

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Петрова Ольга Борисовна

**Гетерофазные люминесцентные
материалы на основе
оксогалогенидных систем**

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора
химических наук

Москва - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Сокращения и обозначения	4
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1 . ОКСОГАЛОГЕНИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	15
1.1. Барий-боратные оксогалогенидные материалы	19
1.1.1. Система $BaO-B_2O_3-BaCl_2(BaF_2)$	24
1.1.2. Система $BaO-B_2O_3-LnF_3$ ($Ln=La, Lu$)	38
1.2. Лантан - боратные оксогалогенидные материалы	63
1.3. Свинцово-силикатные оксогалогенидные материалы	79
1.4. Свинцово-боратные оксогалогенидные материалы.....	116
1.4.1. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные Nd^{3+}	126
1.4.2. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные Eu^{3+}	162
1.4.3. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные $Er, Er/Yb$	174
1.5. Свинцово-боратные и свинцово-силикатные оксогалогенидные системы, соактивированные PZn	194
1.6. Выводы по главе 1.	203
Глава 2 . ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕДИЦИНЕ.....	205
2.1. Лантан-боратные и гадолиний-боратные оксидные и оксогалогенидные стеклянные материалы $^{3+}$	222
2.2. Гадолиний-боратные оксидные и оксогалогенидные стеклокристаллические материалы.....	245
2.2. Выводы по главе 2	250
Глава 3 . ГИБРИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	251
3.1. Объемные гибридные материалы, полученные по расплавной методике.....	257
3.1.1. Гибридные люминесцентные материалы на основе оксида бора $^{3+}$	258
3.1.2. Гибридные люминесцентные материалы на основе оксофторидных стекол $^{3+}$	272
3.2. Порошковые гибридные материалы, полученные по растворной методике	285

3.3. Пленочные гибридные материалы, полученные напылением и последующей лазерной обработкой ”	298
3.4. Структура объемных гибридных материалов	310
3.5. Выводы по главе 3	317
ИТОГИ РАБОТЫ	318
Список литературы	320
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	346

Сокращения и обозначения

- СКМ – стеклокристаллический материал
- РЗЭ – редкоземельный элемент
- РЗИ – редкоземельный ион
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РСМА – рентгеноспектральный микроанализ
- ДТА – дифференциально-термический анализ
- КРС – комбинационное рассеяние света
- Т.О. – термообработка
- Ln – лантоноид
- τ – время жизни, с
- κ – коэффициент поглощения, см^{-1}
- $\Delta\nu$ – сдвиг частот КРС, см^{-1}
- σ – сечение перехода
- σ_{emi} – сечение излучения, см^2
- σ_{abs} – сечение поглощения, см^2
- β – коэффициент инверсии
- T_g – температура стеклования
- T_x – температура кристаллизации
- T_m – температура плавления
- ФЛ – фотолюминесценция
- БНЗТ – бор нейтрон-захватная терапия рака
- МРТ - магнитно-резонансная томография
- ГМ – гибридный материал
- ОГМ – объемный гибридный материал
- OLED (ОСИД) – органический светоизлучающий диод
- ИК – инфракрасный
- УФ – ультрафиолетовый
- к.ч. – координационное число

TEOS – тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ED – электрический дипольный переход

MD – магнито-дипольный переход

CIE – International Commission on Illumination, Международная комиссия по освещению (МКО). Модель CIE XYZ принята в 1931 году.

FWHM – full width at half maximum, полная ширина на уровне половинной амплитуды

ITO – indium tin oxide, оксид индия-олова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Расширение номенклатуры люминесцентных материалов с уникальными спектральными свойствами идет по пути поиска новых сред, среди которых в настоящее время появляются композитные, наноструктурированные, органические и гибридные материалы. Показано, что при рассмотрении люминесцентных функциональных свойств важную роль играет структура и дисперсность систем даже при внутрицентровом механизме люминесценции. Сложные люминесцентные материалы зачастую являются гетерофазными, то есть содержат несколько фаз, распределенных в материале, и обладающих различными составом, структурой и свойствами. Такие фазы по химическому составу могут относиться к разным классам, например, галогениды и оксиды или даже органические и неорганические люминесцентные соединения.

Применение сложных гетерофазных люминесцентных сред позволяет сочетать в одном материале несколько функциональных свойств, например, эффективность люминесценции с технологичностью и высокой стойкостью материала к различным внешним факторам. Эффективность люминесценции определяется структурой и собственным фонным спектром среды, в которой расположен оптический центр. Создание оксогалогенидных стеклокристаллических материалов (СКМ), активированных редкоземельными ионами (РЗИ), позволяет получать люминесцентные среды с низкоэнергетичным фонным спектром, соответственно малой вероятностью мультифононной релаксации и высокой интенсивностью излучения. Для таких систем характерно самоограничение роста галогенидных кристаллитов из-за обеднения матрицы галогеном, таким способом можно получать близкие по размерам нанокристаллиты, равномерно распределенные в матрице стекла, что позволяет создавать СКМ с высокой прозрачностью [1].

Молекулярная природа органических и металлоорганических люминофоров, используемых в технологиях органических светоизлучающих диодных структур (OLED), позволяет рассматривать включение молекул этих

люминофоров в неорганические матрицы как гетерофазные композиционные материалы, которые могут быть получены в виде объемных слитков, тонкопленочных структур или порошковых препаратов. Однако, обменные взаимодействия, образование химических и координационных связей между органическими лигандами и неорганическими элементами матриц приводят к образованию истинных гибридных материалов (ГМ) с новыми уникальными люминесцентными свойствами.

Диссертационная работа, посвящена решению важной задачи по разработке и получению новых люминесцентных материалов на основе оксогалогенидных матриц с различной степенью упорядочения с центрами люминесценции на основе РЗИ или органических компонентов.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что работа посвящена решению важной научной задачи по созданию новых люминесцентных материалов для фотоники и биофотоники на основе оксогалогенидных стеклокристаллических и органо-неорганических гибридных систем. Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке грантом РФФИ № 14-13-01074 (с продолжением) «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов»; в рамках выполнения федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по Соглашению № 14.577.21.0218 между РХТУ и Министерством образования и науки РФ по теме: «Разработка технологий высокочистых веществ для компонентной базы фотоники и СВЧ электроники» RFMEFI57716X0218; договора № 0372100005613000718-0001698-01 от «10 » февраля 2014 г. между ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева» и ФГБУК «Государственный Эрмитаж»; базовой части государственного задания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ) «Создание

новых функциональных гибридных материалов на основе сложных неорганических и органических соединений».

В связи с этим в данной работе была поставлена *цель* – создать концептуальный подход к синтезу люминесцентных материалов с различной степенью упорядочения на основе оксогалогенидных матриц, в том числе активированных РЗЭ, координационными соединениями металлов и органических лигандообразующих компонентов.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие *задачи*:

1. Исследование кристаллизации и спектрально-люминесцентных свойств ряда оксогалогенидных систем: $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaCl}_2(\text{BaF}_2)$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Lu}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3(\text{LaCl}_3)$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3(\text{LaCl}_3)$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$, $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$, активированных РЗЭ.

2. Определение закономерностей вхождения активаторов в формирующиеся кристаллические фазы. Разработка приемов увеличения эффективности люминесценции стеклокристаллических материалов.

3. Разработка методики получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов на основе оксогалогенидных объемных, порошковых и тонкопленочных матриц.

4. Исследование возможности локального изменения характеристик люминесценции гибридных материалов путем лазерного воздействия.

Объекты и методики исследований.

Объектами исследования были люминесцентные стекла и стеклокристаллические материалы в системах $\text{M}^1\text{O}_{1-1.5}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}^2\text{X}_{2-3}$ ($\text{M}^1=\text{Ba, Pb, La, Gd}$; $\text{M}^2=\text{Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu}$; $\text{X}=\text{F, Cl}$), гибридные материалы на основе боратных, фтороборатных и фтороборосиликатных стеклующихся, поликристаллических и тонкопленочных фторидных матриц и органических люминофоров металлокомплексов β -дикетонного и δ -оксихинолинового ряда, а также отдельных лигандов. Эти материалы были охарактеризованы с

помощью современных методов дифференциально-термического и гравиметрического анализа (MOM Q-1500 D), рентгенофазового анализа (D2 Phaser, Bruker AXS Ltd., Inel Equinox-2000), сканирующей электронной микроскопии (JSM-5900, VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгено-флуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр SpexRamalog 1403, прибор QE65000 Ocean Optics), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp., VARIAN Cary 5000, СФ-20), ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 28, Bruker) и спектрофлуориметрии (установка на основе монохроматора СДЛ-1, ФЭУ-83 и осциллографа С 9-8, приборов NIR Quest 512, QE65000 Ocean Optics, Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon).

Научная новизна работы

- Созданы научные основы синтеза люминесцентных гибридных материалов в виде объемных и наноразмерных структур путем проведения высокотемпературной обменной реакции между органическими лигандами или металлокомплексами на их основе и неорганическими матрицами на основе оксогалогенидных легкоплавких стекол и индивидуальных бинарных фаз.
- Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере систем $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$.
- Экспериментально изучены спектрально-люминесцентные характеристики стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах: $\text{M}^1\text{O}_{1-1.5}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}^2\text{X}_{2-3}$ ($\text{M}^1=\text{Ba, Pb, La, Gd}$; $\text{M}^2=\text{Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu}$; $\text{X}=\text{F, Cl}$)
- Установлено, что в системах $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации.

Практическая ценность

- Получены справочные данные по стеклообразованию и свойствам стекол в системах: $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$ ($M^1=Ba, Pb, La, Gd$; $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$; $X=F, Cl$)
- Полученные стеклокристаллические материалы нашли применение в качестве люминесцентных компонентов маркировочных композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.
- Полученные стеклянные материалы на основе фтороборатов гадолиния, активированного Nd^{3+} , являются перспективными в качестве диагностического зонда и препарата фотодинамической и бор-нейтронзахватной терапии рака.
- Разработан новый метод получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения высокотемпературной обменной реакции между расплавом неорганического легкоплавкого стекла и органическим прекурсором, в качестве которого могут выступать как люминесцентные металлоорганические координационные соединения, так и отдельные органические лиганды.
- Показана возможность изменения люминесцентных характеристик наноразмерных пленочных гетерофазных структур путем проведения обменной реакции, формирующей локальные области гибридных материалов с контролируемой люминесценцией с помощью короткоимпульсного и непрерывного лазерного воздействия; разработанные структуры могут найти применение при создания устройств записи и хранения информации большой емкости.

На защиту выносятся:

1. Концептуальный подход к повышению эффективности люминесценции стеклокристаллических материалов на примере оксогалогенидных систем

$\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической фазы твердых растворов на основе $\beta\text{-PbF}_2$.

2. Экспериментальные данные по люминесцентным материалам, обладающих большой вариабельностью физико-химических параметров в зависимости от состава и степени упорядочения, что позволяет создать большое множество уникальных люминесцентных маркировочных композиции для обеспечения сохранности и учета объектов повышенной ценности в организациях Российской Федерации.
3. Результаты спектрально-люминесцентных исследований и предварительных исследований фармакокинетики наночастиц из стекла состава $19\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-62B}_2\text{O}_3\text{-2Nd}_2\text{O}_3\text{-17Na}_2\text{O}$, которые могут быть использованы в магнитно-резонансной томографии, флуоресцентной диагностике и бор-нейтронзахватной терапии рака.
4. Концепция синтеза объемных и тонкопленочных гибридных материалов на основе органических люминесцентных металлокомплексов или отдельных лигандов путем проведения обменных реакций между ионами элементов в неорганической матрице и органическими лигандами в расплавах легкоплавких неорганических стекол и в гетерофазных тонкопленочных структурах.

Достоверность результатов

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный зондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ, спектрально-абсорбционный анализ, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследова-

ния спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и позволяют описать ранее опубликованные экспериментальные результаты.

