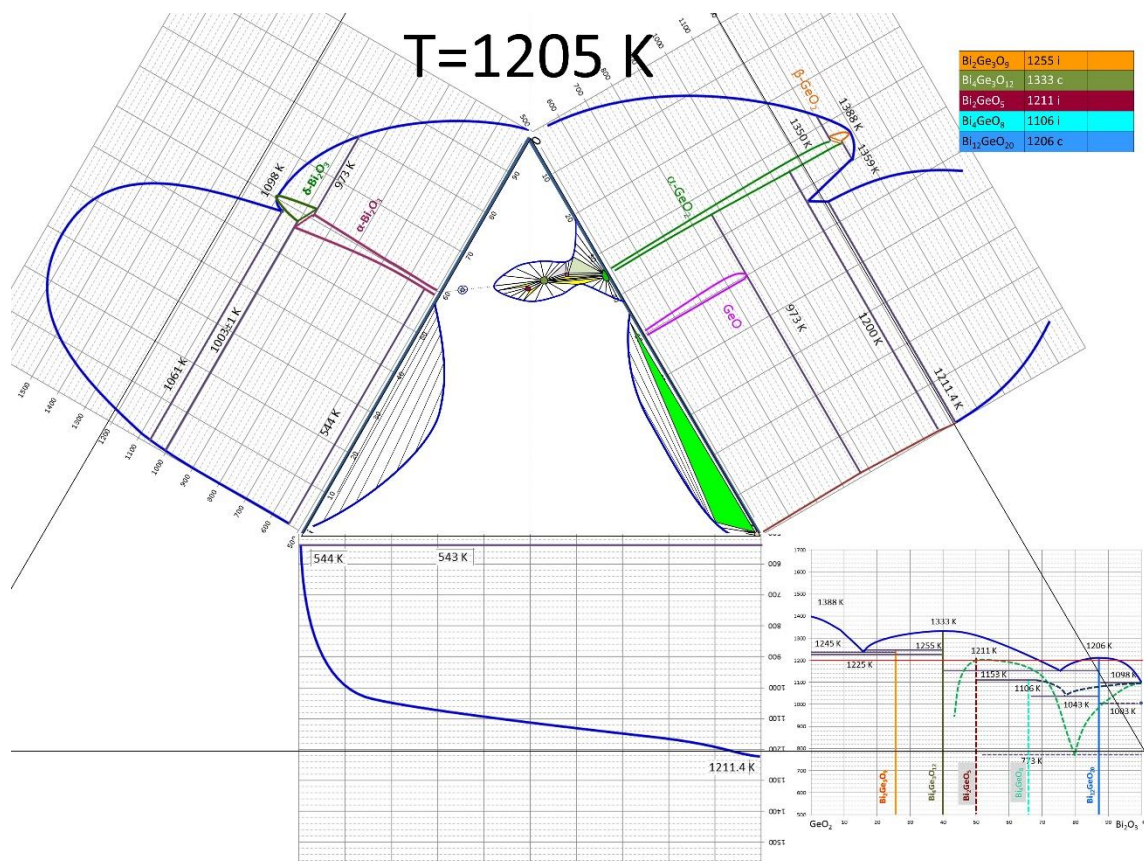


Рис. П1.18. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1205 K.

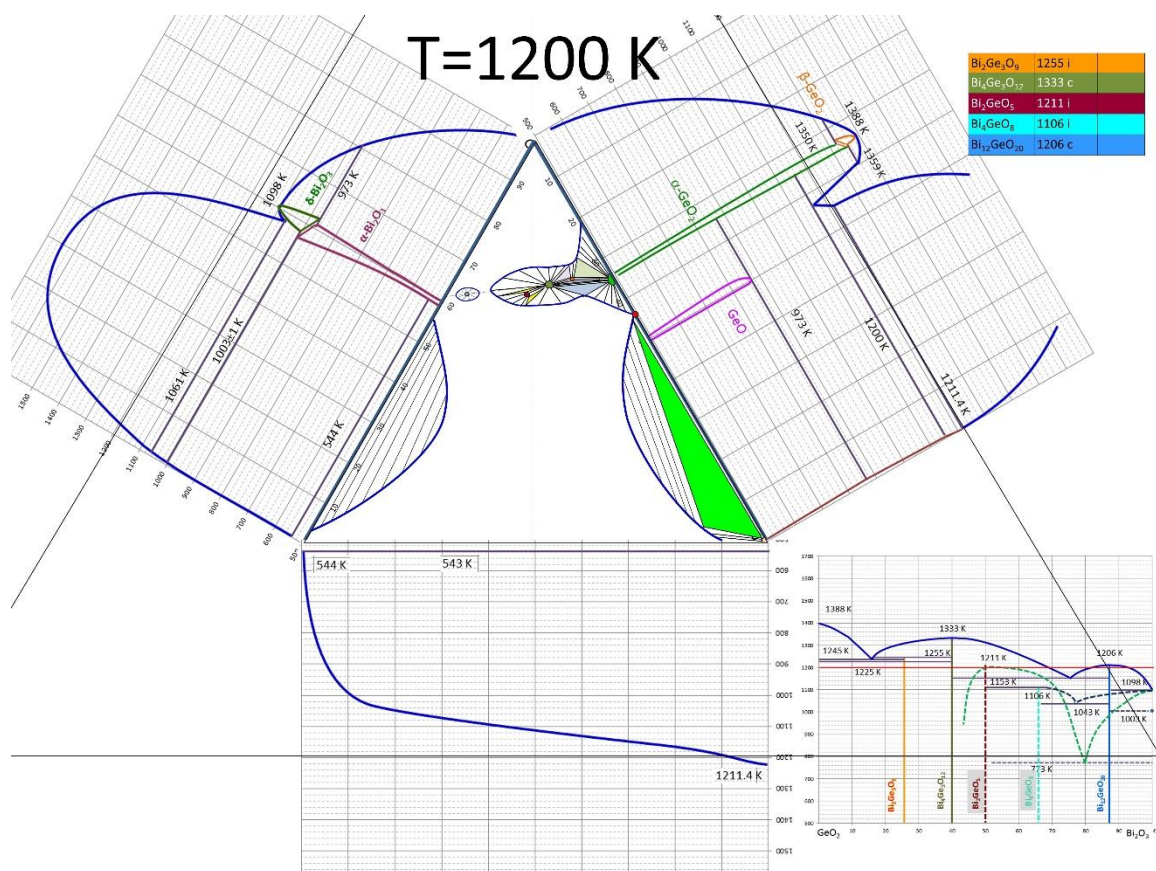


Рис. П1.19. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1200 K.



Рис. П1.20. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1170 К.

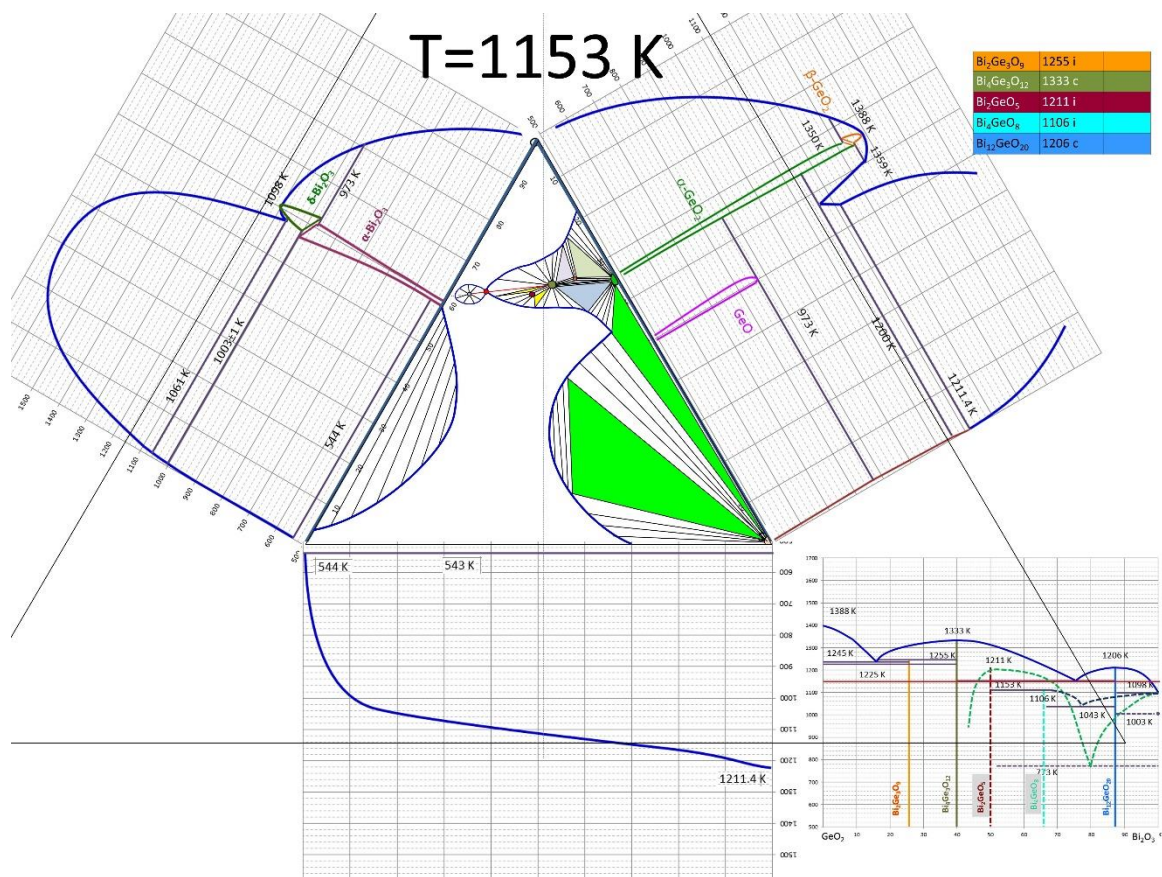


Рис. П1.21. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1153 К.

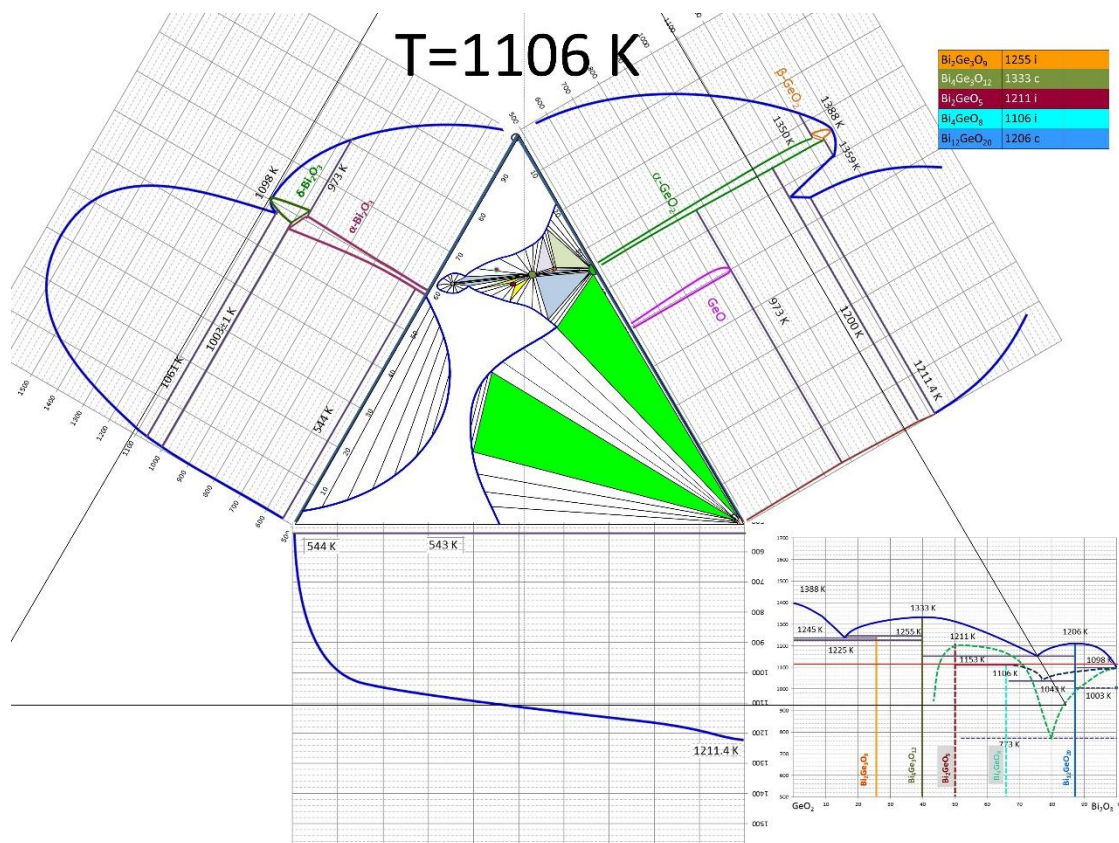


Рис. П1.22. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1106 К.

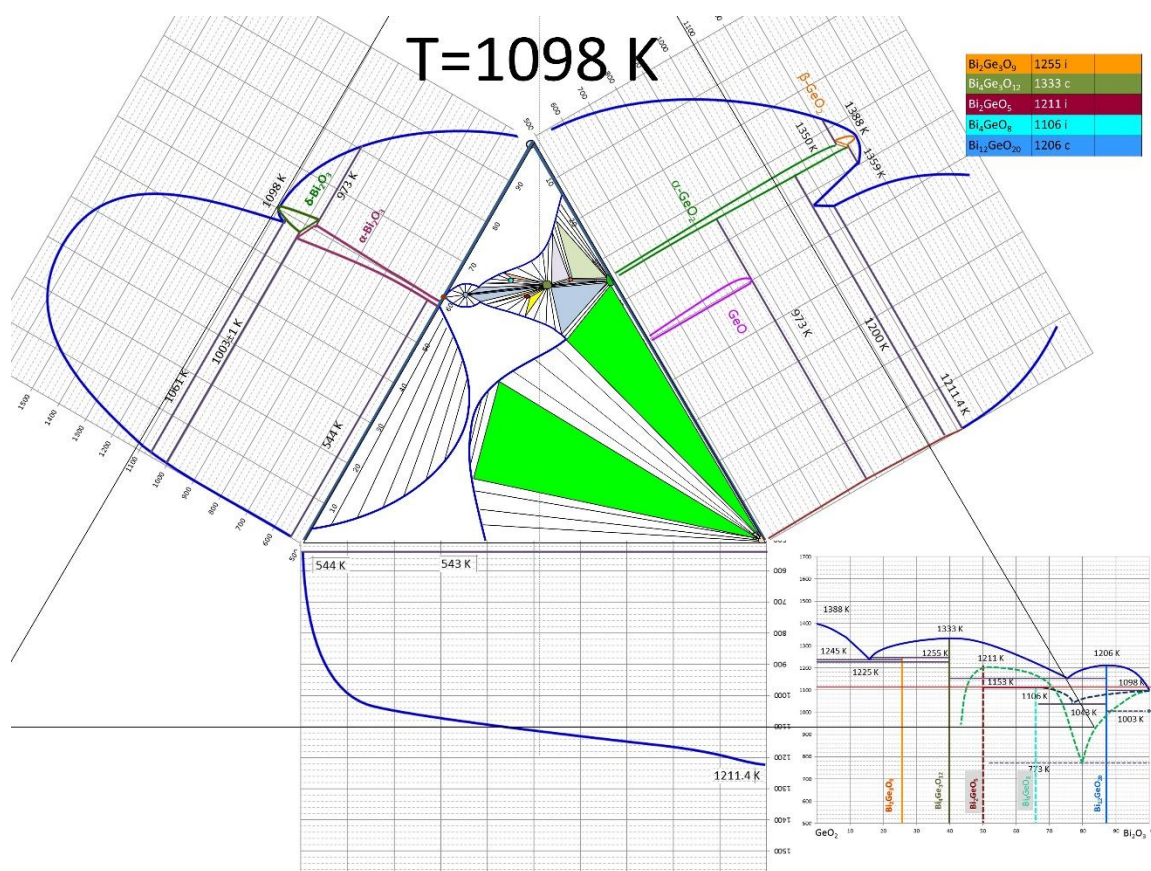


Рис. П1.23. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1098 К.

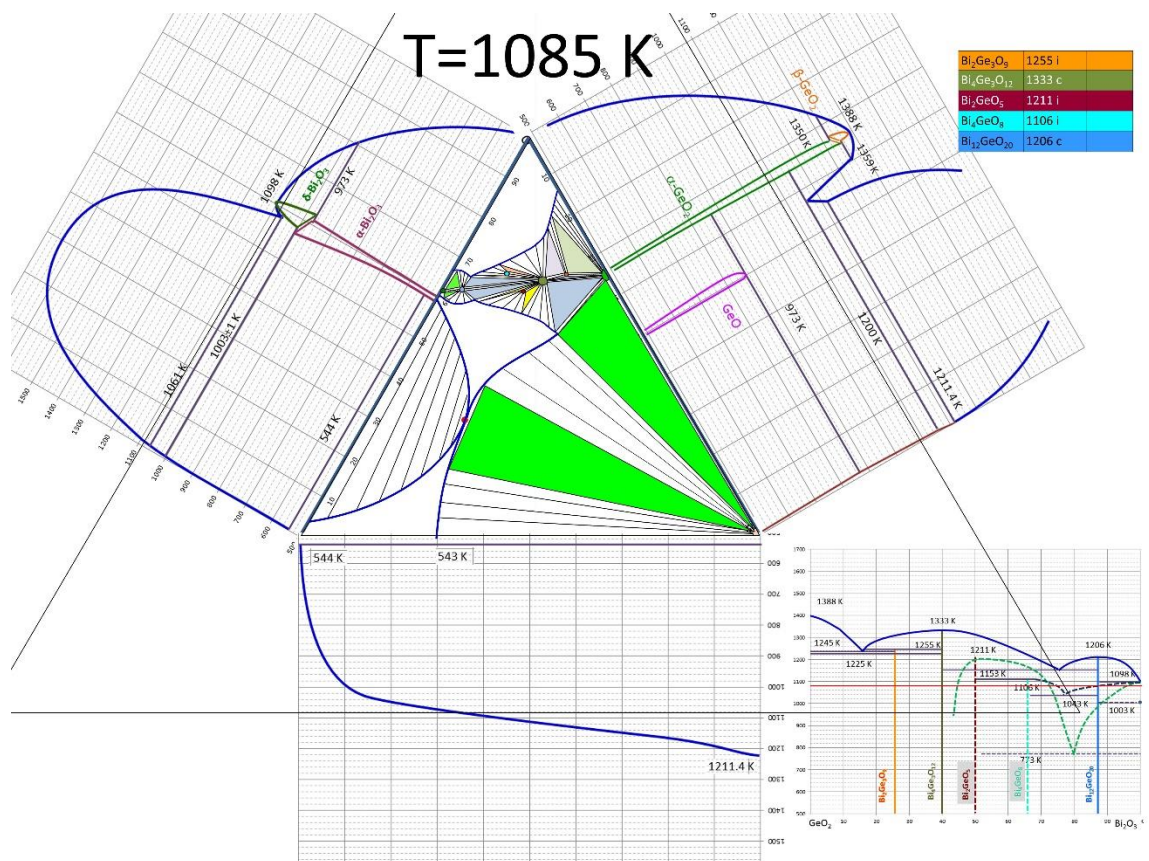


Рис. П1.24. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1085 К.