Личный вклад

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

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований: сотрудникам ФИАН им. Н.П. Лебедева д.х.н. И.В. Тайдакову, ЦЕНИ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН д.ф.-м.н. В.Б. Лощенову и к.ф.-м.н. А.В. Рябовой, НЦЛМТ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН к.ф.-м.н. А.М. Попову, к.ф.-м.н. В.Е. Шукшину и М.Н. Маяковой, сотрудникам кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева заведующему кафедрой стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. В.Н. Сигаеву и к.х.н. А.С. Липатьеву, сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов – заведующему кафедрой, д.х.н. И.Х. Аветисову, к.х.н. Е.Н. Можевитиной, к.х.н. Р.И. Аветисову, к.х.н. М.О. Ануровой, к.х.н. Т.С. Севостьяновой, А.В. Хомякову, Р.Р. Сайфутярову, М.П. Зыковой, А.А. Аккузиной.

Апробация результатов

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на International Conference Laser Optics (ICLO) (2010, 2012, 2014, 2016 и 2018 гг.), International Conference on Advanced Laser Technologies (2013 г.), Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.), Международной конференции

«Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2009, 2011, 2012, 2014-2018 гг.), International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (2016 г.), 5th European Conference on Crystal Growth (2015 г.), The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts (2017 г.), 13th Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (2017 г.), European materials research society. Spring meeting (E-MRS, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.).

Публикации по теме диссертации

Основные положения диссертации получили полное отражение в 115 публикациях, из которых 25 - научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 346 страниц, включая 199 рисунков, 82 таблицы и библиографию, содержащую 298 наименований.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Петровой Ольги Борисовны по теме «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем» соответствует паспорту специальности научных работников 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», охватывающей проблемы создания новых и совершенствование существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в

области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред в диссертационной работе:

- разработана методика получения люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов (область исследования п. 1, 5);
- разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов (область исследования п. 1, 4);
- исследованы физико-химические принципы формирования кристаллических фаз в фтороборатных прекурсоров и люминесцентных гибридных материалов (область исследования п. 5).

ГЛАВА 1 .

ОКСОГАЛОГЕНИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Стеклообразные люминофоры обладают крайне благоприятным комплексом механических, термических и химических свойств и высокой технологичностью. Стекольные технологии позволяют получать однофазный продукт с равномерным распределением всех компонентов (особенно это важно для ионов-активаторов) при значительно меньших температурах, чем обычные технологии получения поликристаллических люминофоров. Большое разнообразие составов стекол, возможность плавно менять их состав в широких пределах позволяет легко варьировать люминесцентные свойства. Модификация свойств стекол путем частичной кристаллизации еще более расширяет возможности получения люминесцирующих составов с уникальным спектром.

Впервые оксофторидные стеклокристаллические материалы для лазерных применений были получены в 1970-х годах путем контролируемой кристаллизации стекол при температуре близкой к температуре стеклования T_g [2]. Тогда были проанализированы стекла следующего состава: Ln_2O_3 (Y, La, Gd или Lu), Yb_2O_3 , PbF_2 , M_nO_m (B, Si, P, Ge, или Te) с добавками Er_2O_3 или Tm_2O_3 .

Особый интерес вызывают оксидные стеклообразующие системы, включающие добавки галогенсодержащих компонентов, причем это относится как к силикатным [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], так и к боратным [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21], германатным [22, 23, 24], теллуридным [26] и фосфатным [27] системам. Фториды уменьшают температуру синтеза стекол, способствуют снижению вязкости расплава [28, 31], а значит, благоприятствуют быстрой гомогенизации расплава и его качественному перемешиванию, расширяют диапазон прозрачности материалов и, благодаря низкоэнергетическому фононному спектру [29], способствуют увеличению эффектив-

ности передачи энергии. Изменение окружения редкоземельного иона-активатора с оксидного на частично фторидное даже в стеклах смещает спектр люминесценции на несколько нанометров [2, 14, 29].

Оксофторидные материалы сочетают в себе оптические параметры низкофононных фторидных кристаллов и технологичность, высокие механические и химические характеристики оксидных стекол. Спектрально-люминесцентные свойства фторидов определяются их низкоэнергетичным фоннным спектром (рис. 1.1).

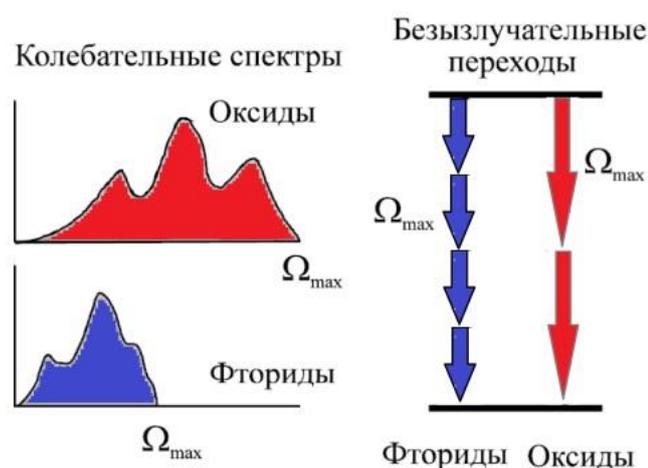


Рис. 1.1. Колебательные спектры и безызлучательные переходы во фторидах и оксидах [32].

Вероятность излучательных переходов (люминесценции) возрастает (а безызлучательных - уменьшается) с ростом числа необходимых колебательных квантов (фононов) для преодоления энергетического зазора. Т.к. энергия каждого такого кванта во фторидных материалах меньше (табл.1.1), чем в оксидных, то необходимое число квантов для такого же энергетического зазора, больше, значит больше вероятность излучательного перехода. Наиболее интересными являются излучательные переходы в оптическом диапазоне. Их энергия, а значит и величина соответствующего энергетического зазора в несколько раз больше энергии колебательных квантов. Следовательно, для осуществления безызлучательного процесса необходимо одновременное участие нескольких фононов.

Теоретические и экспериментальные исследования дают следующее выражение для вероятности безызлучательных переходов:

$$w(\Delta E) = \exp(-\beta \cdot \Delta E) + B, \quad (1)$$

где ΔE – энергетический зазор между уровнями, а B и β – параметры, зависящие только от активируемой матрицы. Они не зависят ни от состояний, между которыми происходит переход, ни от люминесцирующего иона [32].

Таблица 1.1 – Максимальная энергия фононов в различных оптических средах

Материал	Энергия фононов		Ссылка
	см^{-1}	эВ	
Боратные кристаллы	~1400	0,173	[33]
Фосфатные кристаллы	~1100	0,136	[33]
Силикатные кристаллы	1000 - 1100	0,124 - 0,136	[33]
Германатные кристаллы	800 - 975	0,099 - 0,120	[33]
Оксидные стекла	~1500	0,186	[4]
Оксофторидные стекла	900 - 1000	0,124 - 0,112	[33]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ кристалл	850	0,105	[34]
YAl ₃ (BO ₃)	1550	0,192	[35]
YCa ₄ O(BO ₃) ₃	1346	0,167	[35]
YVO ₄	890	0,110	[36]
Фосфатное стекло	1300	0,161	[35]
NaLnF ₄ кристалл	300–400	0,037-0,050	[39]
NaYF ₄ кристалл	360	0,045	[33]
LnF ₃ кристалл	400 – 500	0,050 - 0,062	[39]
ZBLAN стекло	570	0,071	[40]
Ga ₂ S ₃ - La ₂ S ₃ стекло	300	0,037	[40]
YCl ₃ кристалл	260	0,032	[35]
β -PbF ₂ кристалл	250	0,031	[4]
CdCl ₂ кристалл	240	0,030	[40]

При частичной кристаллизации стекла эффект усиливается, при этом большая разница в фононном спектре между оксидным стеклом и фторидными кристаллитами позволяет получать люминофорные материалы, спектр свечения которых значительно зависит от структуры материала при том же валовым химическом составе.

Кроме того, оксогалогенидные материалы при контролируемой частичной кристаллизации склонны образовывать фторидные наноструктуры, поскольку галогениды в оксидных стеклах могут быть эффективными инициаторами кристаллизации, а при росте галогенидных кристаллитов из-за обеднения матрицы галогеном возникает самоограничение роста кристаллитов. Таким образом, можно получать близкие по размерам нанокристаллиты [1].

Основные проблемы в получении прозрачных высокоэффективных оксогалогенидных люминесцентных материалов, активированных РЗЭ:

- Высокое давление паров многих фторидов (SiF_4 , BF_3 , PbF_2) и пиролиз приводят к большим потерям фтора в процессе синтеза и даже термообработок.
- Образование в процессе кристаллизации нескольких фаз приводит к снижению прозрачности.
- Неэффективное распределение активаторов между кристаллической и стеклофазой.
- Эти проблемы необходимо решить подбором составов и технологических приемов синтеза и кристаллизации стеклокристаллических материалов.

1.1. Барий-боратные оксогалогенидные материалы

В рассматриваемой квазибинарной системе B_2O_3 – BaO известны различные кристаллические фазы [30], то есть кристаллизация в данном бинарном стекле разнообразна и зависит от температур и соотношения оксидов (рис. 1.2). Каждая из возможных фаз имеет различную кристаллическую структуру и обладает различными свойствами (Табл.1.2). Согласно сводной фазовой диаграмме системы $BaO - B_2O_3$ (рис.1.2), соотношения между этими двумя оксидами при образовании различных фаз строго определены. Встречаются следующие соотношения ($BaO : B_2O_3$): 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:2.5, 1:4.

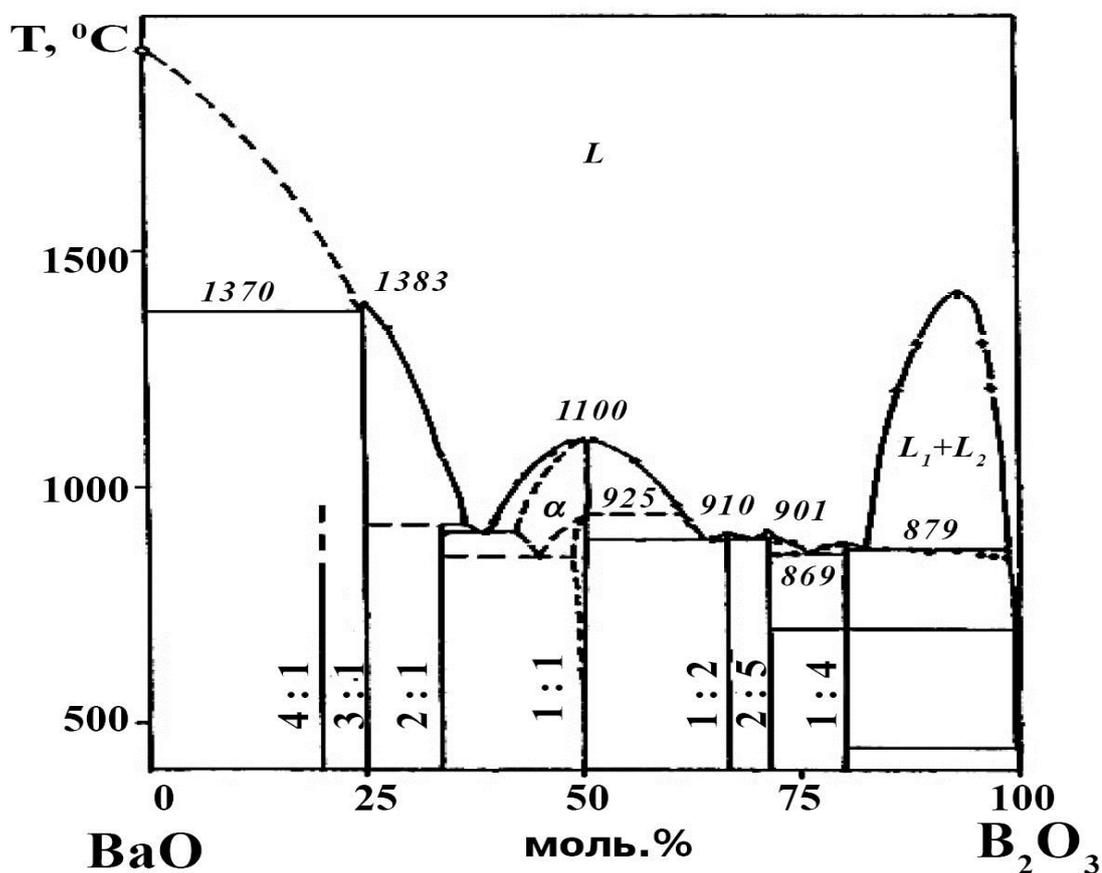


Рис. 1.2. Квазибинарный разрез диаграммы состояния $BaO-B_2O_3$. [42].