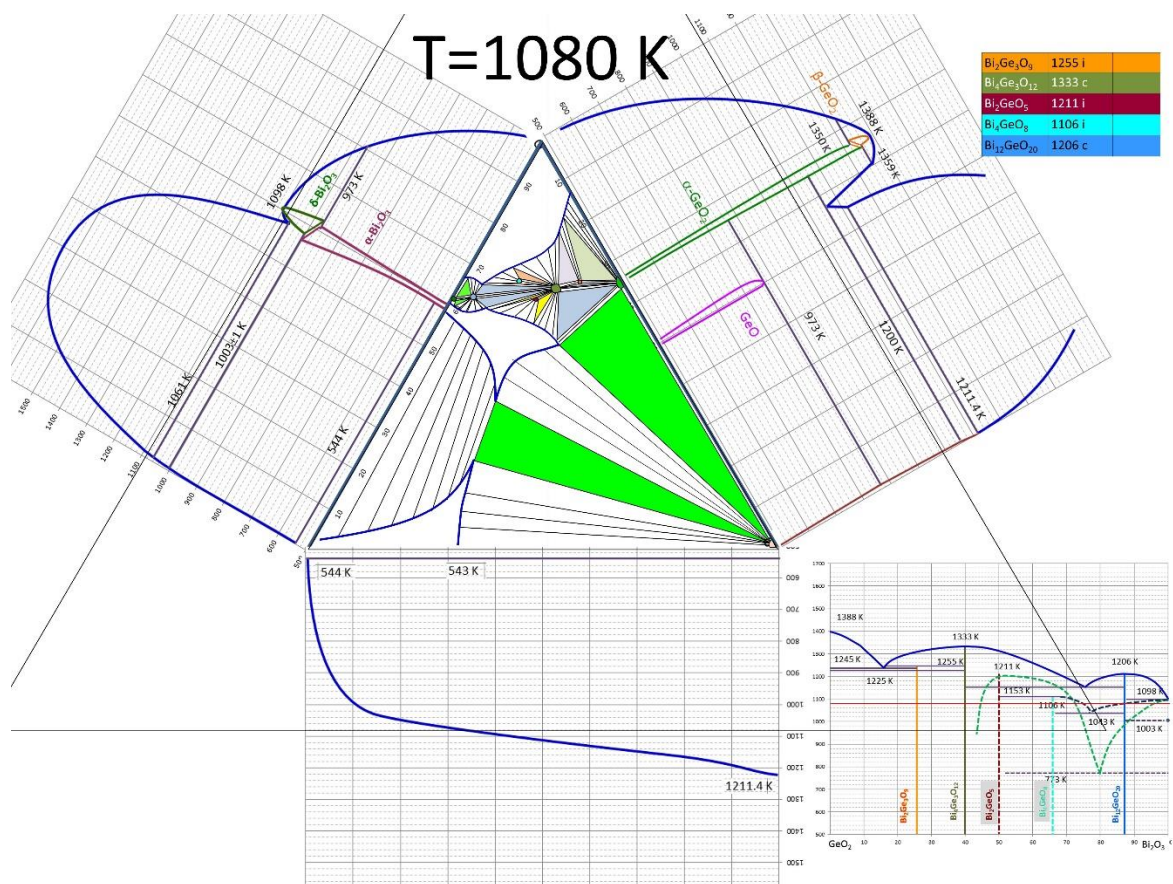


Рис. П1.25. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1080 К.

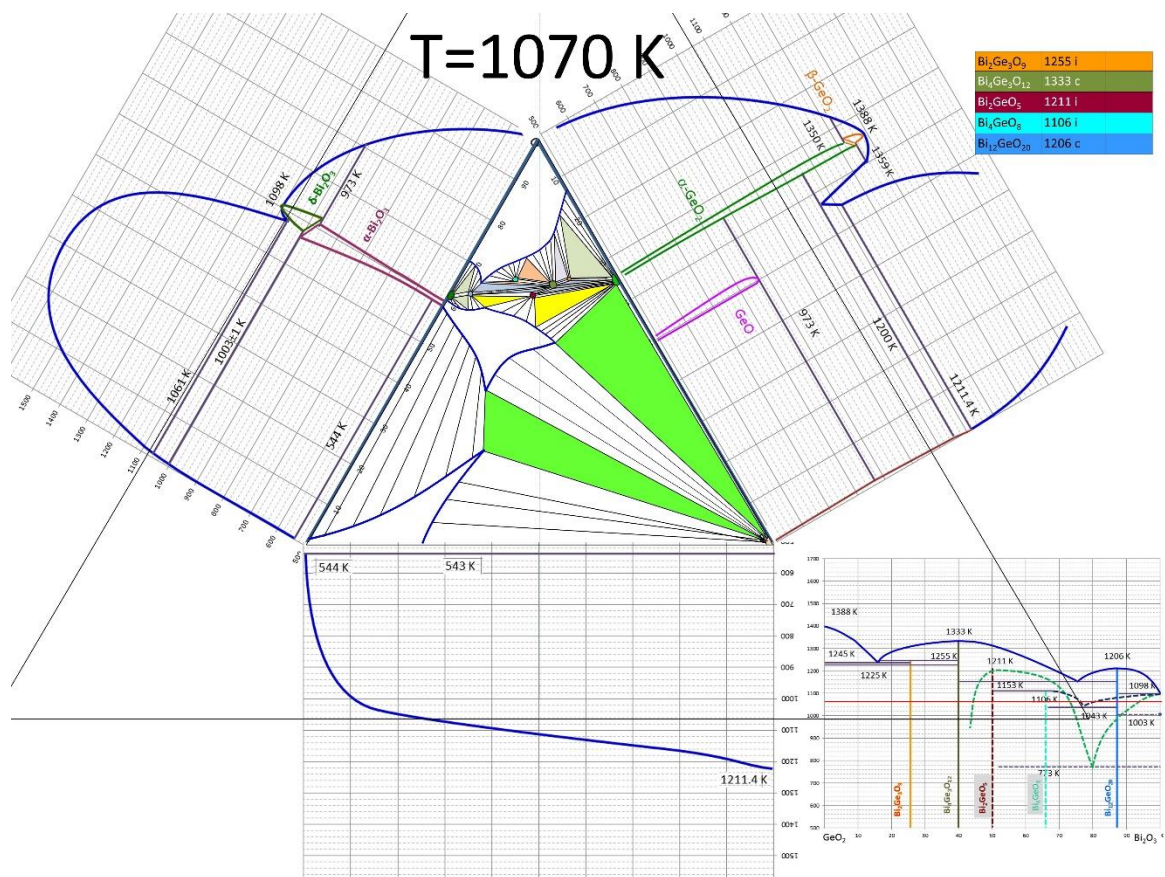


Рис. П1.26. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1070 К.

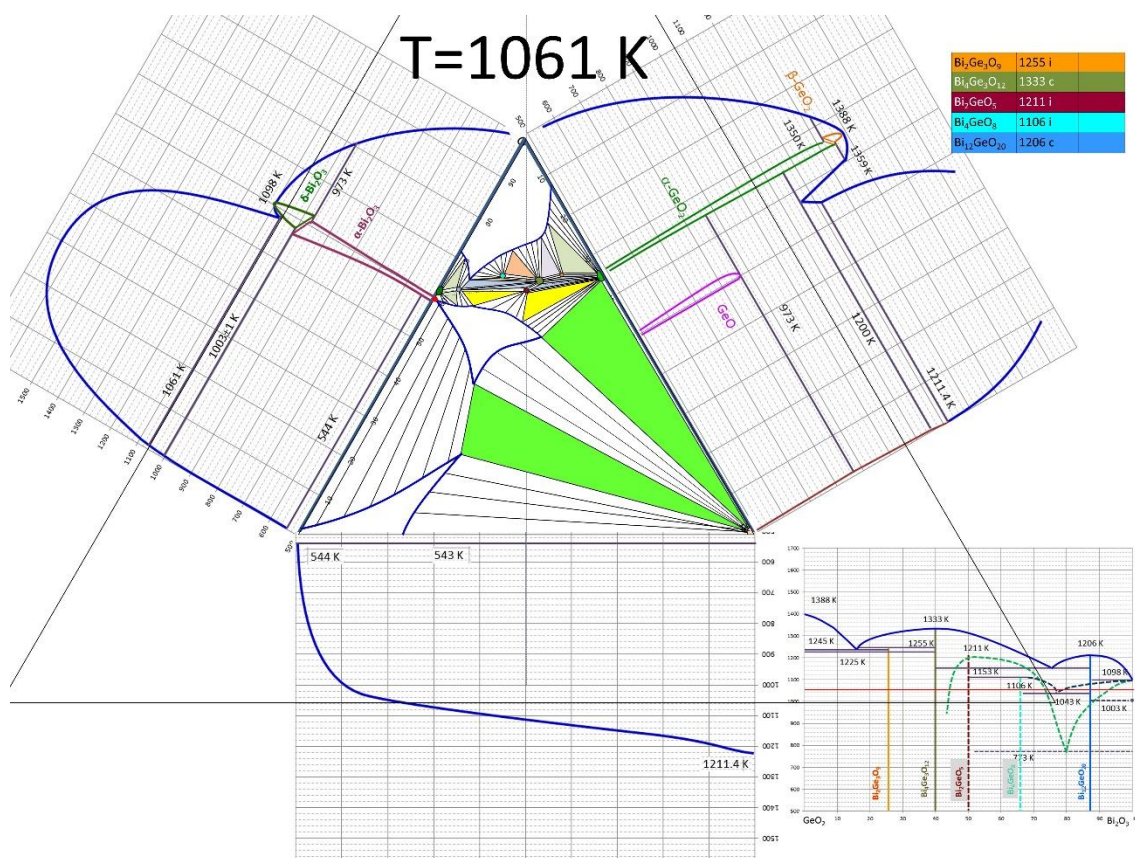


Рис. П1.27. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1061 К.

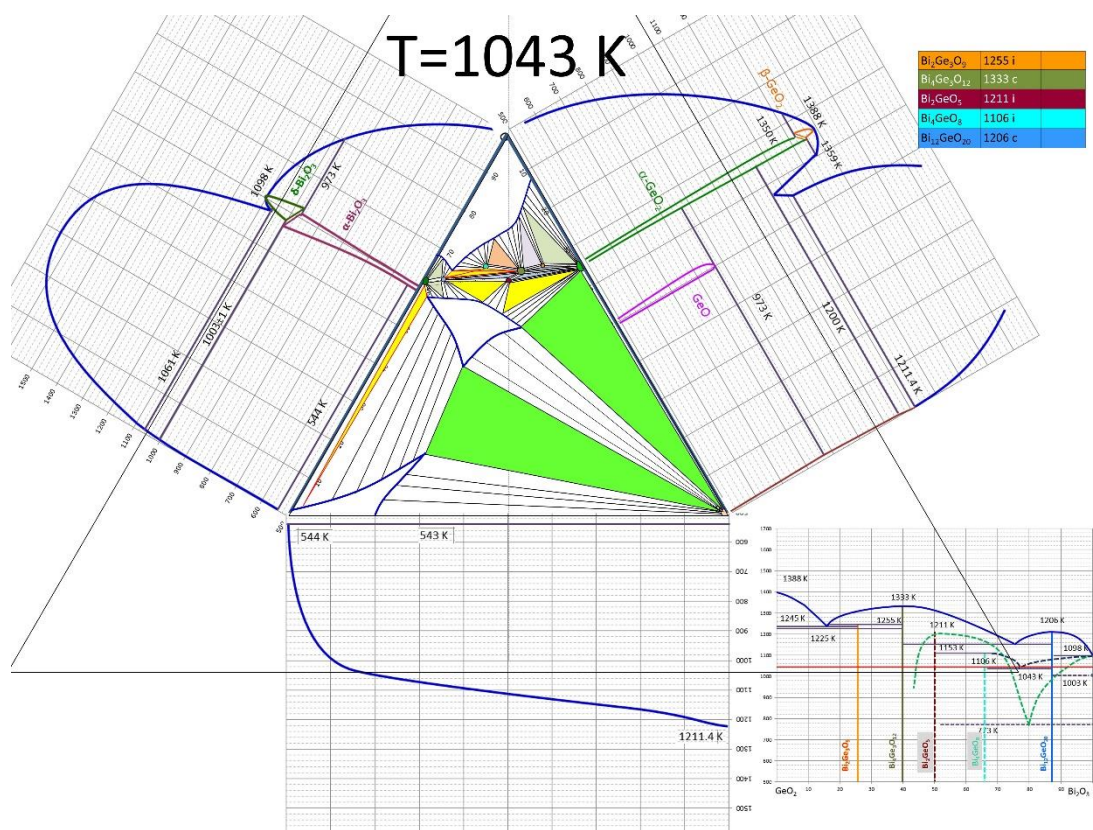


Рис. П1.28. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1043 К.

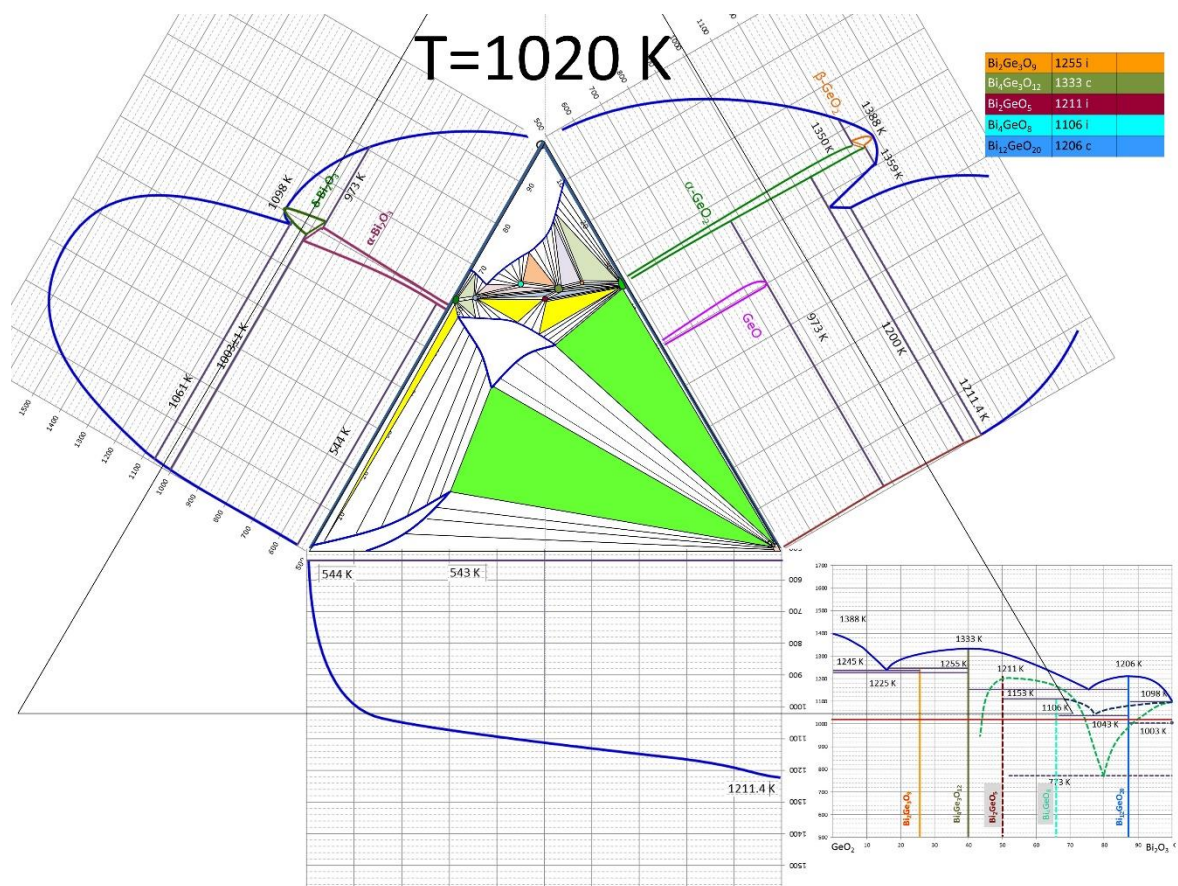


Рис. П1.29. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 1020 К.



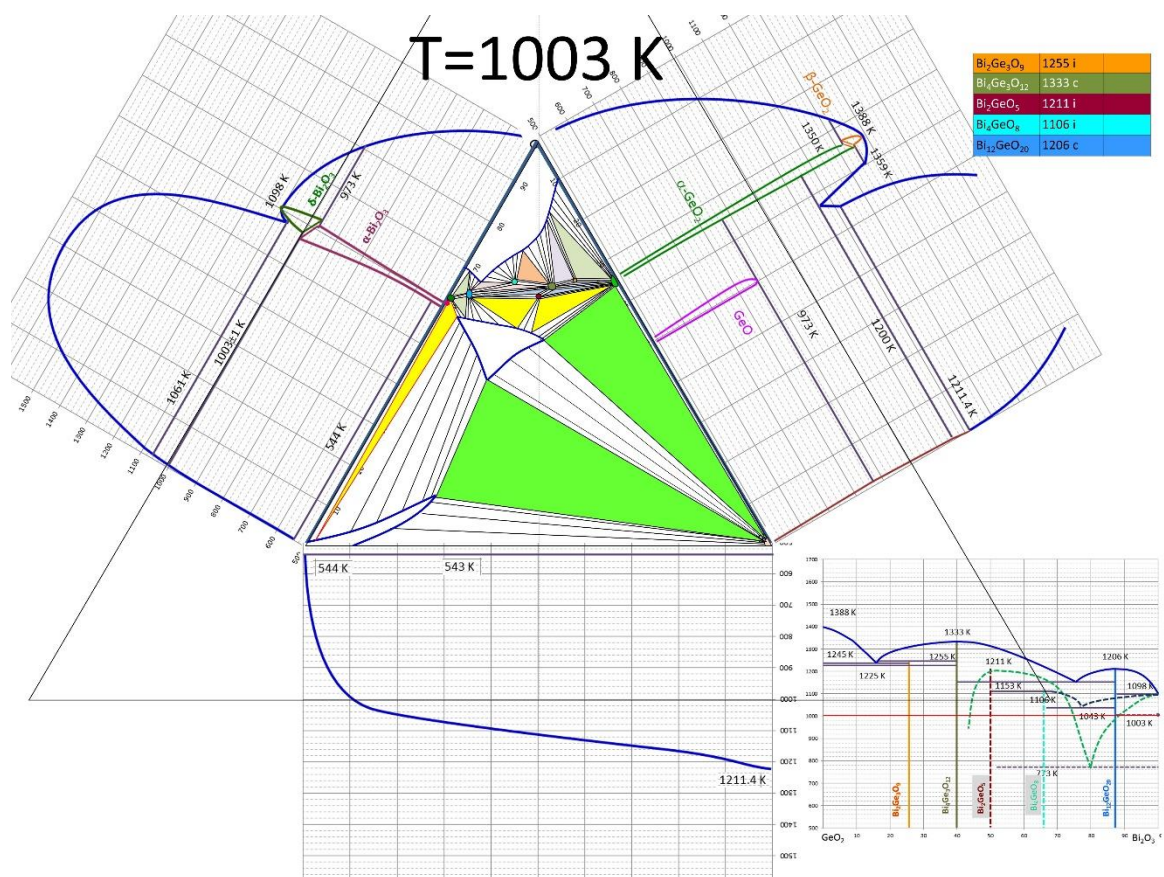


Рис. П1.30. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 1003 К.

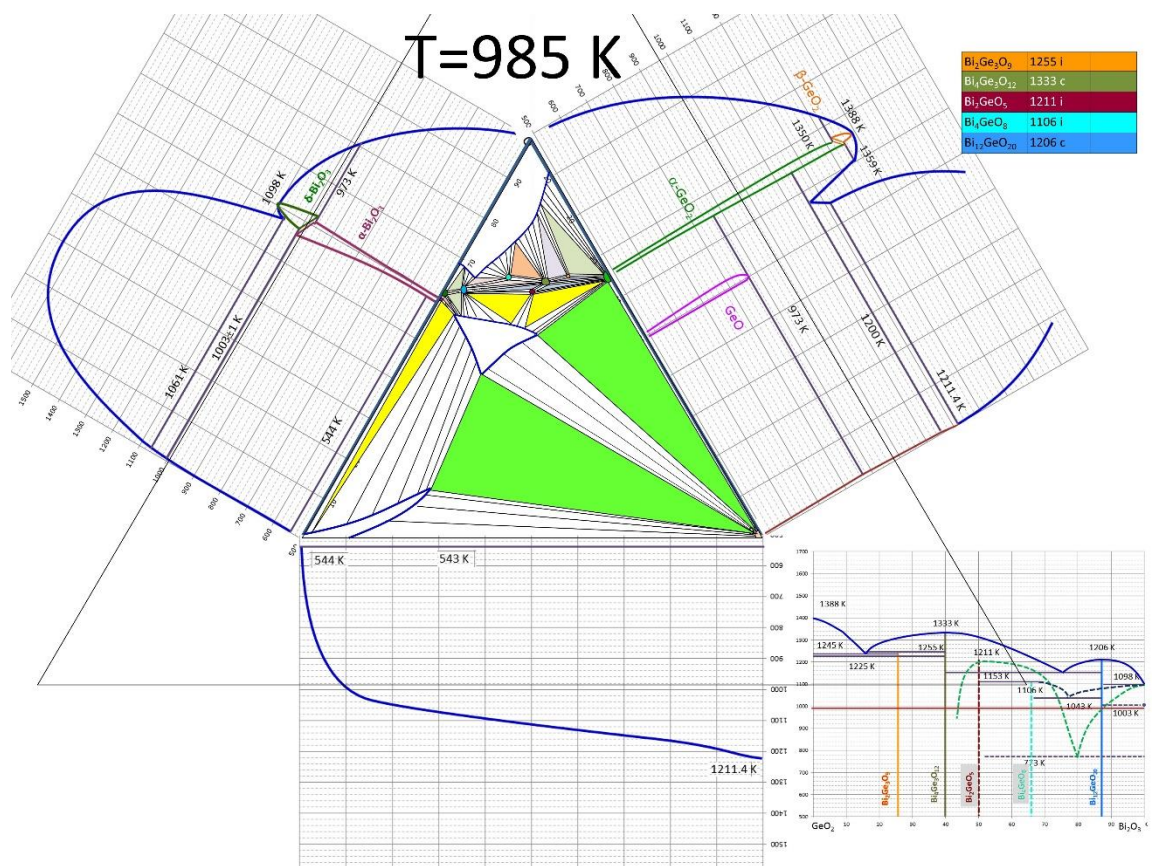


Рис. П1.31. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 985 К.

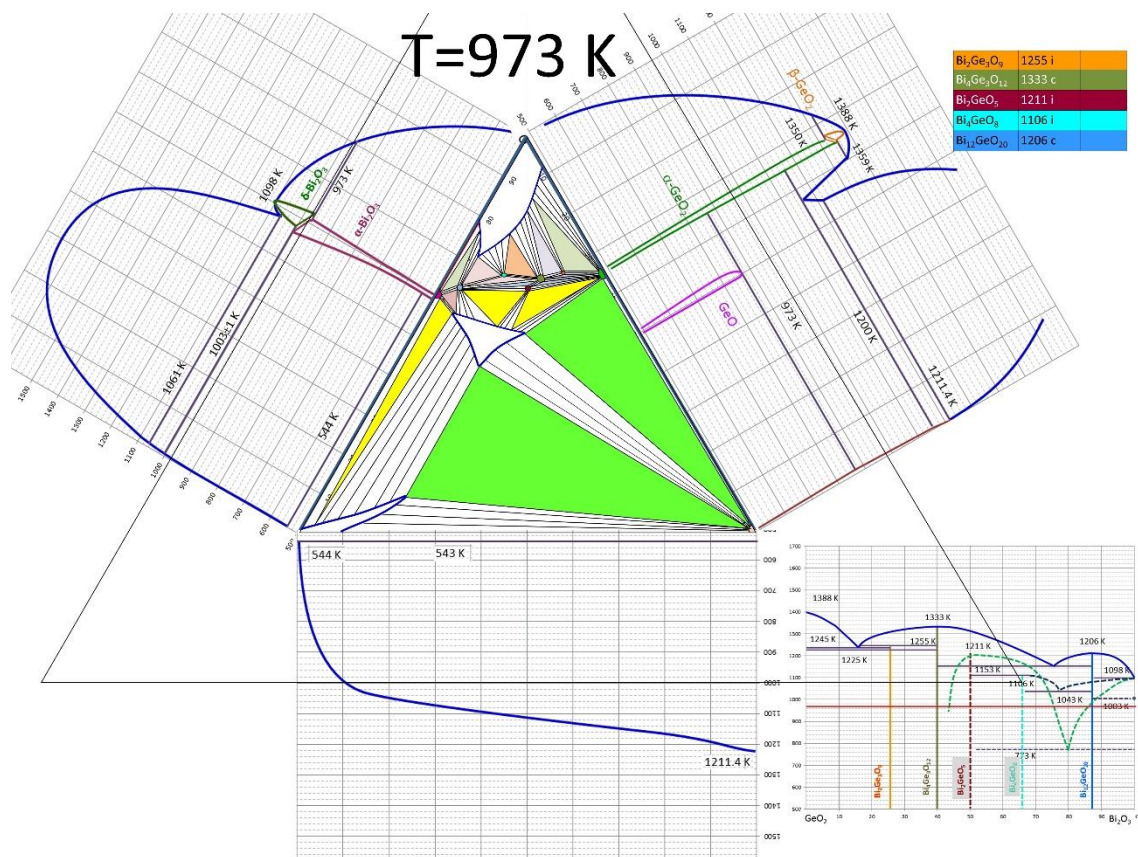


Рис. П1.32. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 973 К.

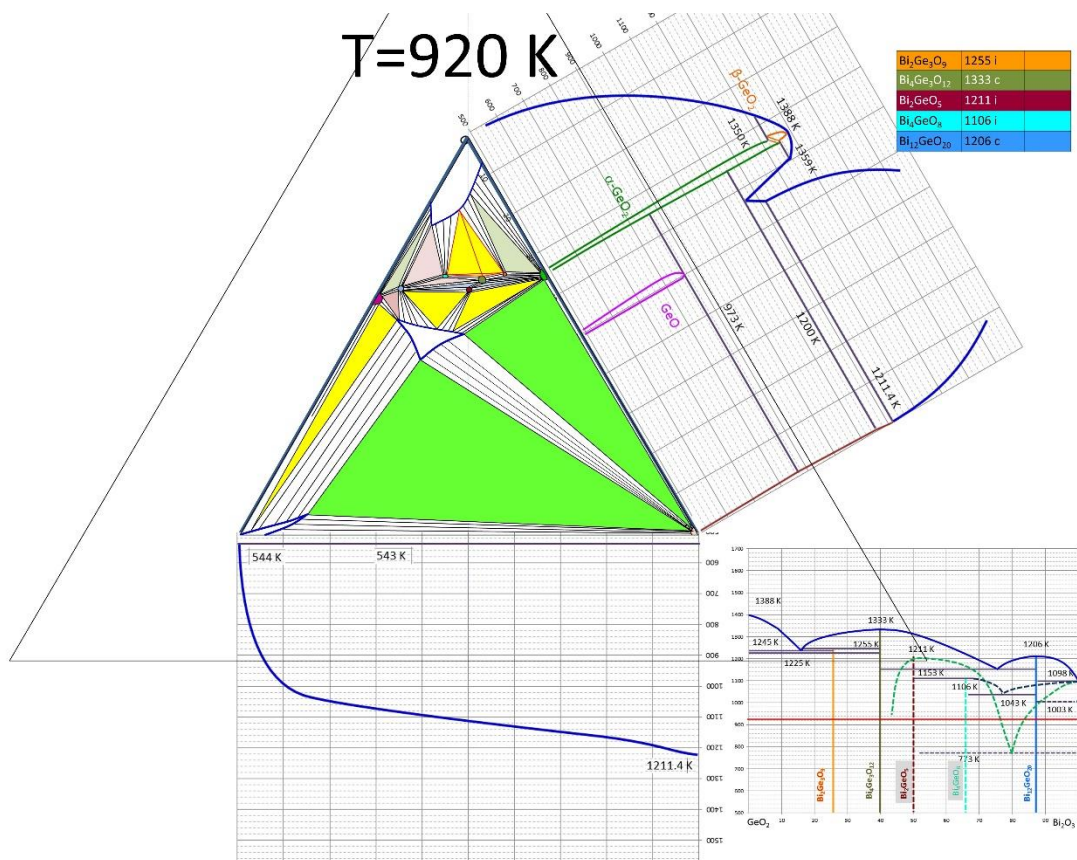


Рис. П1.33. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 920 К.

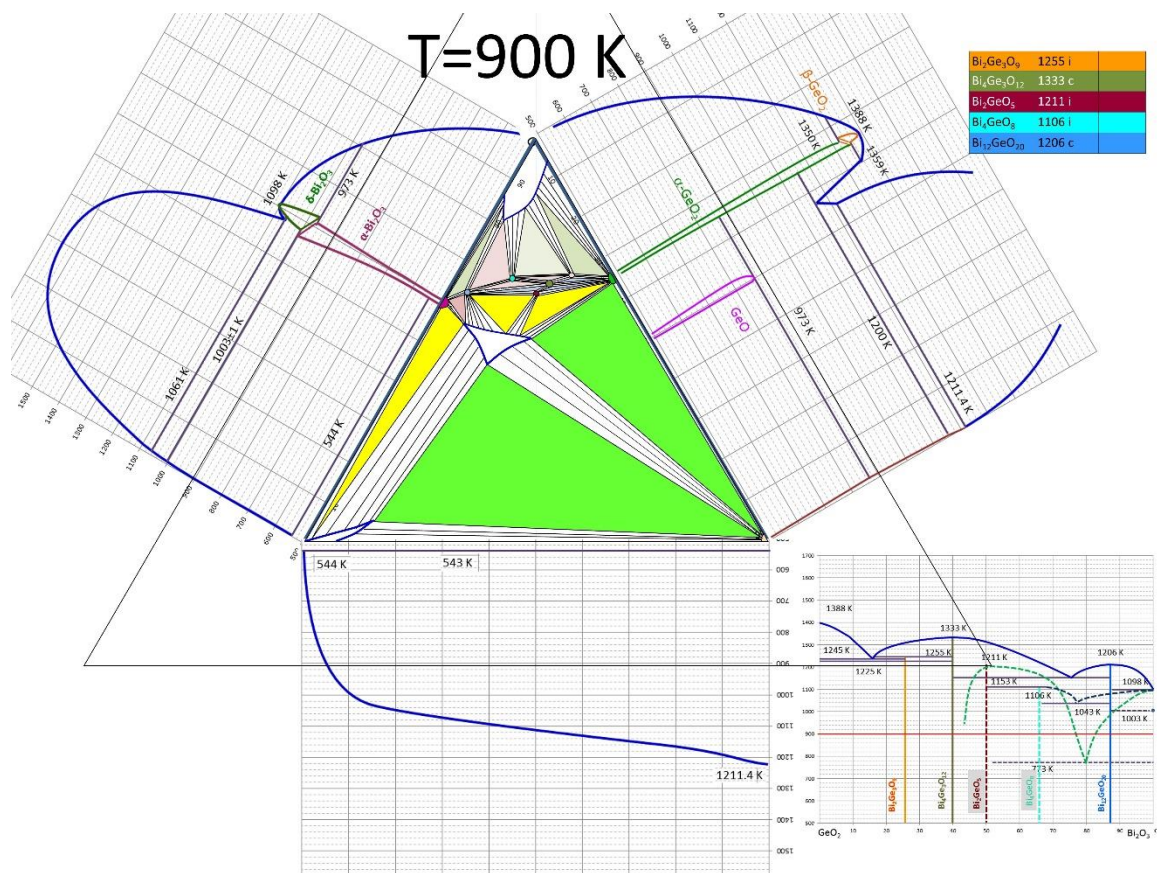


Рис. П1.34. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 900 К.

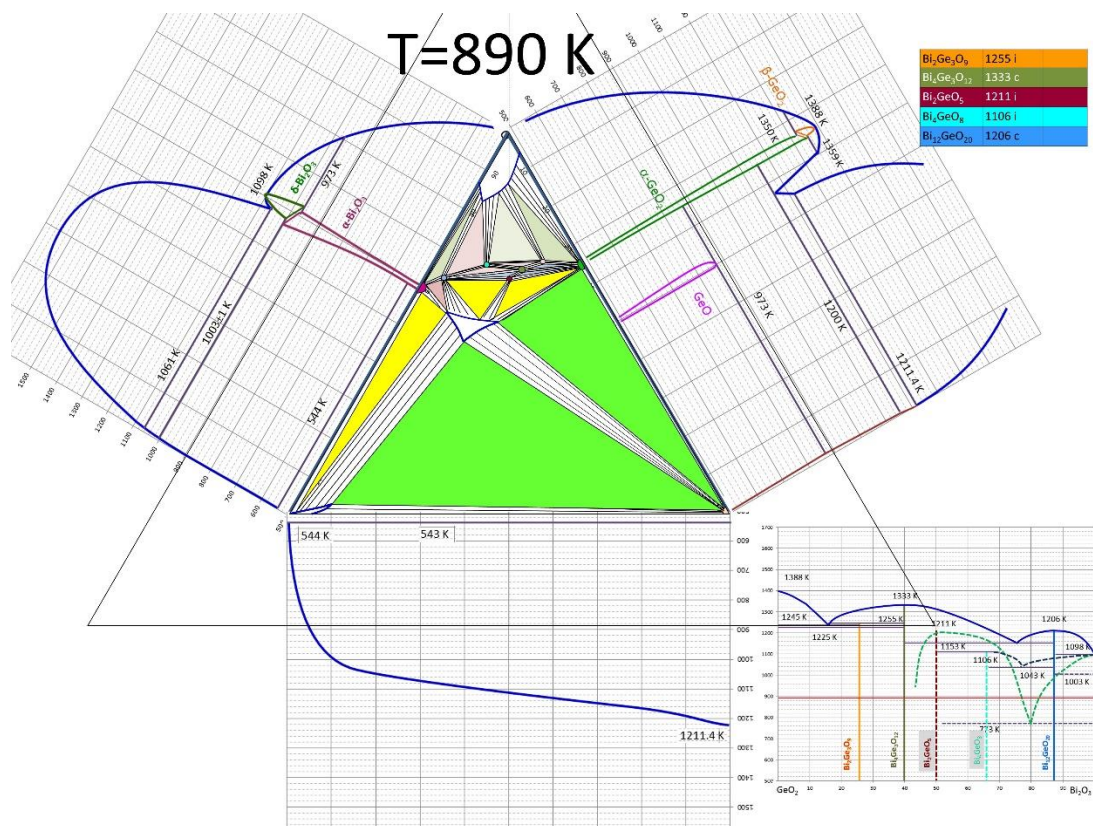


Рис. П1.35. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 890 К.