В рассматриваемой системе известны различные кристаллические фазы [30], то есть кристаллизация в данном бинарном стекле разнообразна и зависит от температур и соотношения оксидов. Каждая из возможных фаз имеет

различную кристаллическую структуру и обладает различными свойствами. Согласно сводной фазовой диаграмме системы ВаО – В₂О₃ (рис.1.1), соотношения между этими двумя оксидами при образовании различных фаз строго определены. Встречаются следующие соотношения (ВаО : В₂О₃): 4:1, 3:1, 2.5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:2.5, 1:4.

Кристаллографические характеристики и плотность безводных боратов бария приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. – Кристаллографические характеристики безводных боратов бария [44, 30, 45, 46].

Соединение	Сингония, пр. группа	Параметры решетки					Плотность, г/см ³
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, β, γ	<i>Z</i>	
ВаВ ₈ О ₁₃	Ромбическая, <i>P222₁</i>	8,56	17,38	13,20		8	2,91
	Тетрагон. (при 725°С)	8,630		13,268		4	2,899
ВаВ ₄ О ₇	Моноклинная, <i>P2₁/c</i>	10,56(1)	8,20(1)	13,01(1)	$\beta 104,95'$ (17)	8	3,57
Ва ₂ В ₁₀ О ₁₇	Триклинная, <i>P1</i>	9,858(1)	9,990(1)	6,706(1)	96,79(1), 106,64(1), 76,89(1)	2	3,54
β -ВаВ ₂ О ₄	Тригональная, <i>R3c</i> (№161)	12,532		12,717		18	3,74
		12,529		12,731			
		12,519		12,723			
α -ВаВ ₂ О ₄	Тригональная, <i>R3c</i> (№167)	7,2188(10)		39,000(4)		18	3,734
Ва ₂ В ₂ О ₅	Моноклинная, <i>P2, Pm</i> или <i>P2/m</i>	11,014(6)	12,684(5)	16,856(7)	99,82(3)	19	5,07
Ва ₃ В ₂ О ₆	Ромбическая	13,82	14,81	13,43		16	5,112

Актуально выделить фазу с нелинейно-оптическими свойствами, так как такие материалы представляют интерес в современной фотонике, такой фазой является низкотемпературная модификация бората бария β -ВаВ₂О₄.

Борат бария BaB_2O_4 образуется при соотношении оксидов бария и бора один к одному. Имеется две его модификации: высокотемпературная α , устойчивая выше $925^\circ C$, и низкотемпературная β . В структуре β - BaB_2O_4 чередуются катионы Ba^{2+} и анионные кольца $(B_3O_6)^{3-}$. Гексагональная ячейка делится на шесть так называемых слоёв, каждый из которых состоит из трёх подслоёв: два из них образованы $(B_3O_6)^{3-}$ -кольцами, один же состоит только из катионов бария. Связи между подслоями ионные, тогда как связи между самими слоями имеют Ван-дер-Ваальсовую природу. Анионные кольца $(B_3O_6)^{3-}$ представляют собой три компланарные группировки BO_3^{3-} , соединённые общими атомами кислорода [42, 43].

Кристаллы β - BaB_2O_4 обладают нелинейными оптическими свойствами. Примечательно, что нелинейность оптических свойств наблюдается в широкой спектральной области. К тому же, коэффициент преобразования достаточно высок. Это указывает на перспективность кристаллического β -бората бария как преобразователя частоты лазерного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях.

Температуры стеклования барий-боратных стёкол T_g лежат в интервале $450-605^\circ C$. Составы стёкол находятся в пределах от 32 до 83 мольных % оксида бора [30] (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Некоторые физические свойства барий-боратных стёкол [30].

Молярное отношение BaO к B_2O_3	Плотность, $г/см^3$ ($\pm 1\%$)	T_x , $^\circ C$ ($\pm 7^\circ C$)	T_g , $^\circ C$ ($\pm 7^\circ C$)	УФ край пропускания, нм (± 5 нм)
0,0	1,81	-	260	-
0,2	2,68	-	526	-
0,3			583	
0,4	3,35	-	603	-
0,5			605	
0,6	3,71	-	603	-
0,7	-	-	-	195
0,8	3,95	-	576	200
0,9	4,09	-	559	-
1,2	4,22	551	512	210
1,35	-	-	-	210

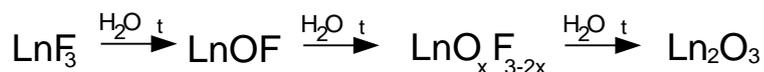
Молярное отношение ВаО к В ₂ О ₃	Плотность, г/см ³ (± 1%)	T _x , °С (±7°С)	T _g , °С (±7°С)	УФ край пропускания, нм (±5 нм)
1,3	4,31	553	497	210
1,5	4,40	571	485	213
1,7	4,50	521	484	215
1,8	-	507	480	216
1,9	-	503	484	216
2,0	4,53	506	484	-

Введение фтора в оксидные стеклообразующие системы приводит к резкому изменению физико-химических свойств стекол (вязкости, оптических постоянных, термического расширения и других). Эмпирически установлены положительные эффекты понижения температуры и ускорения процедуры синтеза при добавлении в исходное сырье небольших количеств фторсодержащих компонентов и осветления стекломассы при добавлении хлоридов. Именно эти свойства позволили отнести фториды (по условной сокращенной терминологии «фтор») к группе плавней, а хлориды («хлор») – осветлителей [31].

Введение в базовое бинарное или алюмосиликатное стекло галогенидных добавок обычно в форме MHal₂ (M = Ca, Ba, Mg; Hal = F, Cl) сопровождается заметными изменениями свойств стекол и увеличивает их кристаллизационную способность. С точки зрения стеклообразования более высокая степень ионности связи во фторидных стёклах по сравнению с оксидными способствует большей упорядоченности структурной сетки и, соответственно, уникальным оптическим свойствам: минимальным значениям показателей преломления, максимальной дисперсии, узким полосам люминесценции ионов-активаторов. Однако увеличение ковалентного вклада связи компонентов фторидного стекла приводит к снижению температур плавления и сохранению ближнего порядка стекла за счёт «замораживания» структуры фторида при стеклообразовании.

Проблемой синтеза оксофторидных стекол является потеря «фтора» при синтезе. На воздухе фториды, в том числе редких земель, часто подвер-

гаются гидролизу и пирогидролу – взаимодействию с парами воды при высоких температурах. В случае фторидов лантаноидов схема процесса такова:



Таким образом, чаще всего с фторидами работают в тщательно осушенной газовой среде [1].

В случае синтеза на воздухе следует иметь в виду возможное присутствие кислорода. Наличие примеси кислорода во фторидах резко меняет их химические и физические свойства – понижает температуры плавления и перехода в высокотемпературные модификации (например, у трифторидов РЗЭ), стабилизирует неустойчивые модификации (например, фазу высокого давления у VIF_3). Могут возникать ошибки при поиске новых фаз, поскольку и фторидная, и оксофторидная фаза могут существовать одновременно либо диспропорционировать.

Другой экспериментальной проблемой является практическая неразличимость ионов F^- и O^{2-} (или OH^-) в твёрдых фазах. Возможность частичного замещения фтора на кислород связана с близостью ионных радиусов ($R(\text{O}^{2-})=1.36\text{Å}$, $R(\text{F}^-)=1.33\text{Å}$), электронных конфигураций и электроотрицательностей атомов фтора и кислорода. При помощи рентгеноструктурного анализа различить атомы фтора и кислорода не удаётся из-за близости факторов атомного рассеяния.

1.1.1. Система BaO–B₂O₃–BaCl₂(BaF₂)^{1,2}

Для проведения данной части работы были выбраны составы стёкол в системе $x\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2-\text{BaCl}_2$ с различным количеством вводимого фторида неодима. В табл. 1.4 приводятся составы, условия получения и результаты синтеза. Масса навески шихты для одного эксперимента составляла около 20-50 г.

Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: B₂O₃ (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), BaCO₃ (ос.ч. 9-2, МРТУ 6-09-1605-64), BaF₂ (ч.д.а., ГОСТ 7168-75), BaCl₂·2H₂O (ч., ГОСТ 4108-65), NdF₃ (ос.ч., ТУ 48-4-378-76). Синтез стёкол осуществлялась в корундовых тиглях в печи сопротивления при температурах 900-1150°С на воздухе в течение 1 часа. Во всех случаях после синтеза расплавы отливали на дюралевую подложку. Толщина образцов составляла около 4-5 мм.

Таблица 1.4 – Условия синтеза и характеристики полученных образцов.

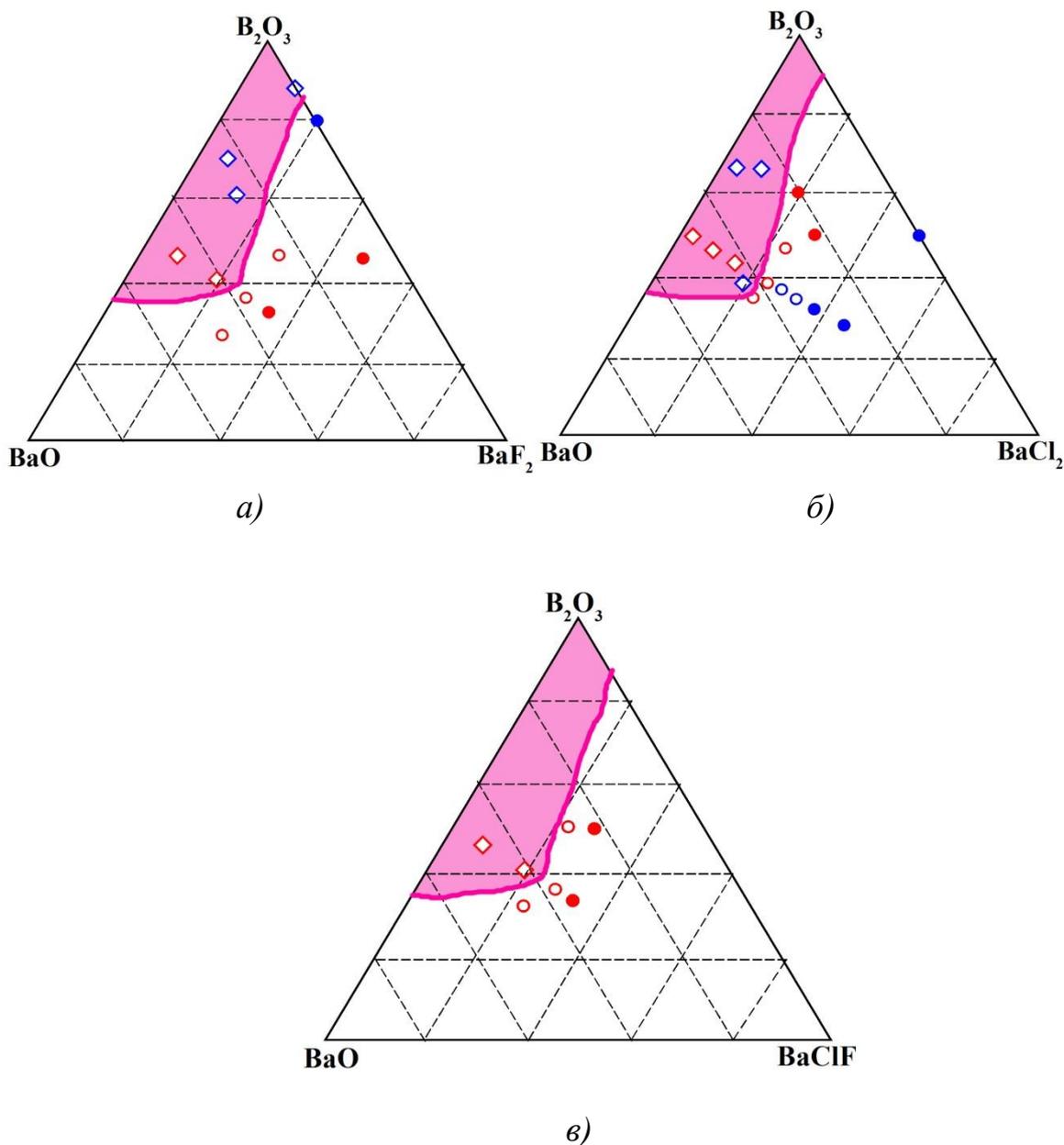
№	Состав	Температура, °С	Результат
1	45 BaO 45 B ₂ O ₃ 9 BaF ₂ 1 NdF ₃	1100	стекло чистое, слабо голубо-фиолетовое
2	40.5 BaO 40.5 B ₂ O ₃ 18 BaF ₂ 1 NdF ₃	1050	стекло чистое, слабо голубо-фиолетовое, треснуло на три крупных осколка
3	45 BaO 45 B ₂ O ₃ 9 BaCl ₂ 1 NdF ₃	1080-1150	прозрачный светло-голубой стеклянный образец, без признаков кристаллизации

¹ Бреховских М.Н., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Петрова О.Б., Попов А.В. Синтез и стеклование в оксихлоридной системе BaO–B₂O₃–BaCl₂. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1525-1530.

² Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Шукшин В.Е. Исследование процессов кристаллизации барий-боратных стекол. // Вестник Мордовского государственного университета, 2007, №3, серия «Физико-математические науки», с. 53-58.

№	Состав	Температура, °С	Результат
4	42 BaO 42 B ₂ O ₃ 9 BaCl ₂ 7 NdF ₃	1080-1100	прозрачный темно-фиолетовый стеклянный образец, без признаков кристаллизации
5	43 BaO 43 B ₂ O ₃ 13 BaCl ₂ 1 NdF ₃	950-1080	прозрачный слабо голубо-фиолетовый образец, без признаков кристаллизации
6	40 BaO 40 B ₂ O ₃ 13 BaCl ₂ 7 NdF ₃	1080-1100	прозрачный темно-фиолетовый стеклянный образец, без признаков кристаллизации
7	30 BaO 50 B ₂ O ₃ 19 BaCl ₂ 1 NdF ₃	1040-1111	светло-голубой образец с включениями поликристаллической фазы, причем появление фазы наблюдалось в процессе охлаждения образца, капли маленького размера не содержали поликристаллической фазы
8	25 BaO 50 B ₂ O ₃ 24 BaCl ₂ 1 NdF ₃	900-1090	светло-голубой поликристаллический образец, закристаллизовался при застывании
9	40.5 BaO 40.5 B ₂ O ₃ 9 BaF ₂ 9 BaCl ₂ 1 NdF ₃	1000-1100	прозрачный слабо голубо-фиолетовый образец, без признаков кристаллизации
10	37.5 BaO 37.5 B ₂ O ₃ 9 BaF ₂ 9 BaCl ₂ 7 NdF ₃	1000-1100	прозрачный темно-фиолетовый стеклянный образец, без признаков кристаллизации

На рис. 1.3 приведены треугольники составов, на которых показаны стеклующиеся и кристаллизующиеся при литье составы.



- ◻ - прозрачные качественные стекла
- - стекла, содержащие включения кристаллической фазы, либо стекла полученные в тонком слое, каплях и т.д.
- - непрозрачные, поликристаллические образцы

Рис. 1.3. Стеклообразующие и кристаллизующие составы в тройных системах:
 а) BaO-B₂O₃-BaF₂; б) BaO-B₂O₃-BaCl₂; в) BaO-B₂O₃-BaClF
 Розовой областью отмечена область стеклообразования.

Красным отмечены наши результаты

Синим – литературные данные из базы данных SciGlass 6.7.

Элементный анализ образцов проводился для выяснения улетучивания галогенидов из расплава и вхождения в стекла оксида алюминия из корундового тигля (табл. 1.4). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) произво-

дится на установке «JSM-5900», совмещающей функции растрового сканирующего электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализатора.

Таблица 1.5 – Результаты элементного анализа образцов

Состав стекла		Соотношения ат.% / ат.%			
		F/Ba	Cl/Ba	Nd/Ba	Al/Ba
37.5 BaO 37.5 B ₂ O ₃ 9 BaF ₂ 9 BaCl ₂ 7 NdF ₃	По шихте	0,47	0,29	0,05	-
	По анализу	0,42	0,28	0,05	0,4
40 BaO 40 B ₂ O ₃ 13 BaCl ₂ 7 NdF ₃	По шихте	-	0,46	0,05	-
	По анализу	-	0,43	0,05	0,52

В результате элементного анализа можно сделать выводы о содержании компонентов в стекле:

- Оксофторидные и оксохлоридные расплавы более агрессивны к материалу тигля, чем чисто оксидные. Причем оксохлоридные более агрессивны, чем оксофторидные. В стекла переходит: для оксофторидных систем ~ 5% Al₂O₃, оксофторидхлоридных ~ 8%, а для оксохлоридных – 10 - 12 %.
- При этом обеспечивается хорошее удержание галогенидов в расплаве: сохраняется более 85 % фтора и 90-95 % хлора.

Такие результаты хорошо согласуются с данными [14, 77, 78] о том, что оксид алюминия в оксогалогенидных составах способствует удержанию галогена в расплаве стекла.

Основные свойства стекол представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6 – Основные свойства стекол

Состав шихты, мол. %			Характеристические температуры, °C ± 5		Свойства		
BaO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	T _g	T _x	ρ, г/см ³ , ±0,05	n, ±0,02	H, кг/мм ² , ±10
60	40	-	490	570	4,30		
50	50	-	519	581	4,22	1,664	410
45,5	45,5	9 BaF ₂	425	460	4,07	1,629	545
45,5	45,5	9 BaCl ₂	428	457	4,01	1,652	535
43,5	43,5	13 BaCl ₂	416	450	4,05	1,625	540
41,5	41,5	17 BaFCl	420	445	4,10	1,643	500
25	50	25 BaF ₂	488	551	3,45	1,590	511

Были исследованы спектры поглощения ионов Nd³⁺ на уровни ²H_{9/2}+⁴F_{5/2} (рис.1.4), ⁴F_{3/2} (рис. 1.5) и ⁴I_{15/2} (рис.1.6) как при комнатной температуре (300 К) так и при температуре жидкого азота (77 К).

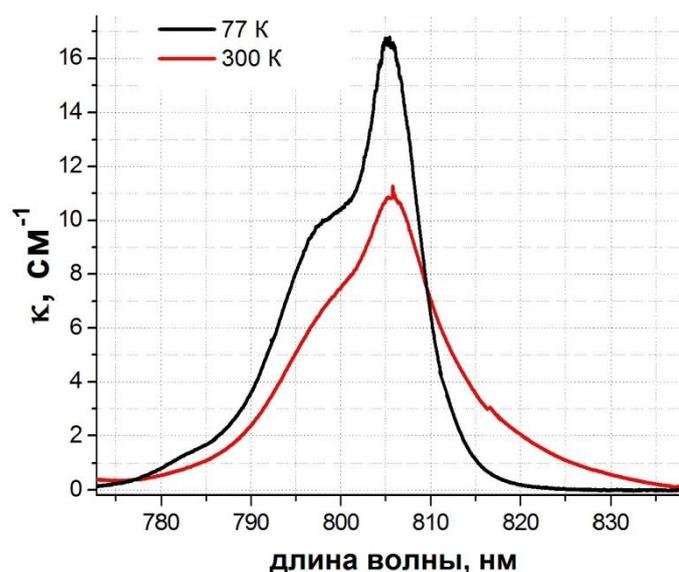


Рис. 1.4. Спектры поглощения на переходе ⁴I_{9/2} → ²H_{9/2}+⁴F_{5/2} иона Nd³⁺ в стекле 37,5BaO-37,5B₂O₃-9BaF₂-9BaCl₂-7NdF₃³

³ Измерения спектров люминесценции при 77 К проведены в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, автор благодарит сотрудника ИЦЛМТ ИОФ РАН к.ф.-м. н. А.В. Попова

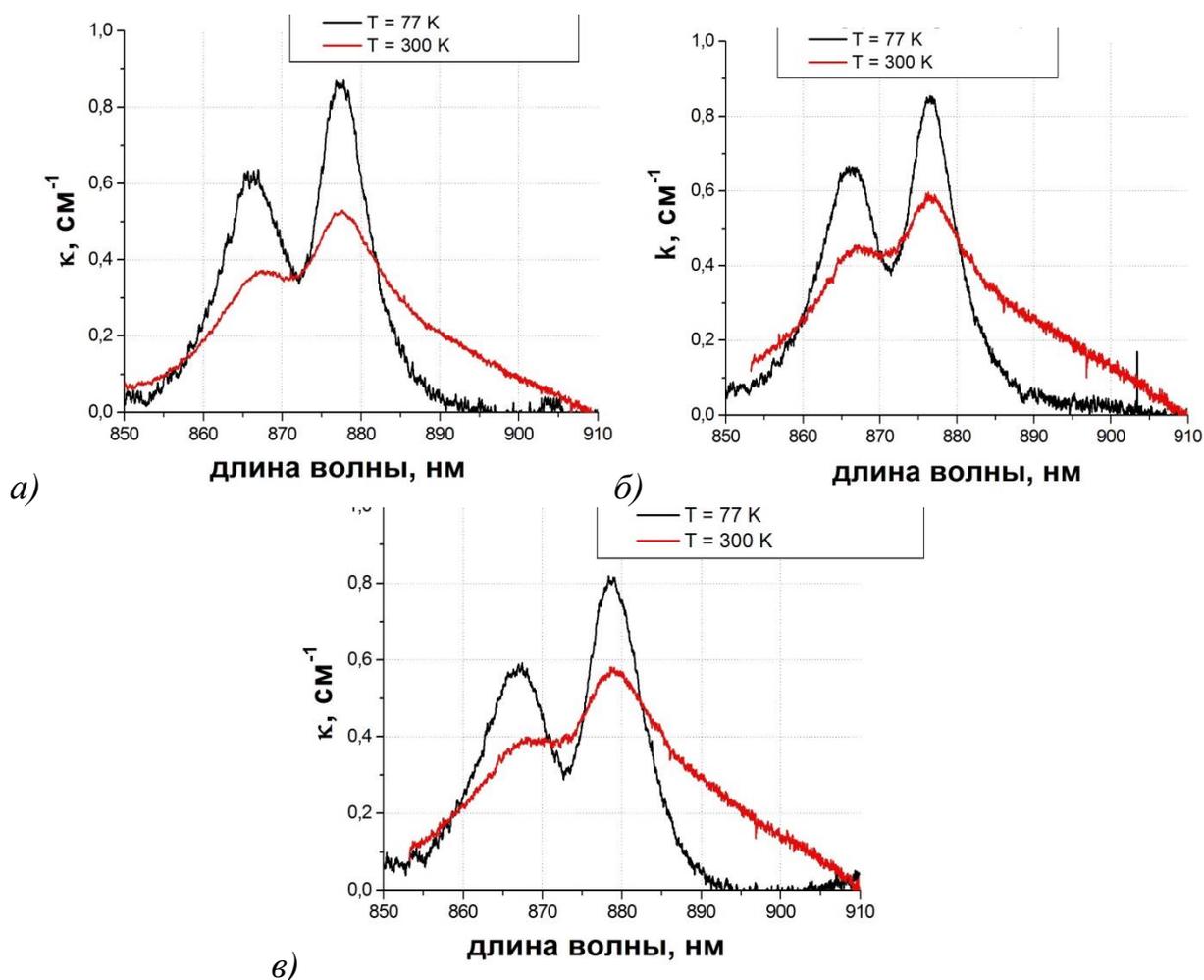


Рис. 1.5. Спектры поглощения на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в стеклах:
 а) $45\text{BaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaF}_2-1\text{NdF}_3$; б) $40,5\text{BaO}-40,5\text{B}_2\text{O}_3-18\text{BaF}_2-1\text{NdF}_3$
 в) $45\text{BaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$

Контур линий имеет характерный для стекол вид - две сильно неоднородно уширенные полосы, вызванные переходами с уровня ${}^4I_{9/2}$ на два штатковских подуровня ${}^4F_{3/2}$ [17]. Вид спектра при 300 К говорит о размытии линий за счет температурных колебаний решетки.