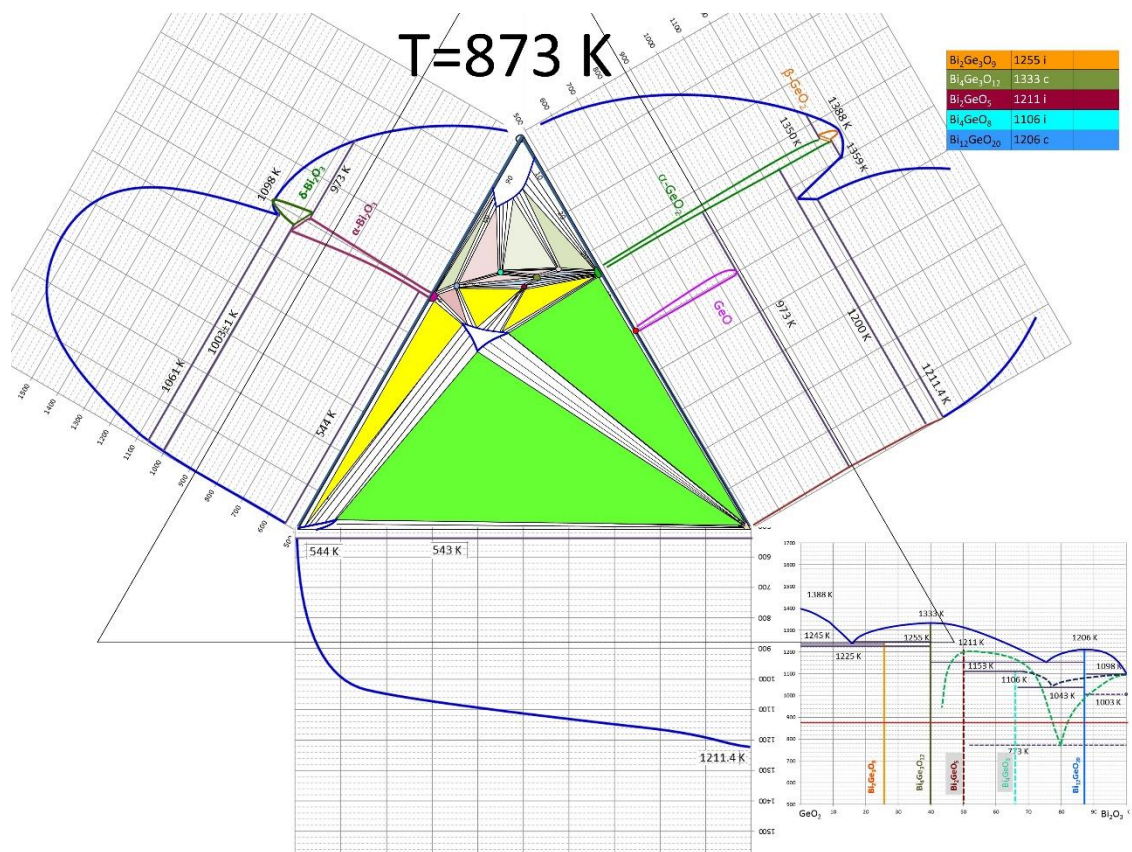


Рис. П1.36. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 873 К.

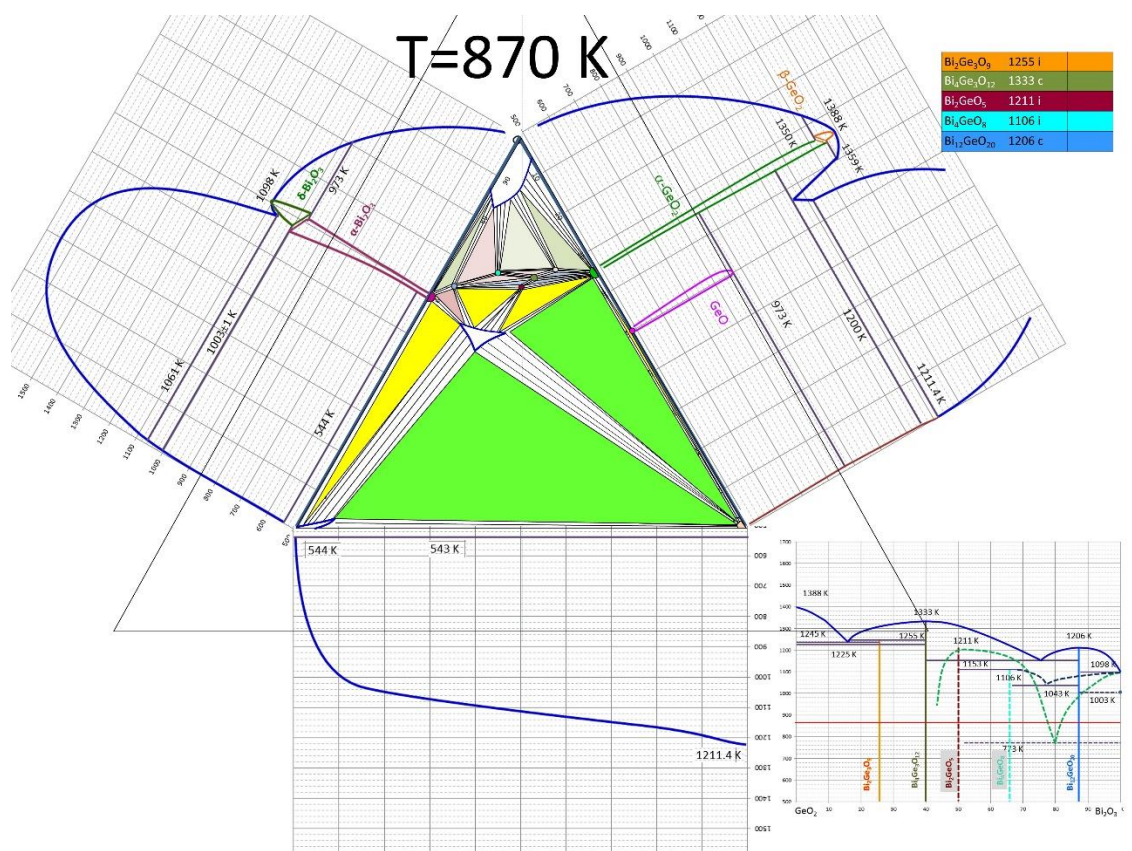


Рис. П1.37. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 870 К.

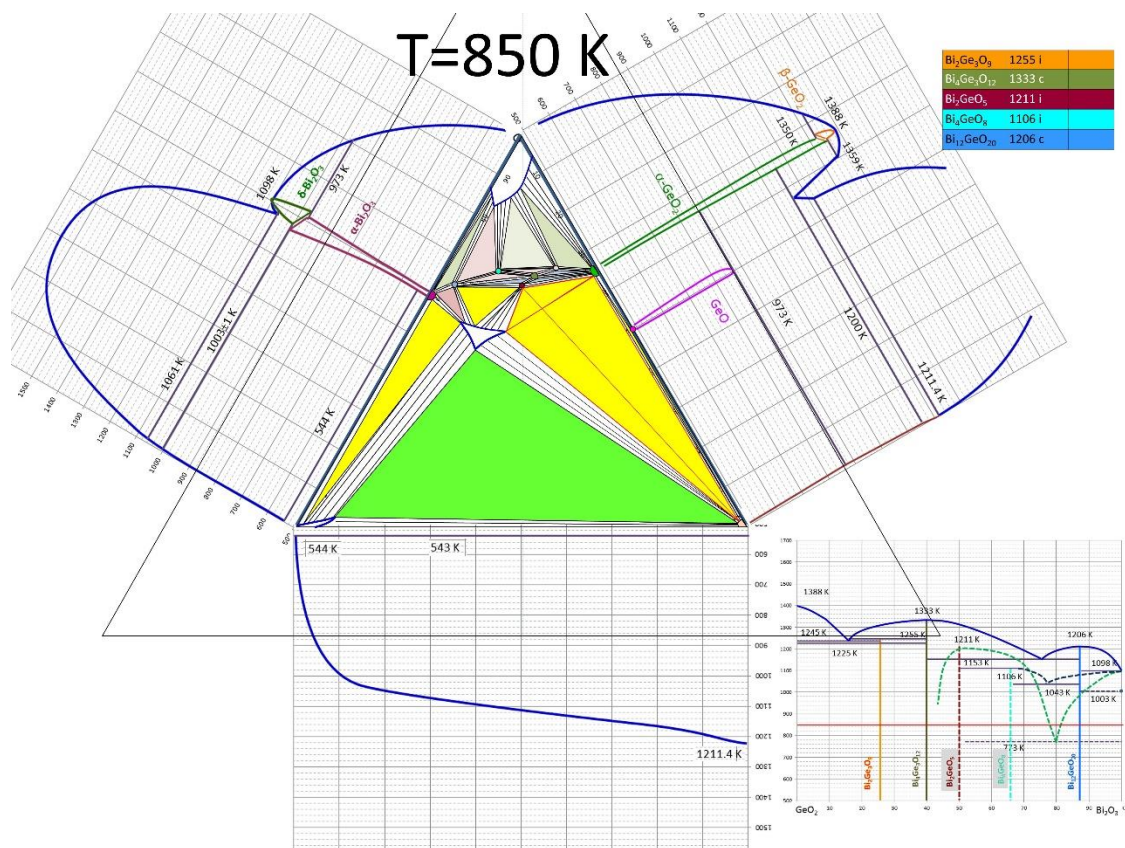


Рис. П1.38. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 850 К.

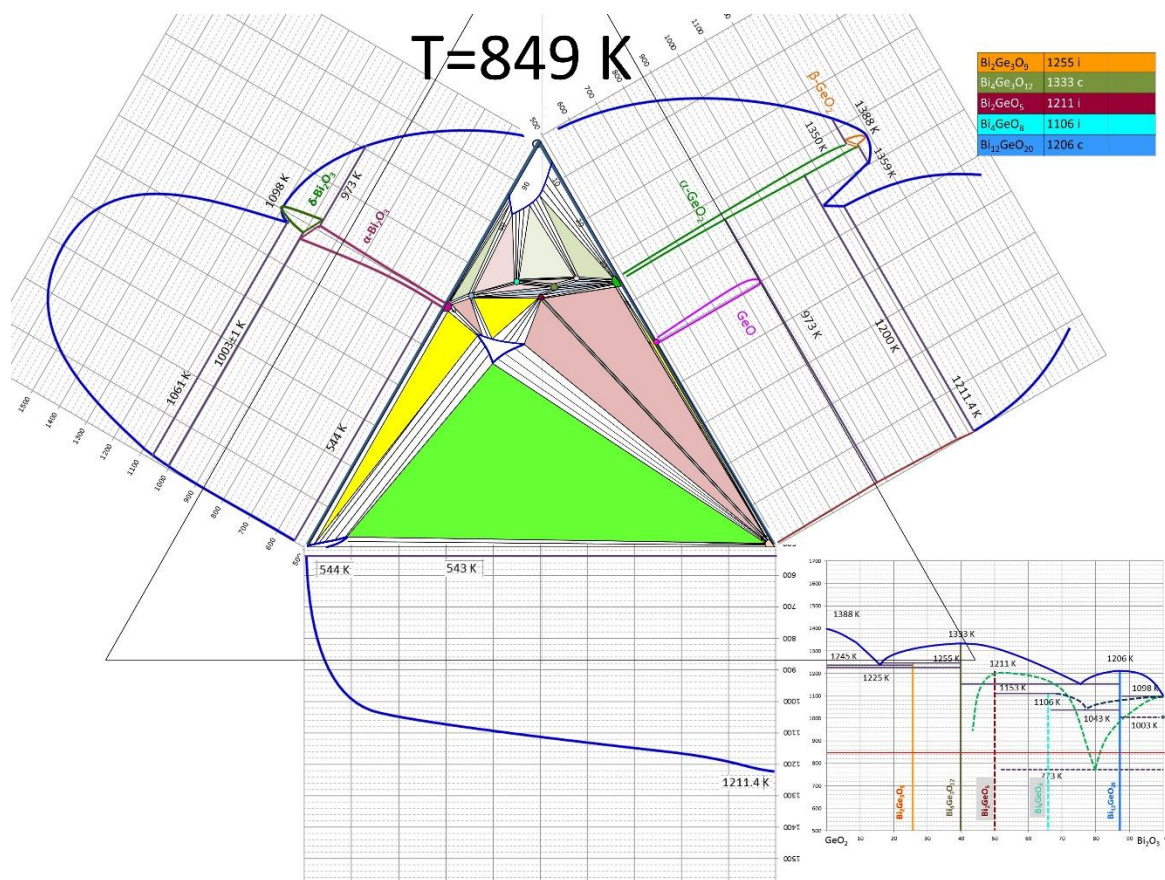


Рис. П1.39. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 849 К.

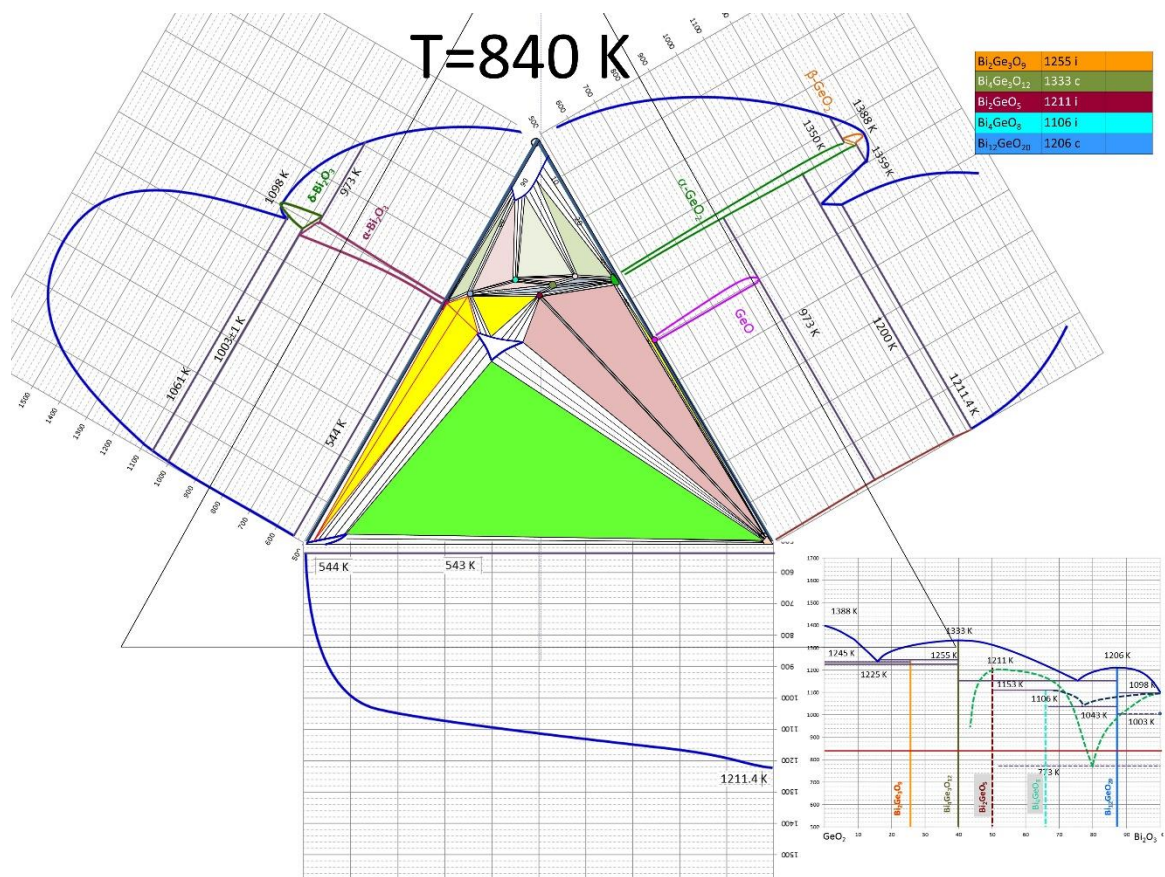


Рис. П1.40. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 840 К.

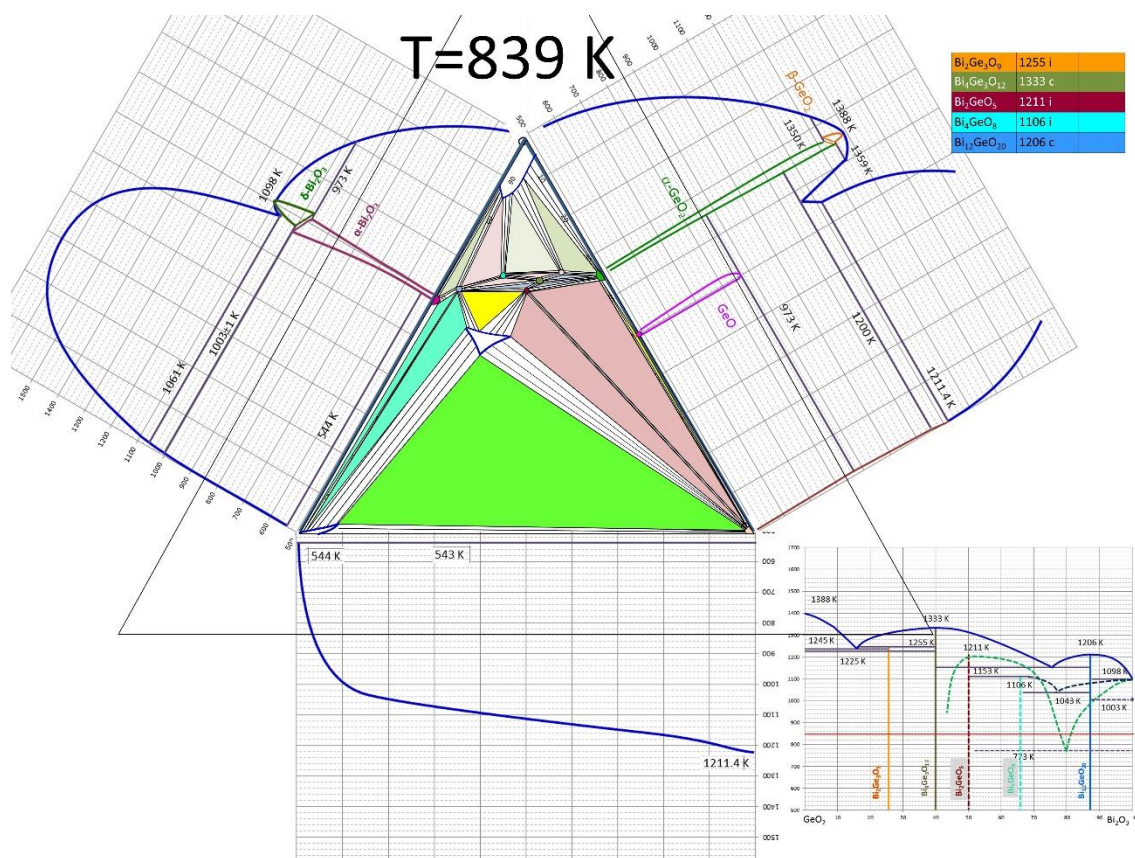


Рис. П1.41. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 839 К.