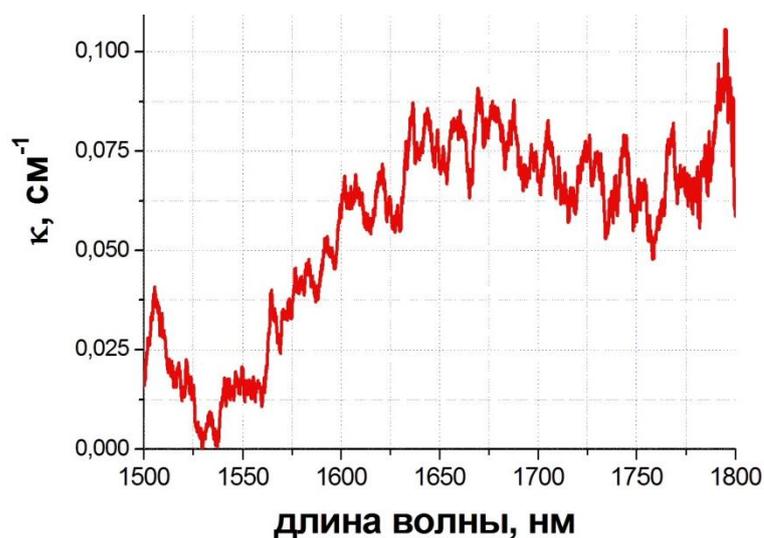
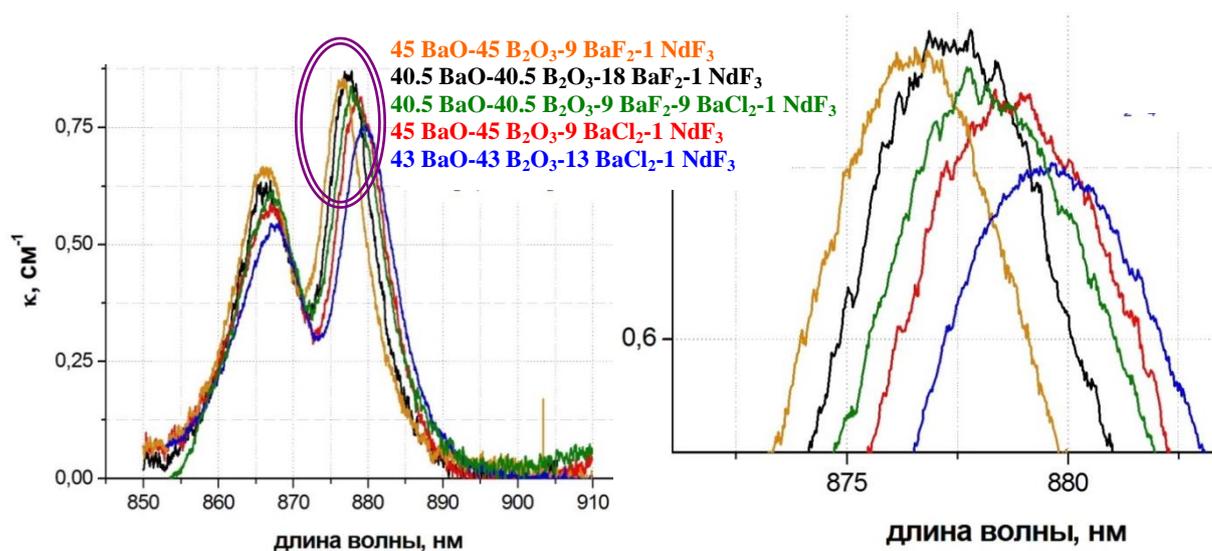


Рис. 1.6. Спектр поглощения на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Nd^{3+} в стекле 45BaO-45B₂O₃-9BaF₂-1NdF₃ (300 K)

Для исследования эволюции спектра поглощения в зависимости от состава стекла был построен обобщенный рис.1.7.



а)

б)

Рис. 1.7. а) Спектры поглощения на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в стеклах б) укрупненный фрагмент спектра – максимумы основного межштарковского перехода «0-0»

Данные о максимумах основного перехода и о полуширинах полосы поглощения для разных стекол объединены в табл.1.7.

Таблица 1.7 – Сравнение спектров поглощения

Состав стекла	Максимум линии основного перехода, нм $\pm 0,1$	Полуширина линии основного перехода, нм $\pm 0,1$
45BaO-45B ₂ O ₃ -9BaF ₂ -1NdF ₃	876,5	7,0
40,5BaO-40,5B ₂ O ₃ -18BaF ₂ -1NdF ₃	877,6	7,0
40,5BaO-40,5B ₂ O ₃ -9BaF ₂ -9BaCl ₂ -1NdF ₃	878,2	7,7
45BaO-45B ₂ O ₃ -9BaCl ₂ -1NdF ₃	879,1	7,2
43BaO-43B ₂ O ₃ -13BaCl ₂ -1NdF ₃	880,1	7,2

Из таблицы видно, что добавление галогенидов смещает максимум линии поглощения в длинноволновую область, как с увеличением концентрации галогенида, как и с заменой фтора на хлор. Наибольшая полуширина линии отмечена для смешанного оксофторидхлоридного стекла, что может быть связано с увеличением числа оптических центров.

Люминесценция стекол разного состава показана на рис. 1.8, а значения максимумов в табл. 1.8.

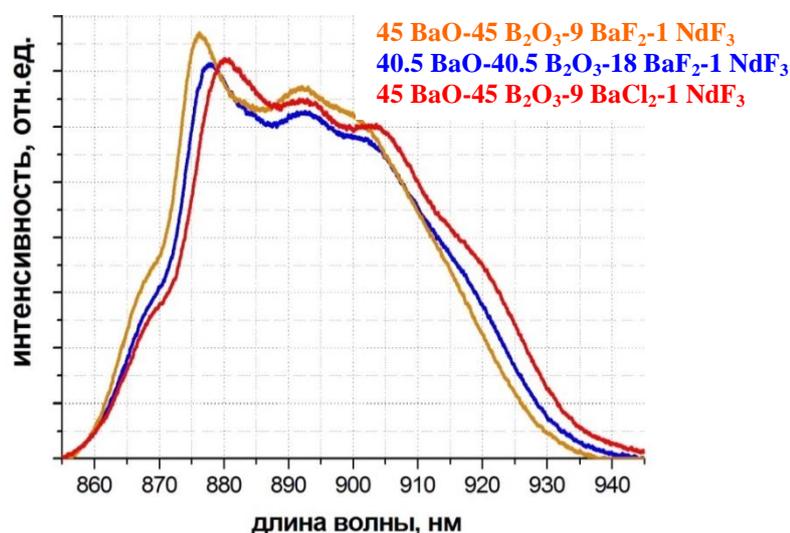


Рис. 1.8. Спектры люминесценции на Nd³⁺ в стеклах (300 К).

Таблица 1.8 – Сравнение спектров люминесценции.

Состав стекла	Максимум линии основного перехода, нм $\pm 0,1$
45BaO-45B ₂ O ₃ -9BaF ₂ -1NdF ₃	876,2
40.5BaO-40.5B ₂ O ₃ -18BaF ₂ -1NdF ₃	877,9
45BaO-45B ₂ O ₃ -9BaCl ₂ -1NdF ₃	880,3

Так же как и в поглощении, добавление галогенидов смещает максимум линий люминесценции в длинноволновую область, как с увеличением концентрации галогенида, как и с заменой фтора на хлор. Данные по длине волны основного перехода, полученные из спектров поглощения и люминесценции, хорошо согласуются между собой.

На рис. 1.8 схематично показано поведение стекол при термообработках в различных температурно-временных режимах.

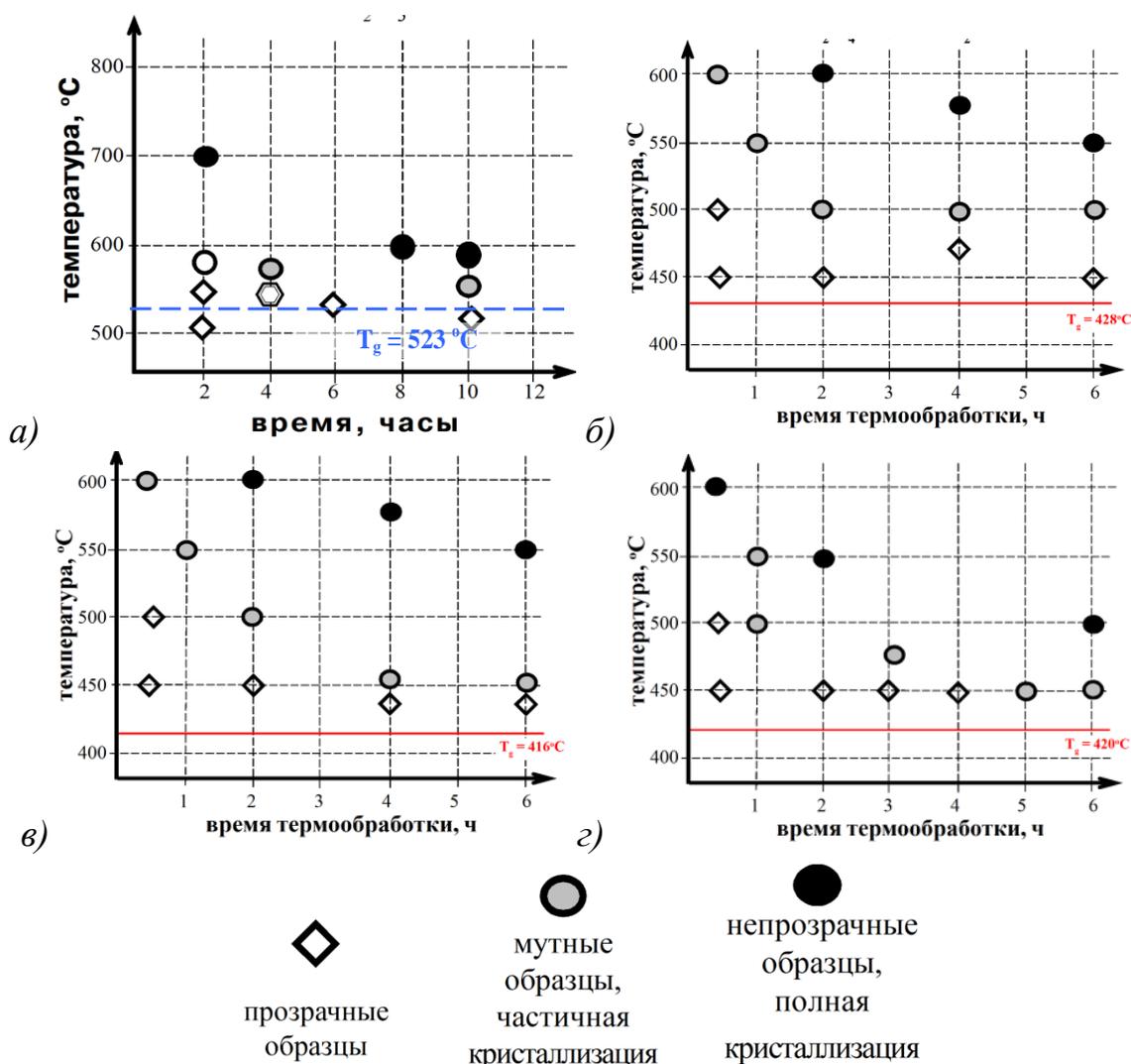


Рис. 1.9. Поведение стекол при термообработках,
 а) $50\text{BaO}-50\text{B}_2\text{O}_3$; б) $45\text{BaO}-45\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$;
 в) $43\text{BaO}-43\text{B}_2\text{O}_3-13\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$;
 г) $40,5\text{BaO}-40,5\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaF}_2-9\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$

Из рис. 1.9 а)-в) видно, что оксохлоридные стекла ведут себя примерно одинаково при термообработке и обладают более широкой областью, в кото-

рой возможно получение прозрачного стеклокристаллического материала (т.е. такой областью температур выше T_g , при которой в стекле не наблюдается полной кристаллизации с помутнением), чем стекло состава 40,5BaO-40,5B₂O₃-18BaF₂-1NdF₃.

После термообработки материал был изучен с помощью РФА. На рис. 1.10-1.11 приведены рентгенограммы стеклокристаллических материалов.

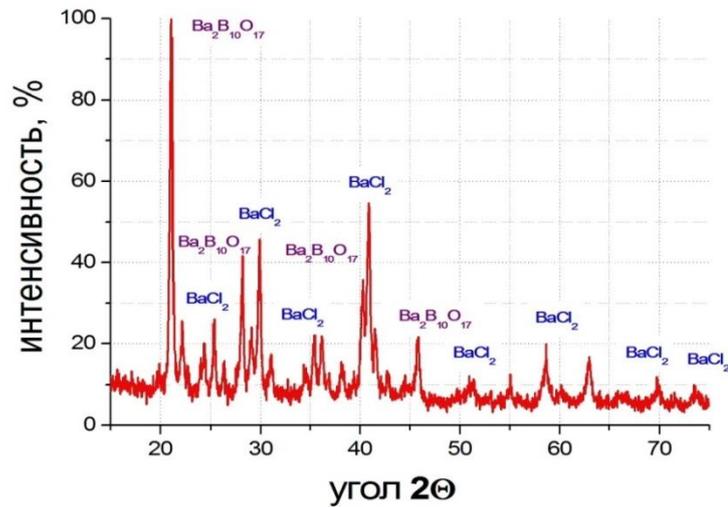


Рис. 1.10. Рентгенограмма стеклокристаллического материала состава 43BaO-43B₂O₃-13BaCl₂-1NdF₃ термообработка 550°C, 6 ч.

В стекле выделяются в основном две фазы – Ba₂B₁₀O₁₇ и BaCl₂ (*Pnam*, орторомбический).

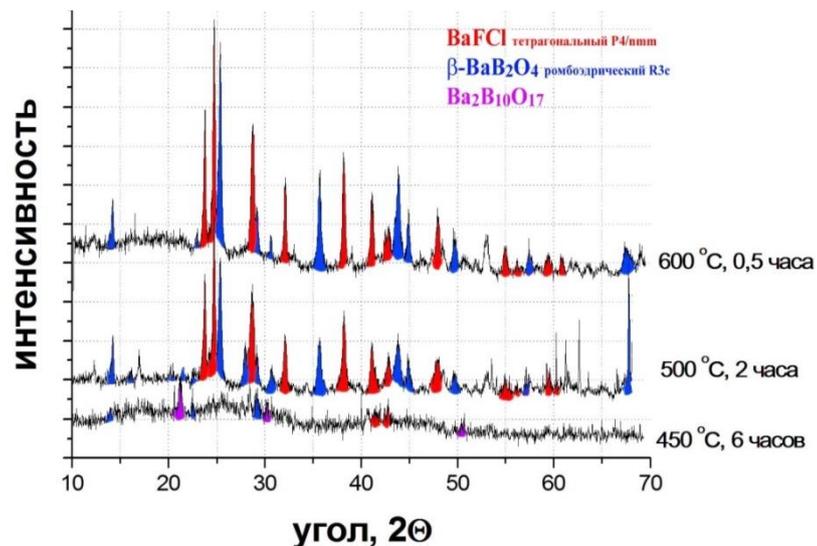


Рис. 1.11. Рентгенограммы стекла состава 40,5BaO-40,5B₂O₃-9BaF₂-9BaCl₂-1NdF₃, закристаллизованного при разных режимах термообработки

После термообработки при 450°C, 6 часов образец получается мутным, (рис. 1.11), происходит зарождение барий-боратных фаз – $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и фазы BaClF .

После термообработки образцов при 500°C, 2 часа или 600°C, 0,5 часа кристаллизуются фазы BaClF и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Вид рентгенограмм очень близок.

При изменении режима термообработки, то есть увеличении температуры и уменьшении времени воздействия при одинаковом составе исходного стекла, уменьшается количество фаз в полученном образце. Большое число фаз приводит к увеличению числа оптических центров и уширению линий люминесценции. Для получения нанокристаллического материала, содержащего наименьшее количество различных фаз (а содержащего одну, максимум две кристаллические фазы) необходимо выбрать режим с высокой температурой (более 500°C) и малым временем выдержки.

Спектры КРС частично закристаллизованных стекол регистрировались при комнатной температуре, при возбуждении непрерывным аргоновым лазером ПЛА-120 (рис.1.12 и 1.13).

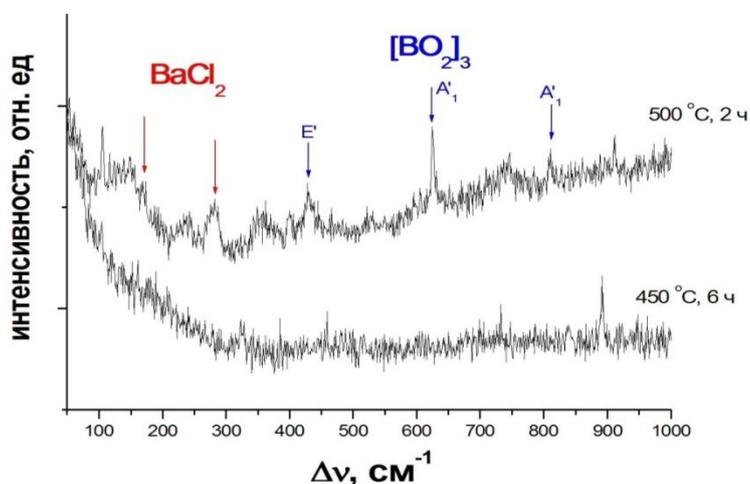


Рис. 1.12. Спектры комбинационного рассеяния света в частично закристаллизованном стекле состава $43\text{BaO}-43\text{B}_2\text{O}_3-13\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$ при различных режимах термообработки⁴

⁴ Исследования спектров КРС в диапазоне 50-1000 cm^{-1} проведены в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, автор благодарит сотрудника НЦЛМТ ИОФ РАН к.ф.-м.н. В.Е. Шукшину

На спектре КРС закристаллизованного стекла имеются полосы: наиболее интенсивные и узкие на 620 и 800 см^{-1} , и широкие полосы на 175, 430, а также полоса на 290 см^{-1} .

Линии 620 и 800 см^{-1} относятся к невырожденным полносимметричным колебаниям (A'_1) борксольного кольца, являющегося основным элементом барий-боратных фаз. Полоса на 430 см^{-1} является также колебанием борксольного кольца – дважды вырожденным колебанием (E'), симметричным по отношению к плоскости симметрии. Две полосы на 175 и 290 см^{-1} принадлежат колебаниям кристалла BaCl_2 [47].

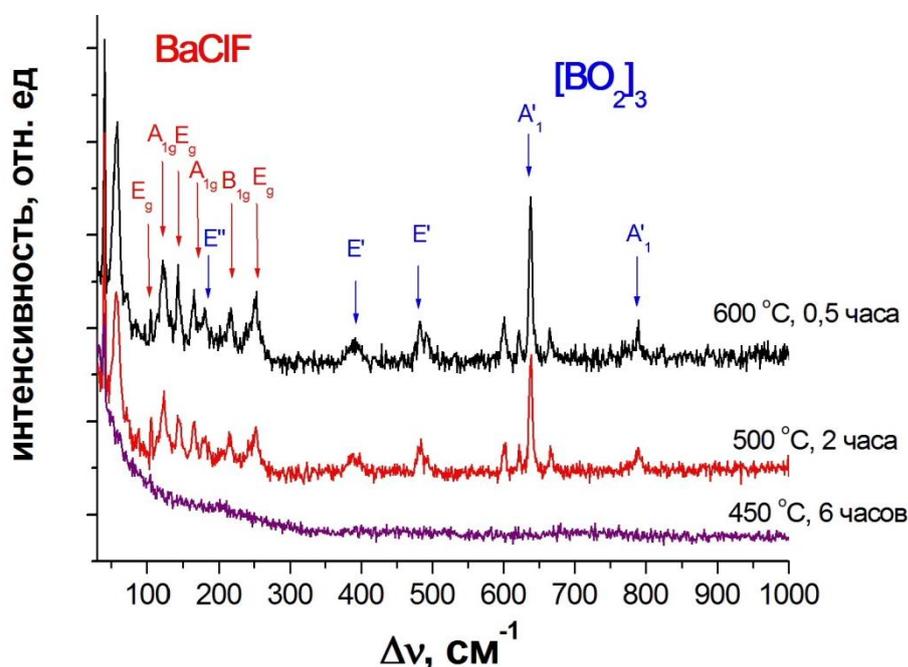


Рис. 1.13. Спектры комбинационного рассеяния света в частично закристаллизованном стекле состава $40,5\text{BaO}-40,5\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaF}_2-9\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$, при различных режимах термообработки

При кристаллизации стекла начинают появляться полосы в областях 773, 640, 480, 380, 186 см^{-1} , которые принадлежат колебаниям борксольного кольца. Линии на 247, 212, 162, 142, 125, 105 см^{-1} являются колебаниями кристалла BaClF [47].

По данным РФА в стекле при кристаллизации выделяются кристаллические фаза BaClF и фаза $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, которая в кристаллической структуре

имеет [VO₃]-треугольники и борксолевые кольца [50]. Таким образом, данные РФА и КРС согласуются.

В процессе термообработки произошли изменения плотности, микротвердости и показателя преломления стекол (табл.1.9).

Таблица 1.9 – Изменения микротвёрдости и плотности

Состав	Средняя микротвердость, кг/мм ² ±10		Плотность, г/см ³ , ±0,05		n, ±0,002	
	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.
50BaO-50B ₂ O ₃			4,22	4,30		
45BaO-45B ₂ O ₃ -9BaCl ₂ -1NdF ₃	545	640	4,07	4,25	1.652	1.654
40.5BaO-40.5B ₂ O ₃ -9BaF ₂ -9BaCl ₂ -1NdF ₃	500	580	4,10	4,37	1.643	1.645
43BaO-43B ₂ O ₃ -13BaCl ₂ -1NdF ₃			4,05	4,15	1.625	1.630

Термообработка приводит к увеличению средней микротвёрдости, это свидетельствует о частичной закристаллизованности исследуемых стёкол после термообработки. Наблюдается увеличение плотности стекол на 5-6% для оксофторидных и оксофторидхлоридных систем, и на 2-3% для оксохлоридных систем. Это может быть связано с тем, что плотности кристаллического фторида бария (4,89 г/см³ [47]) больше плотности хлорида бария (3,1 г/см³ [47]). Показатель преломления стекол меняется незначительно. Это связано с малыми показателями преломления получаемых кристаллических фаз.

На рис.1.14 и 1.15 представлена эволюция спектров люминесценции неодима в стеклах по мере термообработки.