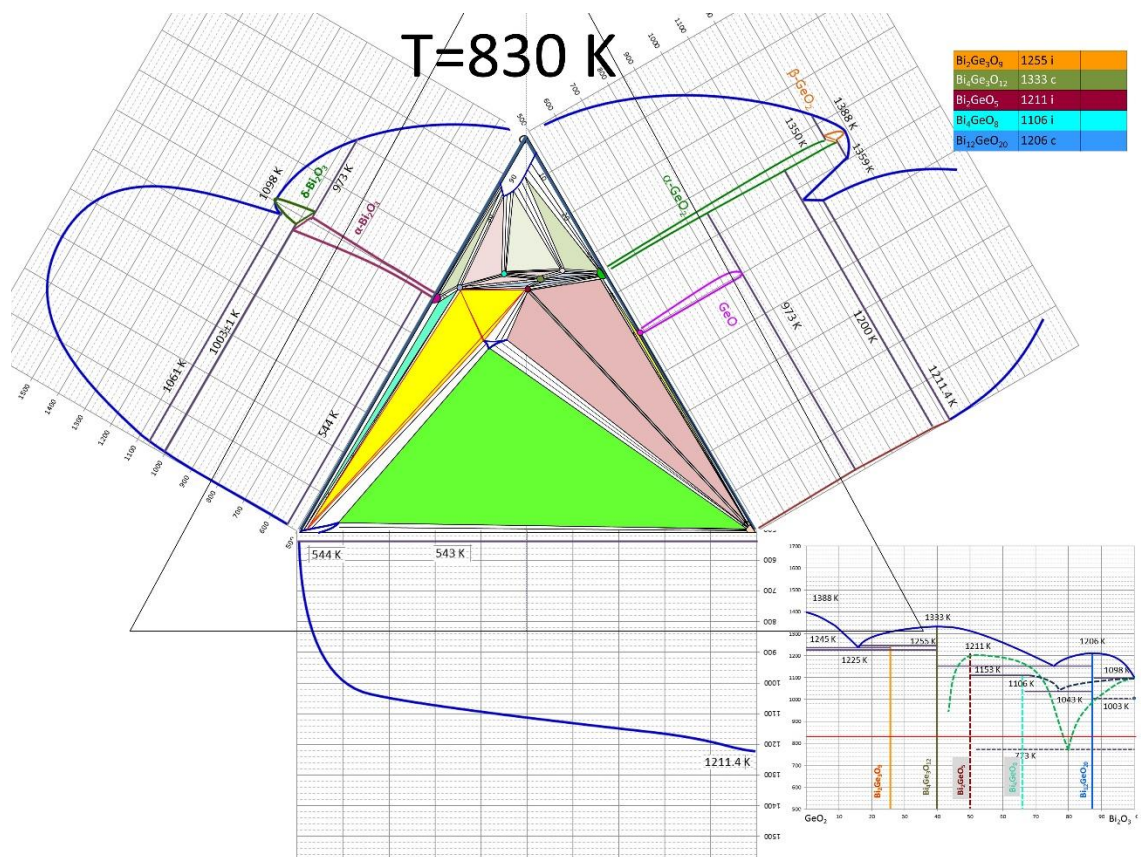


Рис. П1.42. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 830 К.

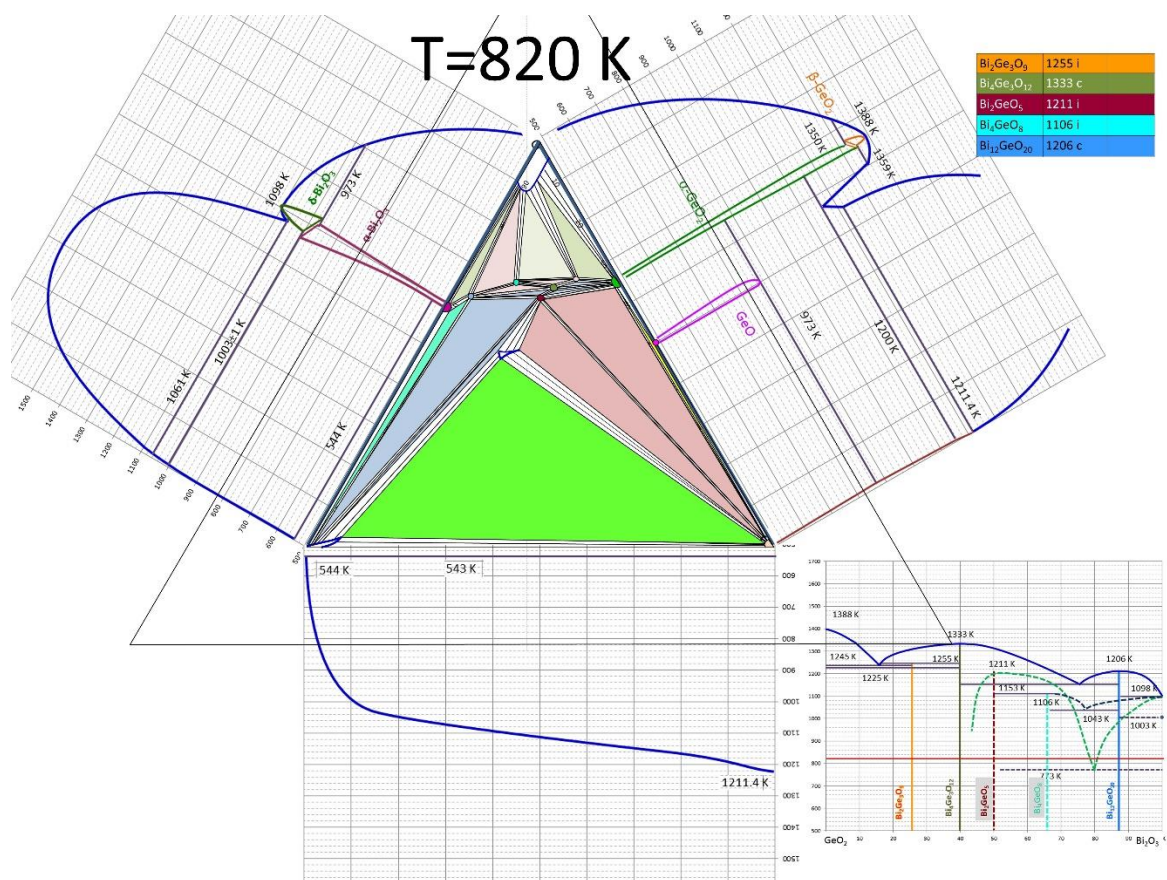


Рис. П1.43. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 820 К.

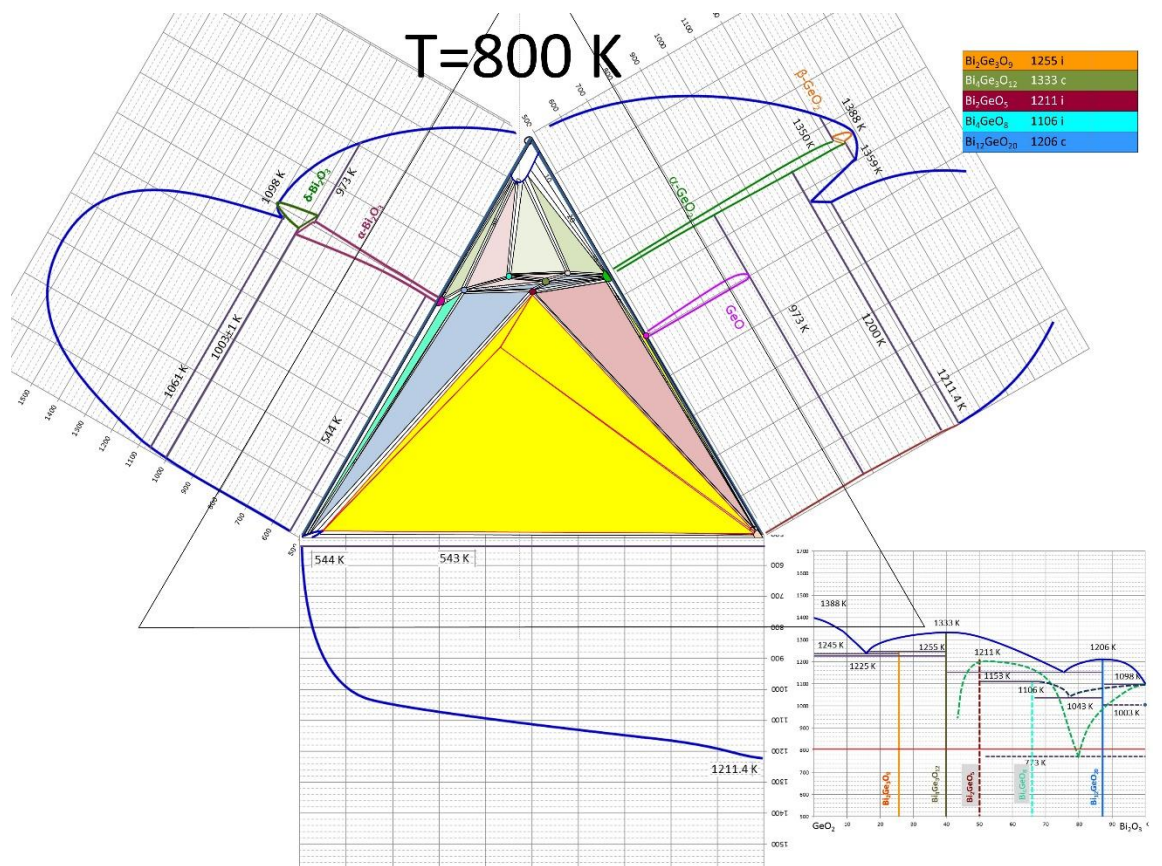


Рис. П1.44. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 800 К.

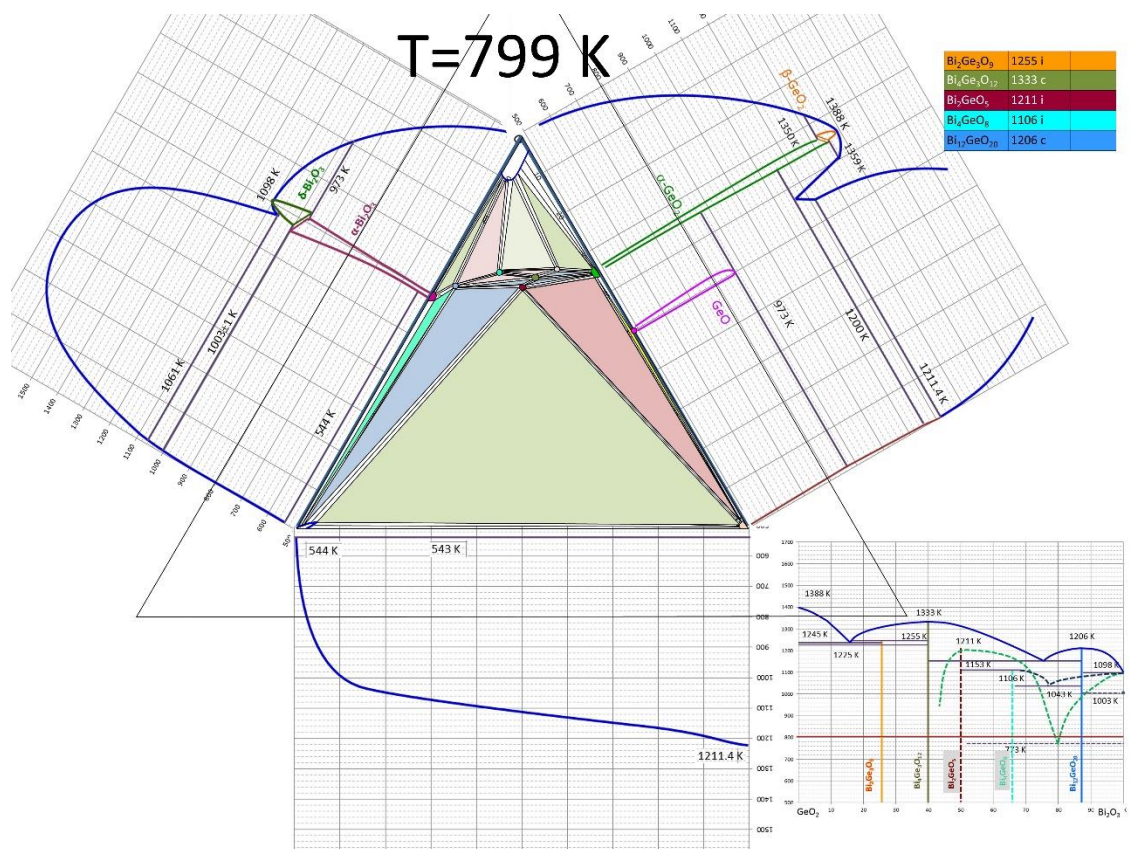


Рис. П1.45. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 799 К.



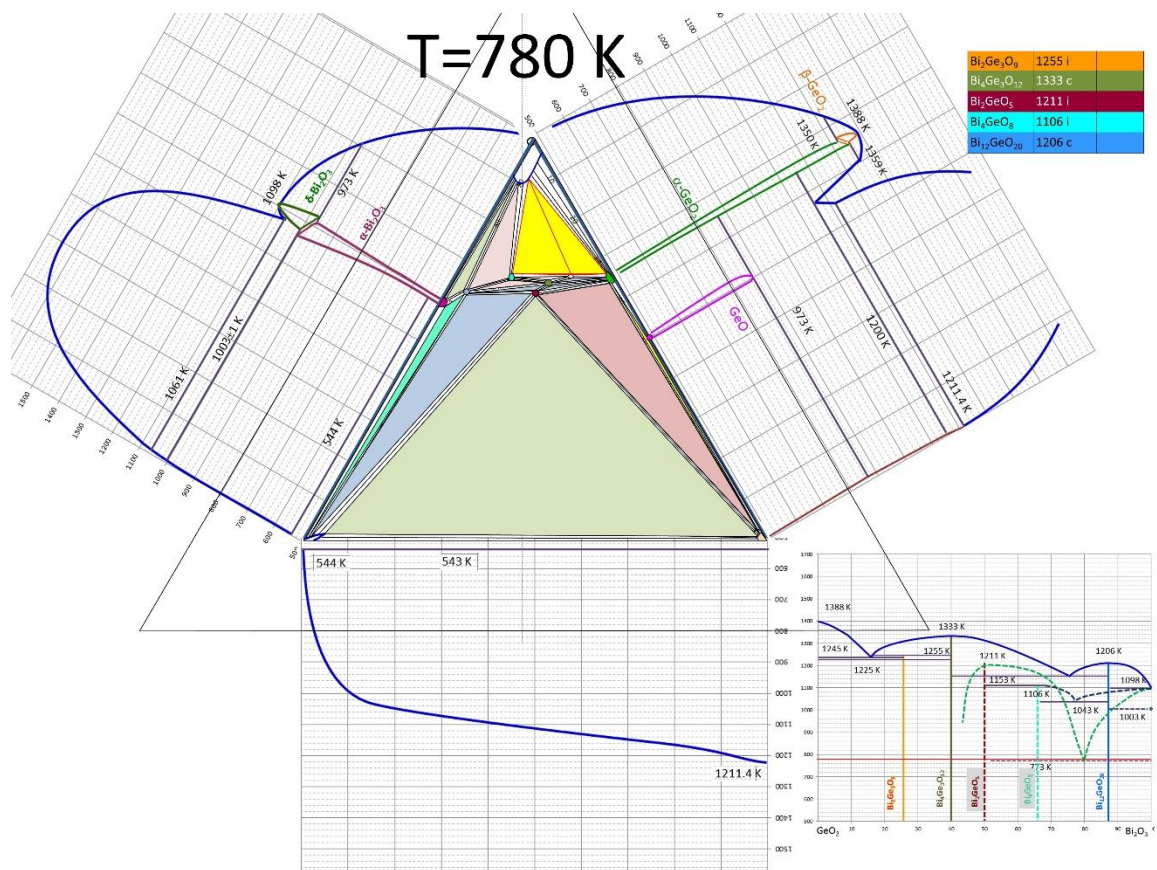


Рис. П1.46. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 780 К.

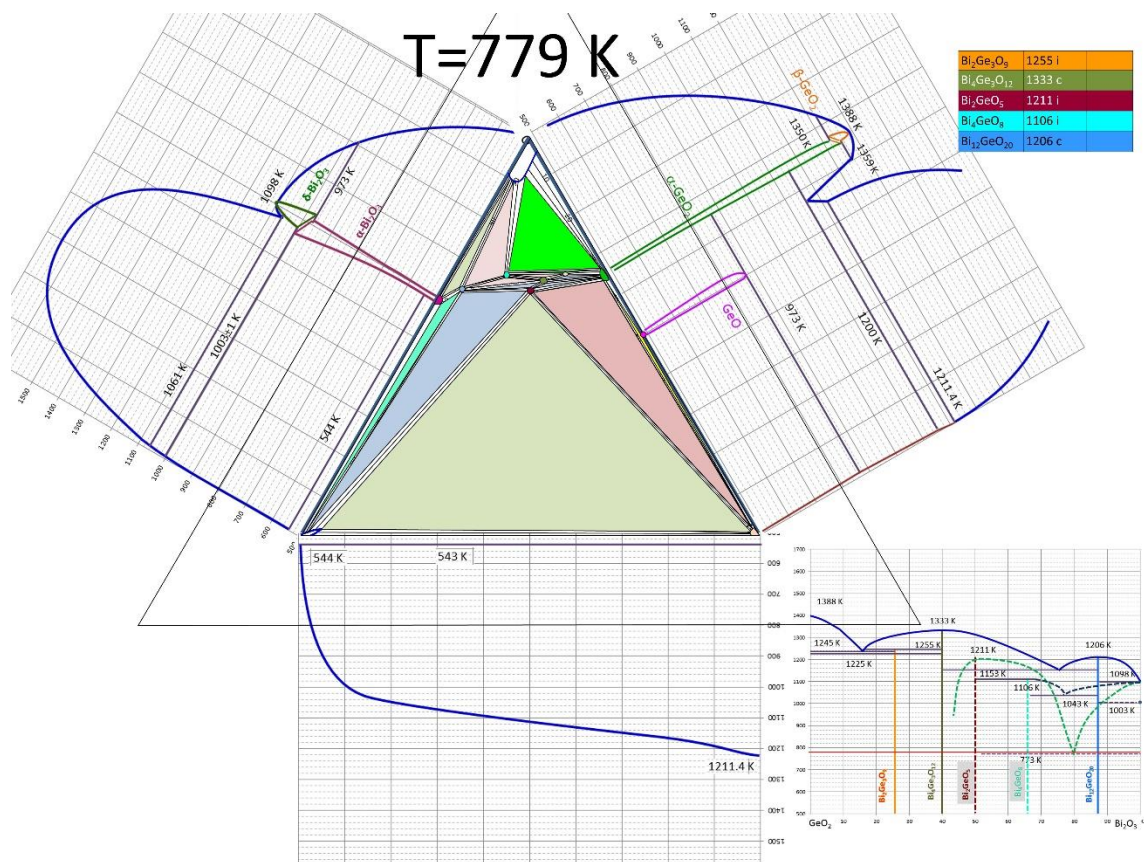


Рис. П1.47. Сечение тройной диаграммы системы Bi-Ge-O при 779 К.

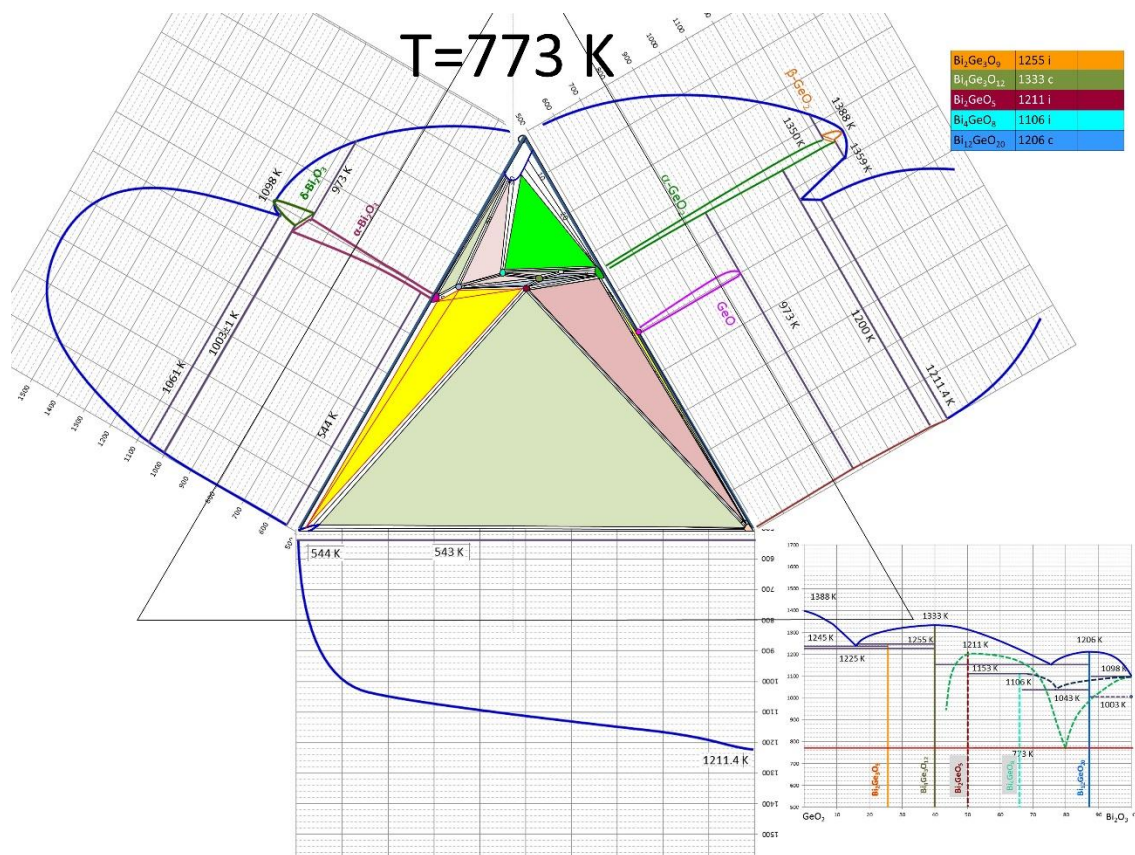


Рис. П1.48. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-О при 773 К.

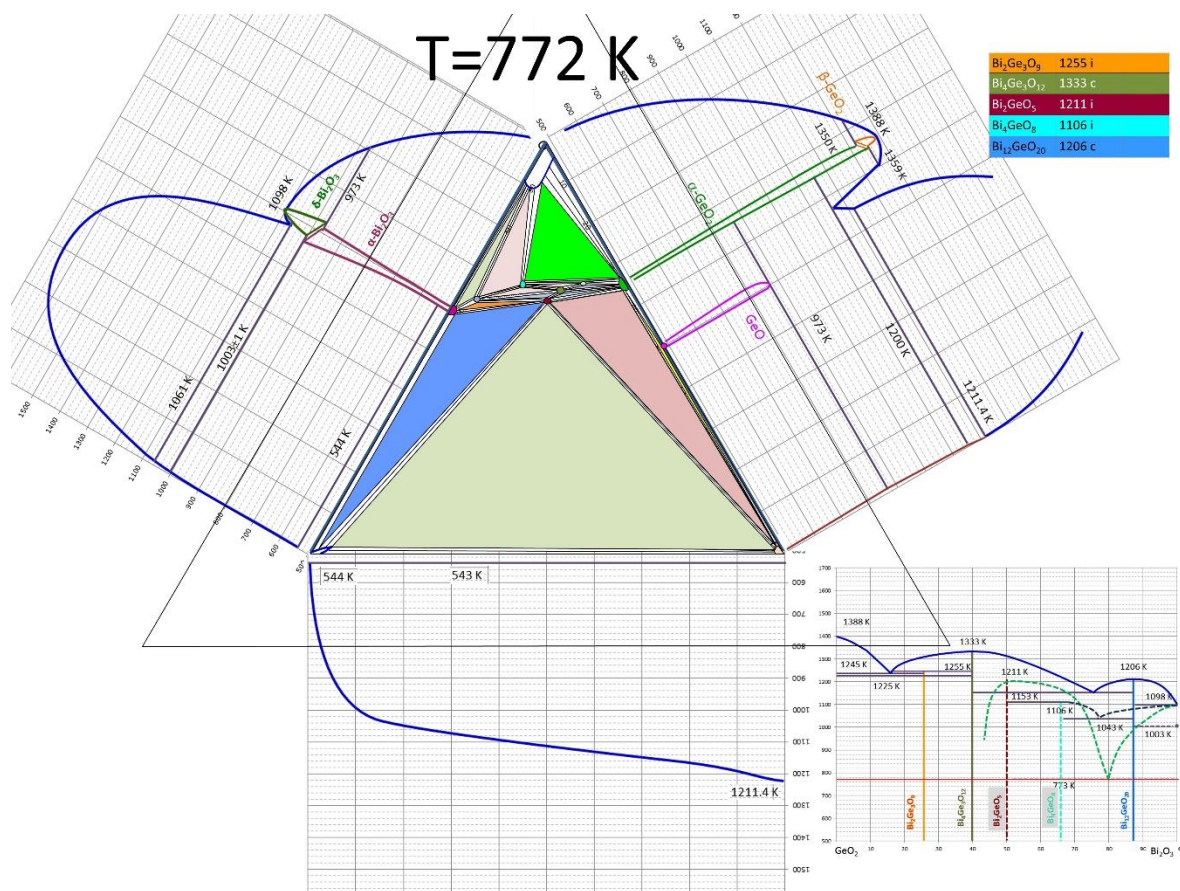


Рис. П1.49. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-О при 772 К.

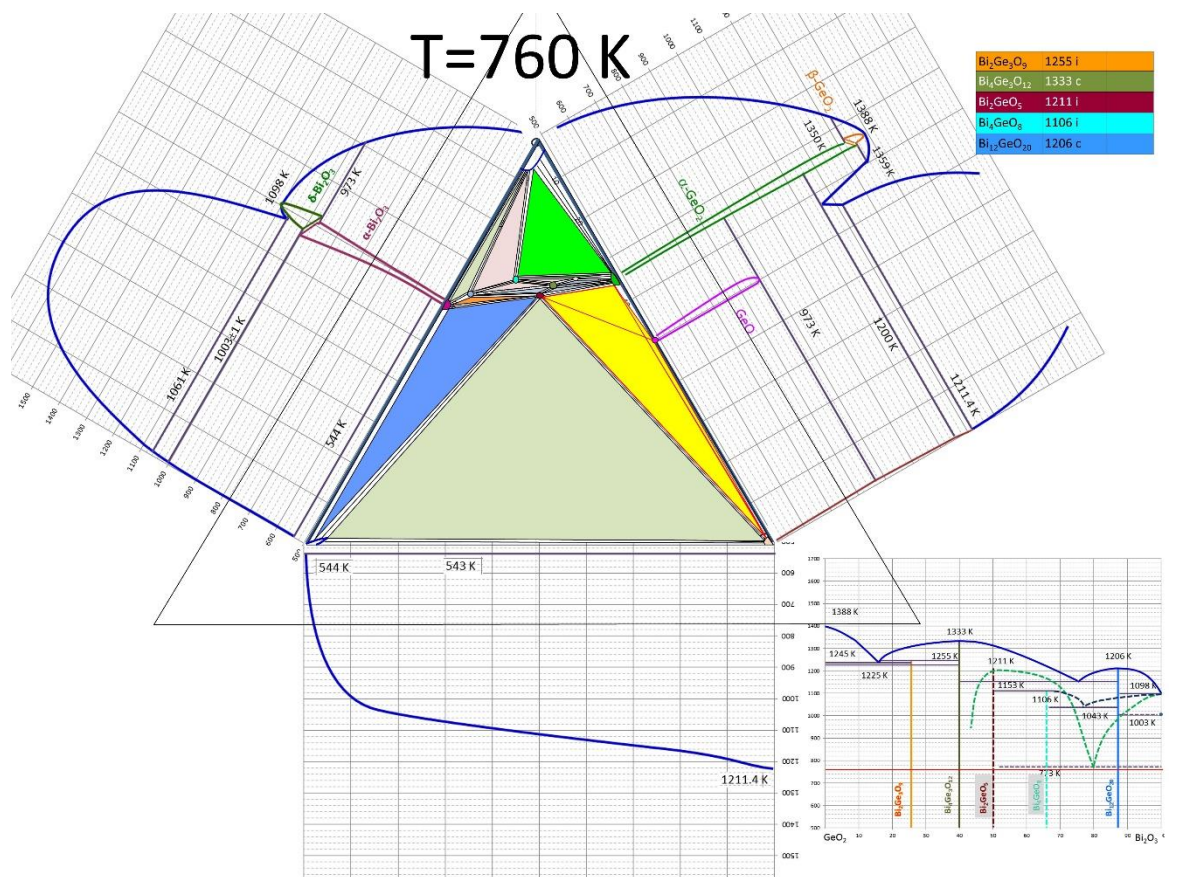


Рис. П1.50. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 760 К.

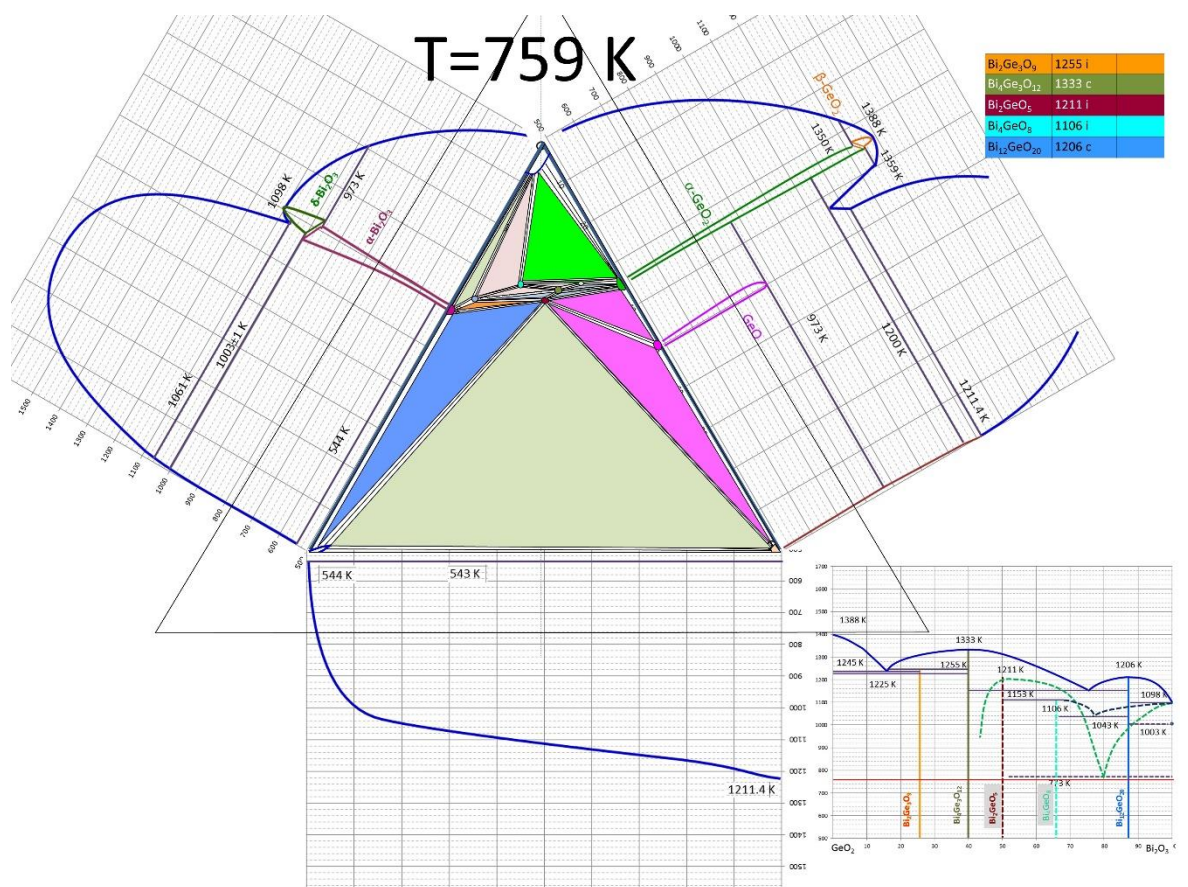
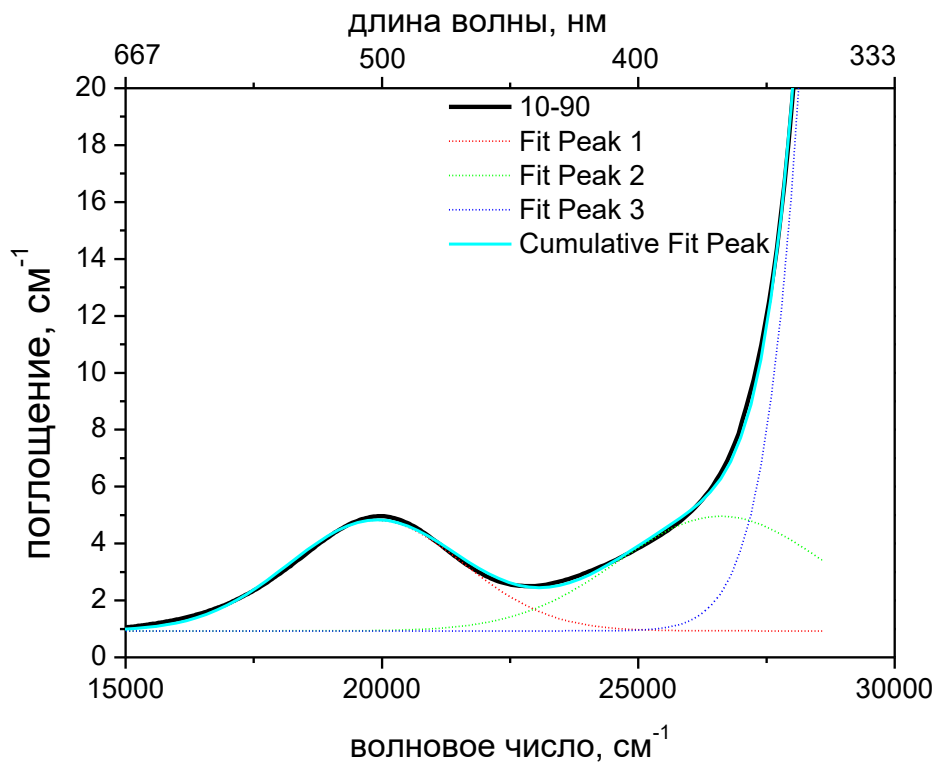


Рис. П1.51. Сечение тройной диаграммы системы Вi-Ge-O при 759 К.