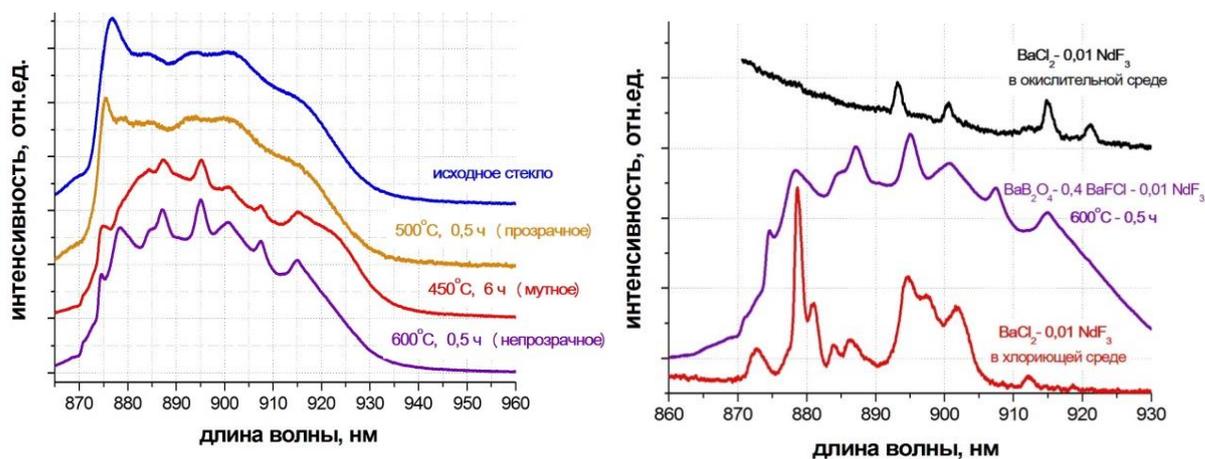


Рис. 1.14. Эволюция спектра люминесценции неодима в стекле $40,5\text{BaO}-40,5\text{B}_2\text{O}_3-9\text{BaF}_2-9\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$

Отчетливая штарковская структура видна только на спектрах мутных и непрозрачных образцов (на них также проявляется рассеяние в коротковолновой части спектра, поэтому уменьшается относительная интенсивность межштарковского перехода «0-0»).

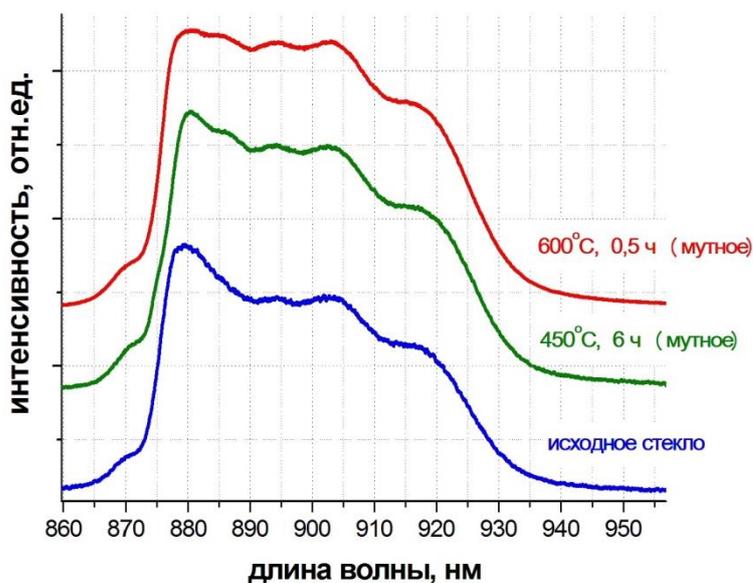


Рис. 1.15. Эволюция спектра люминесценции неодима в стекле $43\text{BaO}-43\text{B}_2\text{O}_3-13\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$

На спектрах даже мутных образцов состава $43\text{BaO}-43\text{B}_2\text{O}_3-13\text{BaCl}_2-1\text{NdF}_3$ (рис.1.15) не проявляется отчетливо штарковская структура, что может быть связано с тем, что неодим плохо входит в образующиеся (по данным РФА и КРС) кристаллиты.

1.1.2. Система BaO–B₂O₃–LnF₃ (Ln=La, Lu)^{5,6}

Кристаллы фторидов редкоземельных металлов часто используются как компоненты люминофоров, причем как в качестве активных ионов, так и матриц (для ионов, не имеющих $f-f$ переходов – Y, La, Lu). Кристаллы на основе фторидов сочетают хорошие оптические свойства с низкими неизлучательными потерями, за счёт низкой энергии фононов, что делает эти материалы хорошей матрицей для видимой или инфракрасной области.

При комнатной температуре YF₃ принадлежит к орторомбической симметрии с пространственной группой $Pnma$ с четырьмя формульными единицами. Эта структура известна как β -YF₃ и устойчива до 1350 К. При этой температуре, кристалл подвергается структурному фазовому переходу к треугольной симметрии $P3m1$, так называемый α -YF₃ [48, 49]. Для Ln = Er, Tm, Yb и Lu структура аналогична YF₃ и они подвергаются только одному переходу к α -YF₃ структуре.

Одним из методов сохранения большей доли фтора при синтезе является использование предварительно синтезированных твердых растворов фторидов с широкой областью существования – например, фторидов РЗЭ между собой или фторида свинца с фторидами РЗЭ.

Близость ионных радиусов Yb³⁺ и Lu³⁺ (1,042 и 1,032 Å) и структуры соответствующих фторидов позволят легировать частицы фторида лютетия фторидом иттербия и получать твердые растворы этих фторидов [108].

Фторидные соединения состава Pb₄Ln₃F₁₇ известны для Ln = Sm – Lu, Y [51, 52, 53]. Была выбрана система, содержащая Yb, поскольку для ионов Yb³⁺ отсутствует концентрационное тушение люминесценции, что может

⁵ Arshanskaya E.P., Dmitruk L.N., Petrova O.B. Glass and transparence glass ceramic based on borate of barium, doped with LaF₃ and ErF₃. // Book of abstracts XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. Irkutsk, July 9-13, 2007, p. 4

⁴ Петрова О.Б., Т.С. Солянкина, Л. Н. Дмитрук, А.В. Попов. Кристаллизация барий-боратных стекол, легированных фторидами лютетия и иттербия. Кинетика и механизм кристаллизации. // Сборник трудов V Международной научной конференции, 23-26 сентября 2008 г., Иваново, с.84.

оказаться важным при введении в стекло большого количества фторидной фазы.

Дифторид свинца входит в состав многих фторидных и оксофторидных стекол, являясь одним из важнейших модификаторов. Введение PbF_2 в состав стекла вызывает структурную деполимеризацию сетки, что стабилизирует стекло. Бинарные композиции фторида свинца со всеми основными стеклообразователями – фторидами алюминия, индия, галлия, цинка, циркония и др. — являются родоначальниками семейств фторидных стекол, содержащих большие количества (десятки процентов) PbF_2 . Среди таких выделены, в частности, так называемые «фторидные стекла тяжелых переходных металлов» в системах $PbF_2-M'F_2-M''F_3$ (M' , M'' - переходные металлы), а также стекла CLAP ($CdF_2-LiF-AlF_3-PbF_2$). В чистом виде фторид свинца не стеклует даже при очень высоких скоростях охлаждения ($10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$), однако стекла могут быть получены при наличии кислородсодержащих примесей. Известны устойчивые свинцовые оксофторидные стекла, образующиеся в системах PbF_2-GeO_2 , $PbF_2-PbO-SiO_2$, $PbF_2-AlF_3-PbO-B_2O_3$. Добавки PbF_2 позволяют варьировать физические свойства фторидных стекол, например, увеличивать плотность и показатель преломления. Это используют при дизайне оптического волокна, в котором оболочка должна иметь больший показатель преломления, чем сердцевина, при близости остальных свойств. В частности, с этой целью исследовали композицию ZBLAN ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$) с различным содержанием PbF_2 .

Пределы растворимости LnF_3 в PbF_2 были определены для различных РЗЭ при температурах выше 550°C в [51, 54]. При изучении фазовых диаграмм были обнаружены соединения с тригональным и с тетрагональным искажением исходной кубической структуры, эти фазы характеризуются узкими областями гомогенности. Можно выделить следующие фазы [53]:

1) Фторидные нестехиометрические фазы $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ формируются в системах со всеми РЗ элементами. Параметры решетки в области существова-

ния твердых растворов подчиняются закону Вегарда, уравнения для них были получены в [51, 53] (рис. 1.16, табл. 1.10).

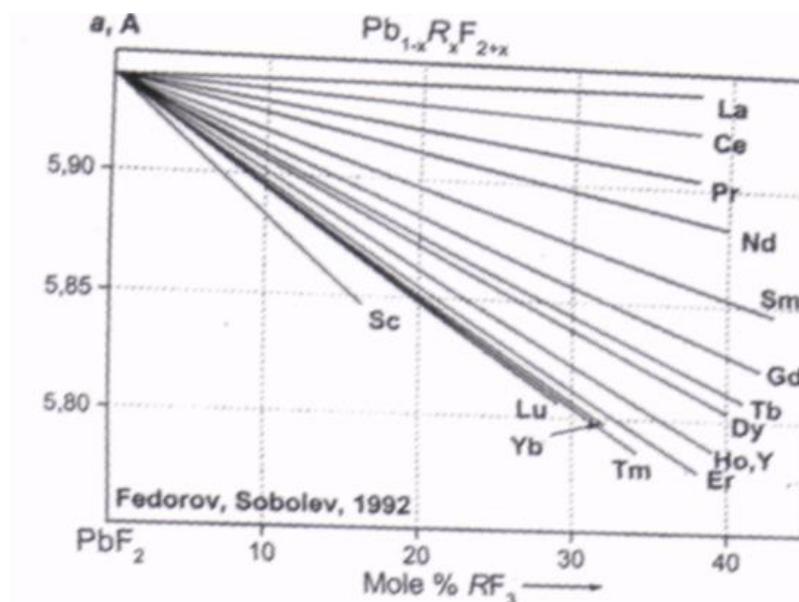


Рис. 1.16. Зависимость параметров решетки фаз $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ от содержания LnF_3 [53].

Таблица 1.10 – Коэффициенты уравнения $a = a_0 + kx$, Å; $a_0 = 5.940$ Å для фаз $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ [53].

РЗЭ	k	РЗЭ	k
La	+0.0031	Dy	-0.3405
Ce	-0.0430	Ho	-0.3914
Pr	-0.0946	Er	-0.4265
Nd	-0.1412	Tm	-0.4521
Sm	-0.2179	Yb	-0.4464
Eu	-	Lu	-0.4538
Gd	-0.2721	Y	-0.3918
Tb	-0.3191		

2) Фазы Pb_2LnF_7 (t') с тетрагональной деформацией во фторидной решетке. Была описана только одна такая фаза (Pb_2YF_7), сформированная ниже $600^\circ C$.

3) Фазы $Pb_4Ln_3F_{17}$ с тригональной деформацией во фторидной решетке (rha') были получены для $Ln = Sm, Gd, Er - Lu$ при $600^\circ C$. Параметры элементарных ячеек $Pb_4Ln_3F_{17}$ внесены в таблицу 1.11.

Таблица 1.11 – Параметры элементарных ячеек некоторых фаз $Pb_{4+\delta}Ln_{3-\delta}F_{17-\delta}$, полученных при 600°C.

$Pb_{4+\delta}Ln_{3-\delta}F_{17-\delta}$	Содержание LnF_3 , мол.%	Параметры элементарной ячейки		c/a
		a , Å	c , Å	
Sm	42,5	10,9463(8)	20,326(2)	1,8567
Gd	42,0	10,9012(8)	20,187(3)	1,8518
Er	41,5	10,8108(3)	19,963(1)	1,8466
Tm	41,0	10,7928(6)	19,913(1)	1,8450
Yb	40,0	10,7767(5)	19,873(1)	1,8441
Yb	43,0	10,7691(5)	19,856(1)	1,8437
Lu	39,0	10,7692(9)	19,820(2)	1,8404
Lu	43,0	10,7524(6)	19,794(2)	1,8409
Y	40,0	10,822(3)	19,984(5)	1,8466
Y	43,0	10,814(3)	19,931(5)	1,8431

Связь параметра элементарной ячейки фазы $Pb_4Ln_3F_{17}$ в гексагональной установке и начальной фторидной ячейки (a_0):

$$a \approx 0.5\sqrt{14 \cdot a_0}; c \approx 2\sqrt{3 \cdot a_0}$$

4) Фазы $PbLnF_5$ с тетрагональной деформацией во фторидной решетке. Была описана только одна такая фаза ($PbYF_5$), которая имела узкую область гомогенности.