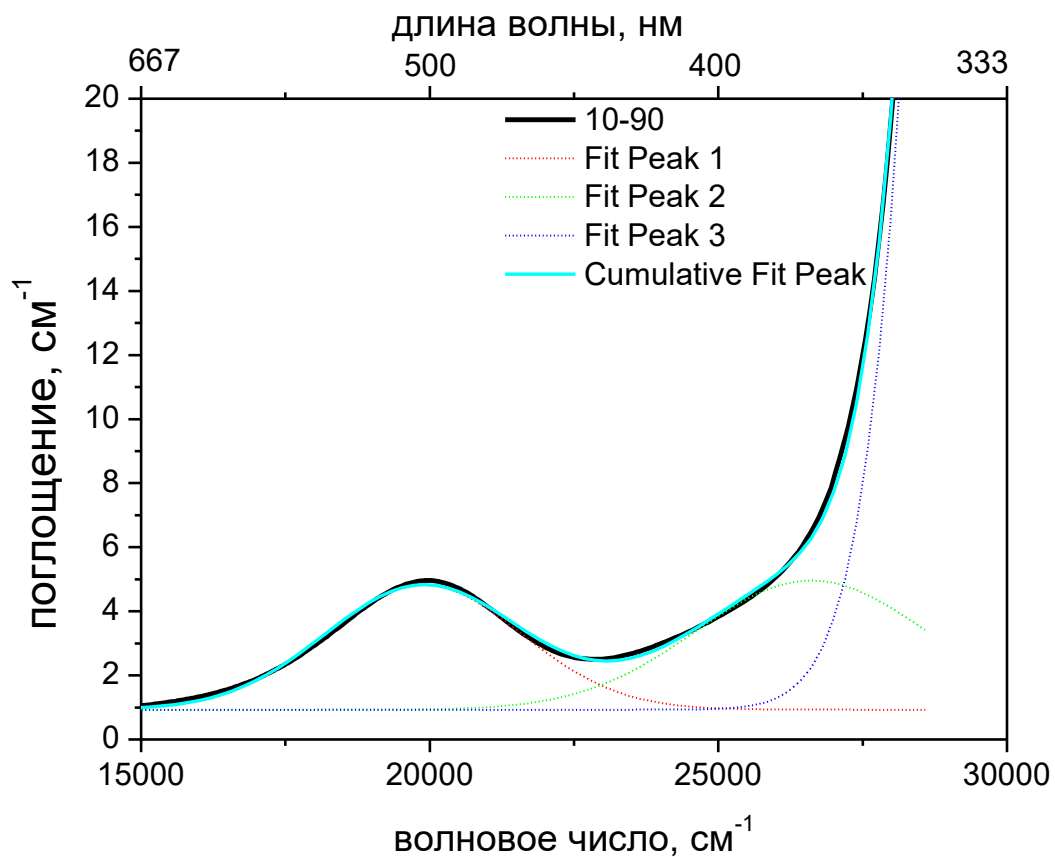
## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Спектры поглощения стекол с ВАЦ



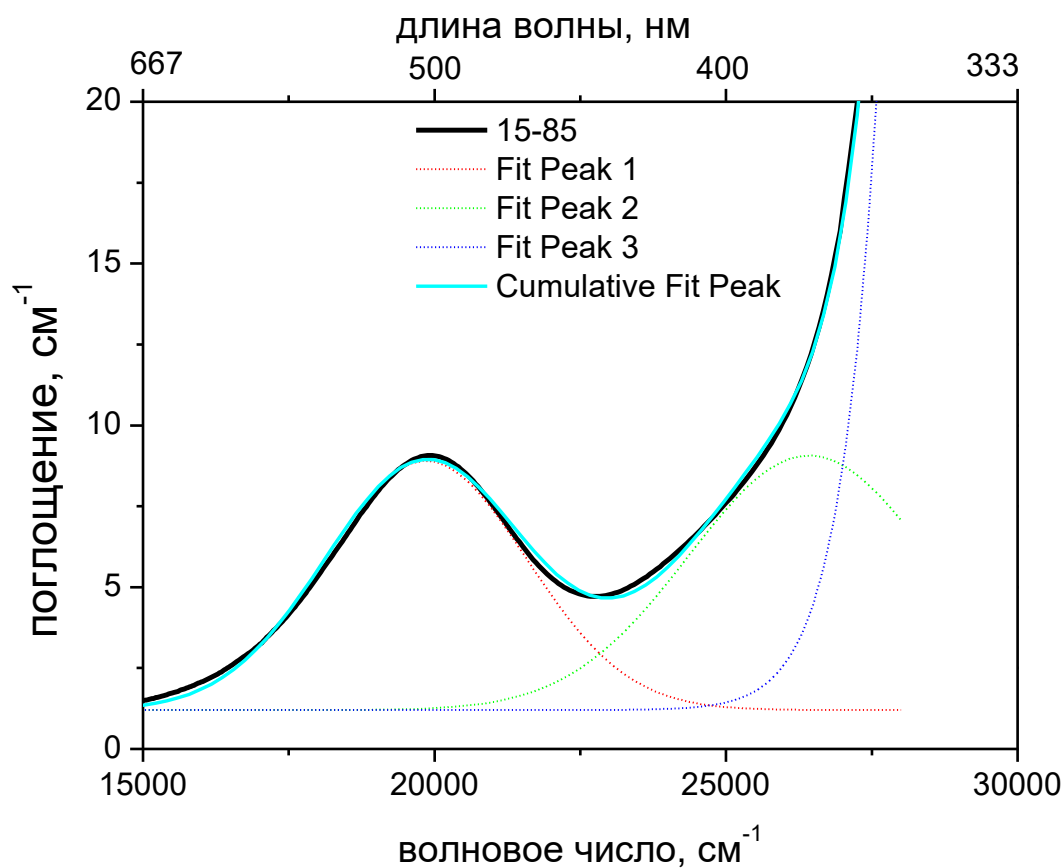
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr	0,06446		
Adj. R-Square	0,99658		
		Value	Standard Error
Peak1(5-95)	y0	0,78	0
Peak1(5-95)	xc	20000,18847	0
Peak1(5-95)	w	3750,60552	74,40076
Peak1(5-95)	A	9025,0425	156,50921
Peak1(5-95)	sigma	1875,30276	
Peak1(5-95)	FWHM	4416,00053	
Peak1(5-95)	Height	1,91994	
Peak2(5-95)	y0	0,78	0
Peak2(5-95)	xc	25529,48346	0
Peak2(5-95)	w	2790,42036	0
Peak2(5-95)	A	5684,89181	0
Peak2(5-95)	sigma	1395,21018	
Peak2(5-95)	FWHM	3285,4689	
Peak2(5-95)	Height	1,62552	
Peak3(5-95)	y0	0,78	0
Peak3(5-95)	xc	35000	0
Peak3(5-95)	w	5000	0
Peak3(5-95)	A	2,41227E6	5040,80998
Peak3(5-95)	sigma	2500	
Peak3(5-95)	FWHM	5887,05011	
Peak3(5-95)	Height	384,94198	

Рис. П2.1. Разложение спектра стекла состава 5-95 на гауссовы компоненты.



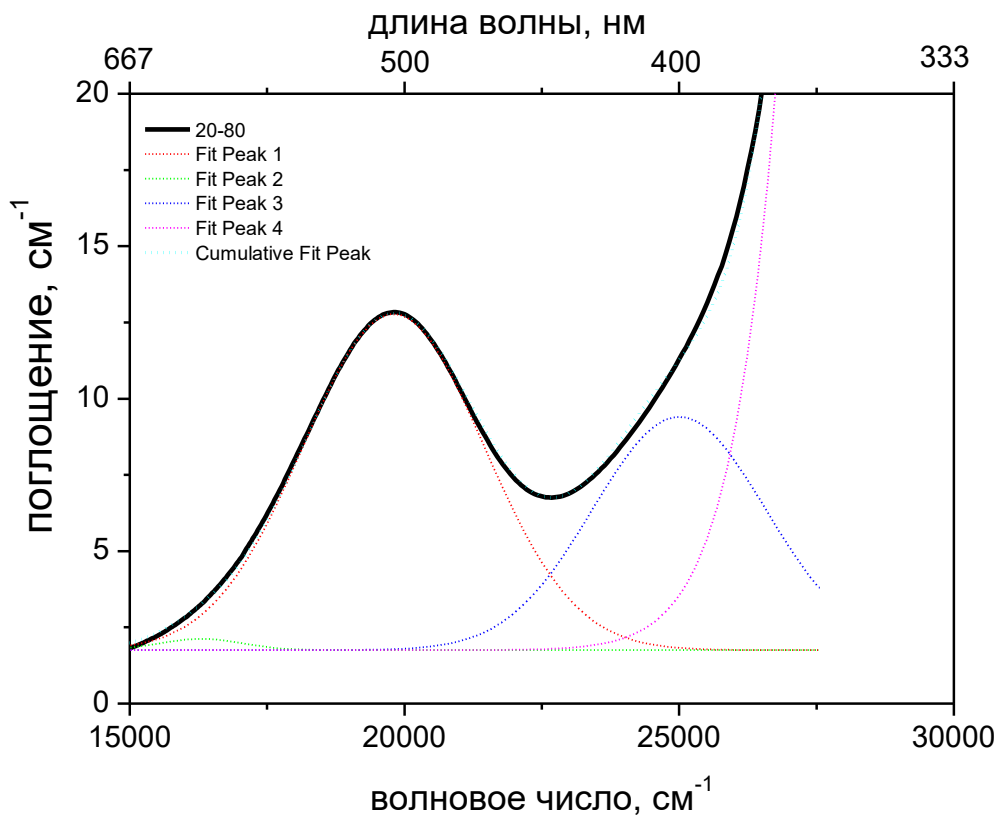
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr	0,04126		
Adj. R-Square	0,99651		
		Value	Standard Error
Peak1(10-90)	y0	0,93	0
Peak1(10-90)	xc	19890,59491	15,56984
Peak1(10-90)	w	3401,53053	31,28348
Peak1(10-90)	A	16596,3157	132,25443
Peak1(10-90)	sigma	1700,76526	
Peak1(10-90)	FWHM	4004,99613	
Peak1(10-90)	Height	3,89294	
Peak2(10-90)	y0	0,93	0
Peak2(10-90)	xc	26607,84732	29,72589
Peak2(10-90)	w	3998,66354	0
Peak2(10-90)	A	20207,66674	0
Peak2(10-90)	sigma	1999,33177	
Peak2(10-90)	FWHM	4708,06653	
Peak2(10-90)	Height	4,03219	
Peak3(10-90)	y0	0,93	0
Peak3(10-90)	xc	32000	0
Peak3(10-90)	w	3246,8857	9,05431
Peak3(10-90)	A	1,32733E6	16085,96738
Peak3(10-90)	sigma	1623,44285	
Peak3(10-90)	FWHM	3822,91576	
Peak3(10-90)	Height	326,17592	

Рис. П2.2. Разложение спектра стекла состава 10-90 на гауссовы компоненты.



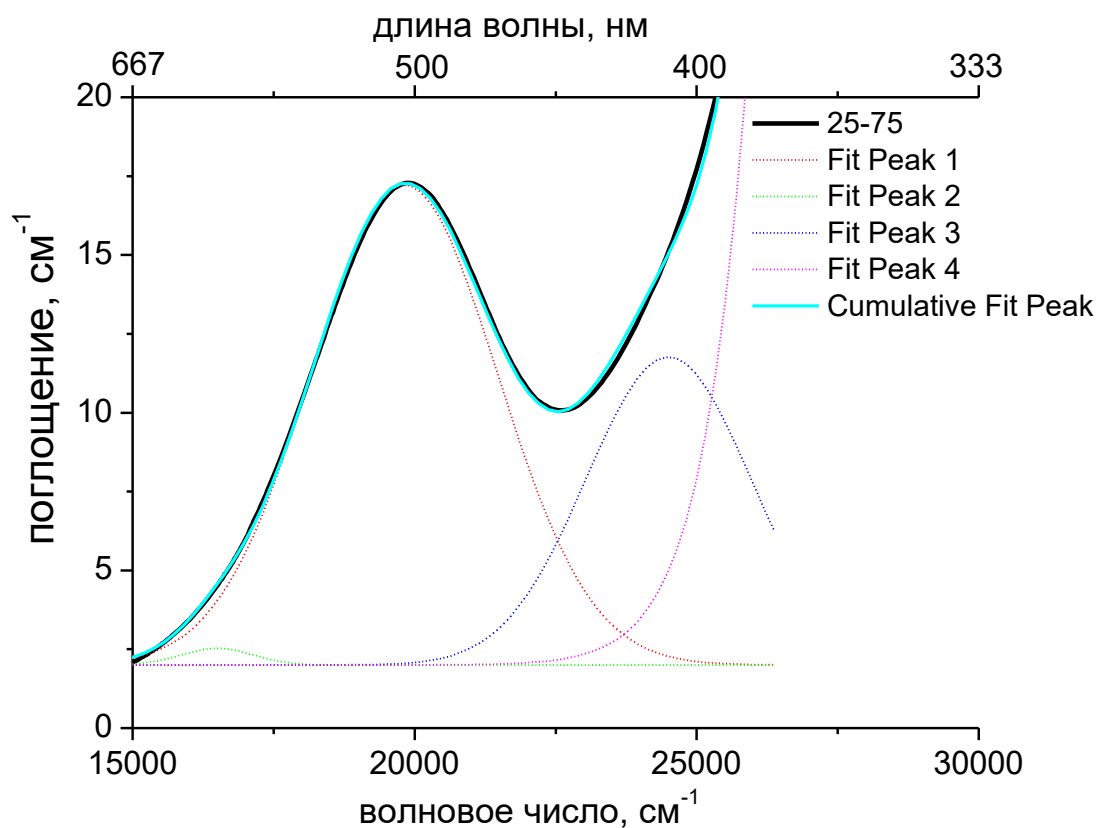
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr	0,0633		
Adj. R-Square	0,99691		
		Value	Standard Error
Peak1(15-85)	y0	1,2	0
Peak1(15-85)	xc	19850,24752	10,35676
Peak1(15-85)	w	3459,93017	0
Peak1(15-85)	A	33406,07129	0
Peak1(15-85)	sigma	1729,96509	
Peak1(15-85)	FWHM	4073,75646	
Peak1(15-85)	Height	7,70368	
Peak2(15-85)	y0	1,2	0
Peak2(15-85)	xc	26423,8141	0
Peak2(15-85)	w	4129,74232	53,06298
Peak2(15-85)	A	40720,42788	527,70447
Peak2(15-85)	sigma	2064,87116	
Peak2(15-85)	FWHM	4862,39999	
Peak2(15-85)	Height	7,86737	
Peak3(15-85)	y0	1,2	0
Peak3(15-85)	xc	41976,99206	9692,68559
Peak3(15-85)	w	6087,97053	2070,85849
Peak3(15-85)	A	1,03029E10	8,03157E10
Peak3(15-85)	sigma	3043,98527	
Peak3(15-85)	FWHM	7168,03752	
Peak3(15-85)	Height	1,35028E6	

Рис. П2.3. Разложение спектра стекла состава 15-85 на гауссовы компоненты.



Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr		0,45921	
Adj. R-Square		0,98693	
		Value	Standard Error
Peak 1(20-80)	y0	1,75	0
Peak 1(20-80)	xc	19801,9802	0
Peak 1(20-80)	w	3292,71655	34,00246
Peak 1(20-80)	A	45528,90293	403,39813
Peak 1(20-80)	sigma	1646,35827	
Peak 1(20-80)	FWHM	3876,87747	
Peak 1(20-80)	Height	11,03247	
Peak 2(20-80)	y0	1,75	0
Peak 2(20-80)	xc	16300	0
Peak 2(20-80)	w	1500	0
Peak 2(20-80)	A	700,79755	0
Peak 2(20-80)	sigma	750	
Peak 2(20-80)	FWHM	1766,11503	
Peak 2(20-80)	Height	0,37277	
Peak 3(20-80)	y0	1,75	0
Peak 3(20-80)	xc	25000	0
Peak 3(20-80)	w	3132,24547	0
Peak 3(20-80)	A	30063,48612	619,42904
Peak 3(20-80)	sigma	1566,12273	
Peak 3(20-80)	FWHM	3687,9372	
Peak 3(20-80)	Height	7,65815	
Peak 4(20-80)	y0	1,75	0
Peak 4(20-80)	xc	36300	0
Peak 4(20-80)	w	5610,25511	46,04653
Peak 4(20-80)	A	4,20809E7	3,24366E6
Peak 4(20-80)	sigma	2805,12756	
Peak 4(20-80)	FWHM	6605,5706	
Peak 4(20-80)	Height	5984,69925	

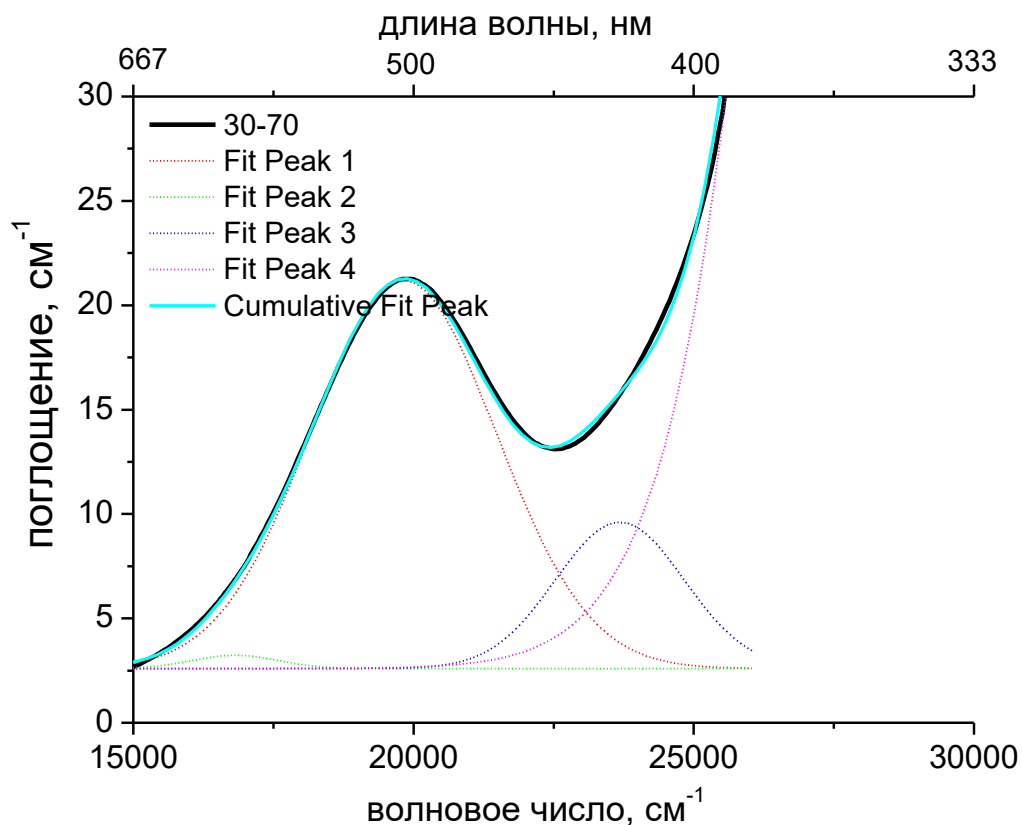
Рис. П2.4. Разложение спектра стекла состава 20-80 на гауссовы компоненты.



Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/(w))^2)$		
Reduced Chi-Sqr		0,80301	
Adj. R-Square		0,98124	
		Value	Standard Error
Peak1(25-75)	y0	2	0
Peak1(25-75)	xc	19817,13029	0
Peak1(25-75)	w	3305,39174	69,54162
Peak1(25-75)	A	63066,90054	1138,07406
Peak1(25-75)	sigma	1652,69587	
Peak1(25-75)	FWHM	3891,80137	
Peak1(25-75)	Height	15,22364	
Peak2(25-75)	y0	2	0
Peak2(25-75)	xc	16500	0
Peak2(25-75)	w	1264,98653	587,75701
Peak2(25-75)	A	839,46371	529,35298
Peak2(25-75)	sigma	632,49326	
Peak2(25-75)	FWHM	1489,40782	
Peak2(25-75)	Height	0,52949	
Peak3(25-75)	y0	2	0
Peak3(25-75)	xc	24500	0
Peak3(25-75)	w	2912,83945	106,33844
Peak3(25-75)	A	35646,22415	1597,45673
Peak3(25-75)	sigma	1456,41972	
Peak3(25-75)	FWHM	3429,60636	
Peak3(25-75)	Height	9,76421	
Peak4(25-75)	y0	2	0
Peak4(25-75)	xc	39658,09758	0
Peak4(25-75)	w	6617,97454	126,15727
Peak4(25-75)	A	8,94972E8	2,65524E8
Peak4(25-75)	sigma	3308,98727	
Peak4(25-75)	FWHM	7792,06956	
Peak4(25-75)	Height	107900,69818	

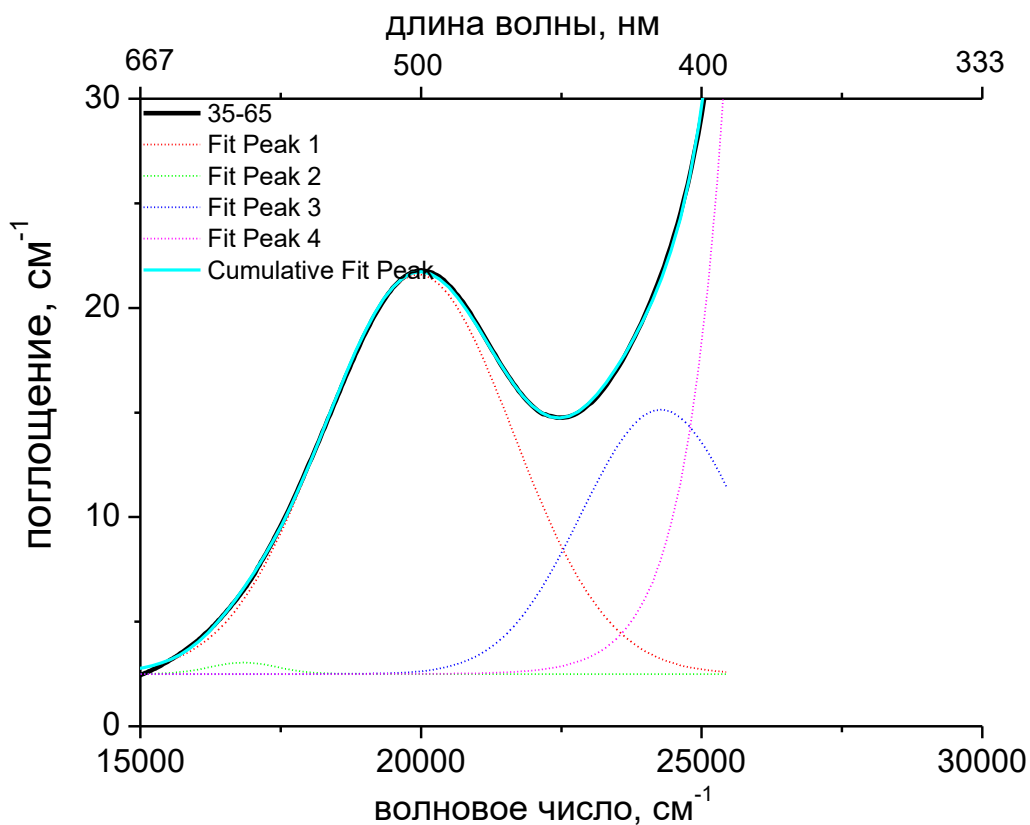
Рис. П2.5. Разложение спектра стекла состава 25-75 на гауссовы компоненты.





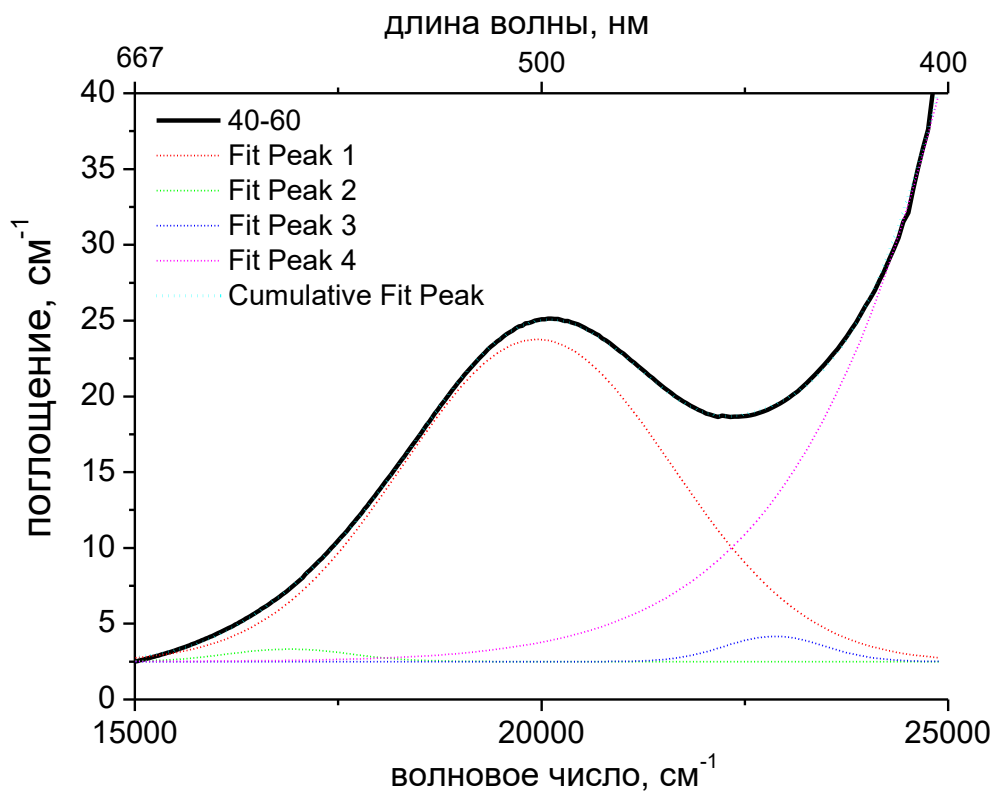
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr		1,32136	
Adj. R-Square		0,97836	
		Value	Standard Error
Peak1(30-70)	y0	2,6	0
Peak1(30-70)	xc	19822,26823	0
Peak1(30-70)	w	3308,26246	0
Peak1(30-70)	A	77140,48159	0
Peak1(30-70)	sigma	1654,13123	
Peak1(30-70)	FWHM	3895,18138	
Peak1(30-70)	Height	18,60469	
Peak2(30-70)	y0	2,6	0
Peak2(30-70)	xc	16818,36065	0
Peak2(30-70)	w	1500	0
Peak2(30-70)	A	1200	0
Peak2(30-70)	sigma	750	
Peak2(30-70)	FWHM	1766,11503	
Peak2(30-70)	Height	0,63831	
Peak3(30-70)	y0	2,6	0
Peak3(30-70)	xc	23681,04319	44,72263
Peak3(30-70)	w	2293,01518	91,02313
Peak3(30-70)	A	20147,4601	684,00466
Peak3(30-70)	sigma	1146,50759	
Peak3(30-70)	FWHM	2699,81905	
Peak3(30-70)	Height	7,01057	
Peak4(30-70)	y0	2,6	0
Peak4(30-70)	xc	34635,39287	0
Peak4(30-70)	w	6656,30504	0
Peak4(30-70)	A	9,33836E6	0
Peak4(30-70)	sigma	3328,15252	
Peak4(30-70)	FWHM	7837,20027	
Peak4(30-70)	Height	1119,37964	

Рис. П2.6. Разложение спектра стекла состава 30-70 на гауссовы компоненты.



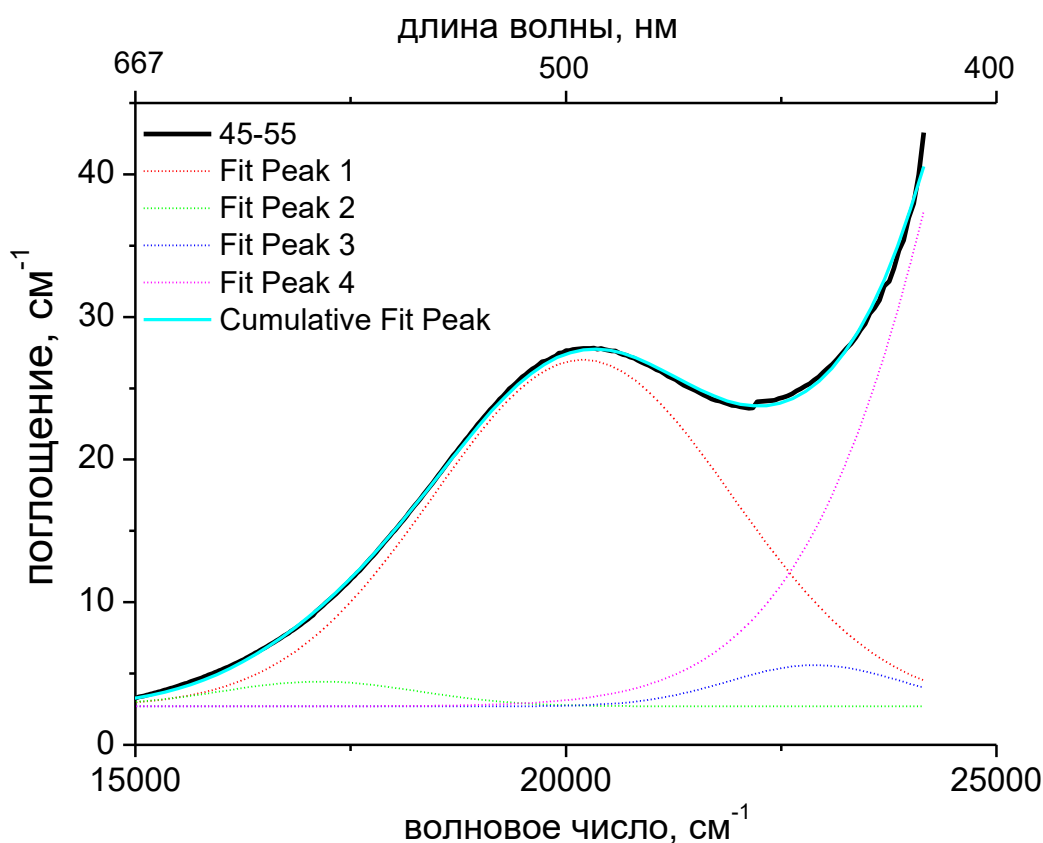
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})))*\exp(-2*((x-xc)/(w))^2)$		
Reduced Chi-Sqr	1,24789		
Adj. R-Square	0,9797		
		Value	Standard Error
Peak1(35-65)	y0	2,5	0
Peak1(35-65)	xc	19944	0
Peak1(35-65)	w	3385	0
Peak1(35-65)	A	81022,90047	785,23871
Peak1(35-65)	sigma	1692,5	
Peak1(35-65)	FWHM	3985,53293	
Peak1(35-65)	Height	19,09806	
Peak2(35-65)	y0	2,5	0
Peak2(35-65)	xc	16844,00908	289,22298
Peak2(35-65)	w	1191,54577	581,64582
Peak2(35-65)	A	818,7531	359,82017
Peak2(35-65)	sigma	595,77288	
Peak2(35-65)	FWHM	1402,93793	
Peak2(35-65)	Height	0,54825	
Peak3(35-65)	y0	2,5	0
Peak3(35-65)	xc	24272,28445	3027,56989
Peak3(35-65)	w	2829,06716	2052,72989
Peak3(35-65)	A	44815,66388	186054,31139
Peak3(35-65)	sigma	1414,53358	
Peak3(35-65)	FWHM	3330,97203	
Peak3(35-65)	Height	12,63941	
Peak4(35-65)	y0	2,5	0
Peak4(35-65)	xc	54071,86203	2,7477E6
Peak4(35-65)	w	8980,60963	438743,36818
Peak4(35-65)	A	2,24883E14	4,42138E17
Peak4(35-65)	sigma	4490,30482	
Peak4(35-65)	FWHM	10573,85979	
Peak4(35-65)	Height	1,99798E10	

Рис. П2.7. Разложение спектра стекла состава 35-65 на гауссовы компоненты.



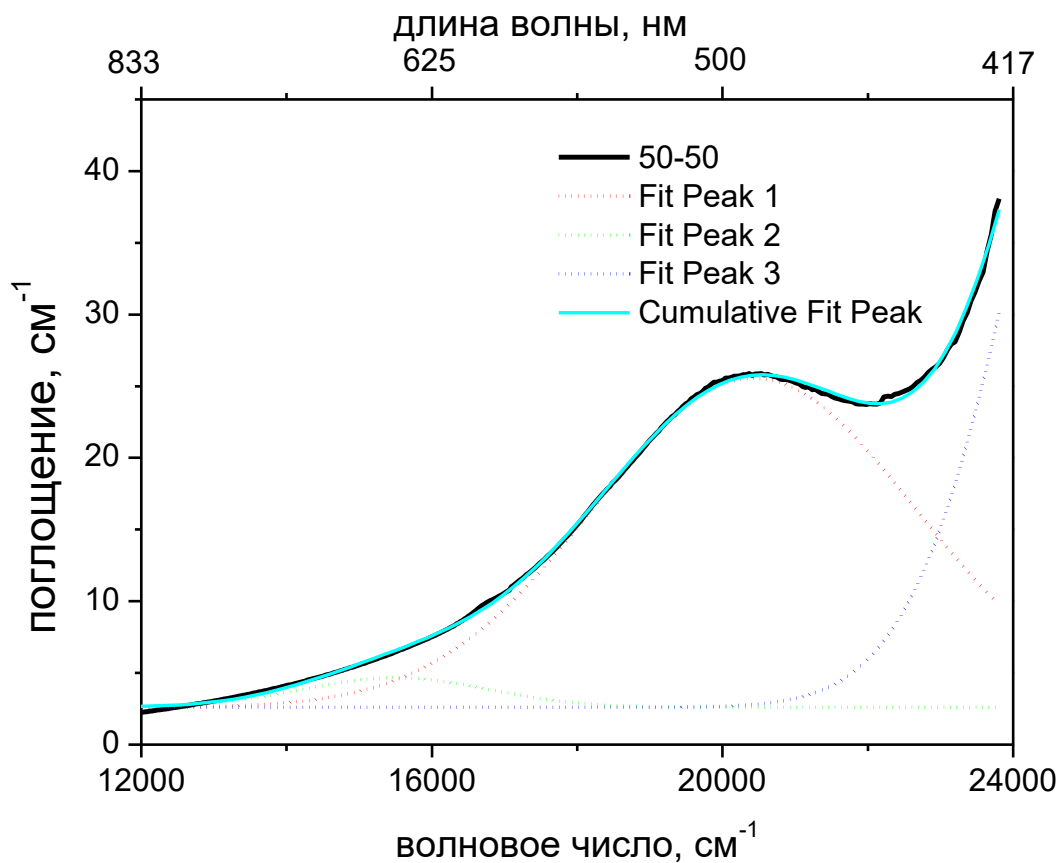
Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr		1,57504	
Adj. R-Square		0,98046	
		Value	Standard Error
Peak1(40-60)	y0	2,5	0
Peak1(40-60)	xc	19948,58497	0
Peak1(40-60)	w	3318,34311	0
Peak1(40-60)	A	88468,94312	0
Peak1(40-60)	sigma	1659,17156	
Peak1(40-60)	FWHM	3907,05044	
Peak1(40-60)	Height	21,27206	
Peak2(40-60)	y0	2,5	0
Peak2(40-60)	xc	16900	0
Peak2(40-60)	w	1500	0
Peak2(40-60)	A	1550	0
Peak2(40-60)	sigma	750	
Peak2(40-60)	FWHM	1766,11503	
Peak2(40-60)	Height	0,82448	
Peak3(40-60)	y0	2,5	0
Peak3(40-60)	xc	22870,36359	0
Peak3(40-60)	w	1228,5769	0
Peak3(40-60)	A	2573,64226	0
Peak3(40-60)	sigma	614,28845	
Peak3(40-60)	FWHM	1446,53876	
Peak3(40-60)	Height	1,67142	
Peak4(40-60)	y0	2,5	0
Peak4(40-60)	xc	35745,25819	3868,59221
Peak4(40-60)	w	8770,11147	1372,47025
Peak4(40-60)	A	8,83491E6	1,23113E7
Peak4(40-60)	sigma	4385,05573	
Peak4(40-60)	FWHM	10326,01714	
Peak4(40-60)	Height	803,77977	

Рис. П2.8. Разложение спектра стекла состава 40-60 на гауссовы компоненты.



Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))\exp(-2*((x-xc)/(w))^2)$		
Reduced Chi-Sqr		1,59646	
Adj. R-Square		0,9834	
		Value	Standard Error
Peak1(45-55)	y0	2,7	0
Peak1(45-55)	xc	20195,76415	0
Peak1(45-55)	w	3477,58087	0
Peak1(45-55)	A	105902,58568	0
Peak1(45-55)	sigma	1738,79043	
Peak1(45-55)	FWHM	4094,53857	
Peak1(45-55)	Height	24,29794	
Peak2(45-55)	y0	2,7	0
Peak2(45-55)	xc	17144,43602	145,67416
Peak2(45-55)	w	2300	0
Peak2(45-55)	A	5000	0
Peak2(45-55)	sigma	1150	
Peak2(45-55)	FWHM	2708,04305	
Peak2(45-55)	Height	1,73453	
Peak3(45-55)	y0	2,7	0
Peak3(45-55)	xc	22897,08447	374,04577
Peak3(45-55)	w	2010,42657	0
Peak3(45-55)	A	7295,57881	0
Peak3(45-55)	sigma	1005,21329	
Peak3(45-55)	FWHM	2367,09639	
Peak3(45-55)	Height	2,89542	
Peak4(45-55)	y0	2,7	0
Peak4(45-55)	xc	28489,30365	2475,3672
Peak4(45-55)	w	4928,65922	1252,32195
Peak4(45-55)	A	1,00684E6	1,23667E6
Peak4(45-55)	sigma	2464,32961	
Peak4(45-55)	FWHM	5803,05277	
Peak4(45-55)	Height	162,99355	

Рис. П2.9. Разложение спектра стекла состава 45-55 на гауссовы компоненты.



Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr		0,69071	
Adj. R-Square		0,99117	
		Value	Standard Error
Peak1(50-50)	y0	2,6	0
Peak1(50-50)	xc	20433,60238	0
Peak1(50-50)	w	4421,69787	88,67339
Peak1(50-50)	A	127313,54273	2304,6599
Peak1(50-50)	sigma	2210,84893	
Peak1(50-50)	FWHM	5206,15138	
Peak1(50-50)	Height	22,97342	
Peak2(50-50)	y0	2,6	0
Peak2(50-50)	xc	15494,51517	166,76362
Peak2(50-50)	w	2554,08198	251,84058
Peak2(50-50)	A	6643,66782	1130,21613
Peak2(50-50)	sigma	1277,04099	
Peak2(50-50)	FWHM	3007,20173	
Peak2(50-50)	Height	2,07545	
Peak3(50-50)	y0	2,6	0
Peak3(50-50)	xc	26000	0
Peak3(50-50)	w	3261,04359	43,98313
Peak3(50-50)	A	277729,45113	6173,27072
Peak3(50-50)	sigma	1630,52179	
Peak3(50-50)	FWHM	3839,58541	
Peak3(50-50)	Height	67,95249	

Рис. П2.10. Разложение спектра стекла состава 50-50 на гауссовы компоненты.