5) Твердые растворы $Ln_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ со структурой тисонита формируются в системах с $Ln = La - Ho, Y$.

6) Фазы $\alpha-(Ln_{1-y}Pb_y)F_{3-y}$ со структурой $\alpha-YF_3$ на основе высокотемпературной формы LnF_3 формируются только в $PbF_2 - LuF_3$.

Однако фазовые диаграммы $PbF_2 - LnF_3$, приведенные в [51, 53], содержат информацию только о высокотемпературных фазовых равновесиях (выше 600°C) и в этой области довольно простые – фазы 2, 4-6 на них не обнаружены (рис. 1.17).

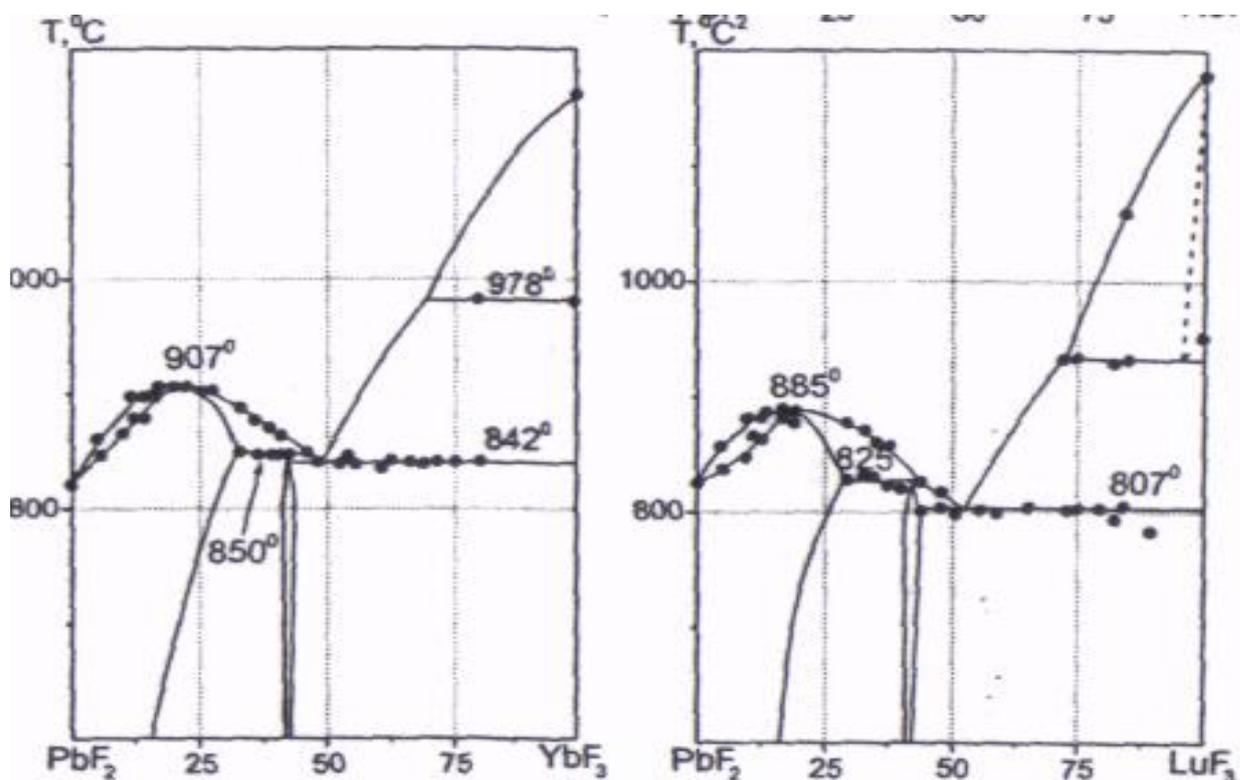


Рис. 1.17. Фазовые диаграммы систем $\text{PbF}_2\text{-YbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-LuF}_3$ [51].

Для синтеза стекол в системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-LnF}_3$ были выбраны следующие галогенидные компоненты и группы компонентов: LaF_3 , $\text{LaF}_3\text{+ErF}_3$, LuF_3 , $\text{LuF}_3\text{+YbF}_3$, $\text{PbF}_2\text{+LuF}_2$, $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ ^{7,8}. Использованы следующие реактивы: B_2O_3 (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), BaCO_3 (ос.ч. 9-2, МРТУ 6-09-1605-64), LaF_3 (х.ч., МРТУ-6-09-3069-66), LuF_3 (х.ч.), YbF_3 (ТУ 48-0531-348-88), PbF_2 (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), ErF_3 (ос.ч., МРТУ-6-09-3335-66).

Синтез осуществлялась в корундовых или платиновых тиглях при температуре 1130-1250°C на воздухе в течение 2-3 часов. В некоторых случаях для предотвращения пирогидролита в печи создавали фторирующую атмосферу, помещая в рабочую камеру расходные фторопластовые пластины (фторопласт-4) [55]. Во всех случаях после синтеза расплавы отливали на

⁷ Петрова О.Б., Дмитрук Л.Н., Попов А.В., Шукшин В.Е. Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$. // Оптика и спектроскопия, 2009, том 107, № 3, с. 372–377

⁸ Dmitruk L.N., Fedorov P.P., Petrova O.B., Popov A.V., Shukshin V.E. Glass and transparent glass ceramics based on barium borate, doped with $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$. // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2008» St.Petersburg, Russia June 23-28, 2008, p. 66

дюралевую подложку. Толщина образцов составляла около 4-5 мм (табл. 1.12).

Таблица 1.12 – Условия синтеза и характеристики полученных образцов.

Состав, мол.%			Условия			Результат
BaO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	Температура, °C	Время, часы	Материал тигля	
55.5	37	7.5 LaF ₃	1200	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
55.5	37	6.5 LaF ₃ +1ErF ₃	1200	2	корунд	прозрачное розовое стекло, без признаков кристаллизации
46.5	46.5	7 LaF ₃	1250	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
45.5	45.5	9 LaF ₃	1250	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
45.5	45.5	8 LaF ₃ +1ErF ₃	1250	2	корунд	прозрачное розовое стекло, без признаков кристаллизации
37	55.5	7.5 LaF ₃	1200	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
37	55.5	6.5 LaF ₃ +1ErF ₃	1200	2	корунд	прозрачное розовое стекло, без признаков кристаллизации
40	40	20 LaF ₃	1250	2	корунд	сильная ликвация, многочисленные свили.
47.5	47.5	5 LuF ₃	1130	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации

Состав, мол. %			Условия			Результат
BaO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	Температура, °C	Время, часы	Материал тигля	
43.5	43.5	13 LuF ₃	1130	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
				2	платина	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
40	40	20 LuF ₃	1130	2	корунд	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
				2	платина	прозрачное бесцветное стекло, без признаков кристаллизации
35	35	30 LuF ₃	1130	2	корунд	Мутное частично закристаллизованное стекло
35	35	27LuF ₃ +3YbF ₃	1130	2	корунд	Мутное частично закристаллизованное стекло
47.5	47.5	5 Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	1100	2	корунд	Стекло полностью закристаллизовалось во время охлаждения
			1100	3		
48	48	4 Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	1100	2	корунд	Стекло полностью закристаллизовалось во время охлаждения
			1100	3	корунд	Стекло частично закристаллизовалось во время охлаждения
48.5	48.5	3 Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	1100	2	корунд	Стекло прозрачное желтое
			1030	1,5	корунд	Стекло прозрачное желтое, с черноватым разводом внутри

Состав, мол. %			Условия			Результат
BaO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	Температура, °C	Время, часы	Материал тигля	
			1030	3	платина	Стекло прозрачное, чистое, слабо желтоватое
			1030	3	корунд	Стекло прозрачное, чистое, слабо желтоватое
			1030	3	платина + фторопласт	Стекло прозрачное, чистое, слабо желтоватое
41.3	41.3	10 PbF ₂ + 5 LuF ₃ + 2,5 YbF ₃	1100	2	корунд	Стекло, немного мутное
			1100	3	корунд	Стекло чистое, слабо желтоватое
			1030	3	платина	Стекло чистое, желтоватое
			1030	3	платина + фторопласт	Стекло прозрачное, чистое, слабо желтоватое

Анализ частично закристаллизованных образцов 35BaO-35B₂O₃-30LuF₃-3YbF₃ показал наличие кристаллических фаз: β-BaB₂O₄ и ортобората PЗЭ - Lu(Yb)BO₃. В случае 47.5BaO-47.5B₂O₃-5Pb₄Lu₂YbF₁₇ при застывании формируются две фазы α-BaB₂O₄ и α-PbF₂. Таким образом, можно сказать, что при кристаллизации расплава «сверху» фторидные фазы, содержащие активаторы не формируются.

Перспективными были признаны стекла составов:

43,5BaO-43,5B₂O₃-12LuF₃-1YbF₃

39BaO-39B₂O₃-20LuF₃-2YbF₃

48,5BaO-48,5B₂O₃-3Pb₄Lu₂YbF₁₇

41,3BaO-41,3B₂O₃-10PbF₂-5LuF₃-2,5YbF₃

55,5BaO-37B₂O₃-6,5LaF₃-1ErF₃

45,5BaO-45,5B₂O₃-8LaF₃-1ErF₃

37BaO-55,5B₂O₃-6,5LaF₃-1ErF₃

т.к. стекла с меньшим содержанием фторидов слишком мало отличались от чистых барий-боратных стекол, а стекла с большим содержанием фторидов не удавалось получить приемлемого оптического качества.

Для подробного анализа улетучивания фторидов из расплава был проведен элементный анализ стекол, синтезированных в течение разного времени, из разных шихт и разных тиглей. Были отдельно синтезированы составы с меньшим (1 час) временем выдержки расплава, за это время расплав не полностью просветляется, и образцы получались мутные.

В стекле $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$, синтезированном в корундовом тигле, сохраняется 81% атомов F, мольная доля Al_2O_3 5,2 мол.%. В том же стекле, синтезированном в платиновом тигле, сохраняется только 55% атомов F.

Для стекол составов $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ и $41,3\text{BaO}-41,3\text{B}_2\text{O}_3-10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$, т.е. одинакового валового состава шихты с отдельным введением фторидов и введением синтезированного твердого раствора, синтезированных в корундовых и платиновых тиглях, в том числе с добавлением фторопласта, в табл. 1.13 приведены обобщенные данные по улетучиванию некоторых наиболее летучих компонентов из расплава, а на рис. 1.18 отдельно представлено улетучивание фтора.

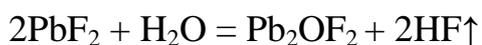
Таблица 1.13 – Изменение состава стекол номинального состава $41,3\text{BaO}-41,3\text{B}_2\text{O}_3-10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$

Фторидные компоненты	Тигель	Время синтеза, часов	Отношение содержание компонента в стекле к содержанию в шихте, % ± 2			Вхождение Al_2O_3 , моль.% ± 1
			B	Pb	F	
$10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$	корунд	1	96	95	63	4,5
	корунд	2	94	92	56	5,2
	корунд	3	92	87	48	6,1
	корунд + фторопласт	3	94	93	75	6,2
	платина	2	94	90	42	-

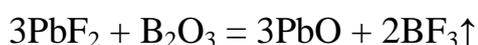
Фторидные компоненты	Тигель	Время синтеза, часов	Отношение содержание компонента в стекле к содержанию в шихте, % ±2			Вхождение Al ₂ O ₃ , моль.% ±1
			B	Pb	F	
	платина	3	87	75	36	-
	платина + фторопласт	3	97	96	68	-
3Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	корунд	1	93	94	69	4,2
	корунд	2	92	91	62	4,9
	корунд	3	90	89	55	6,2
	корунд + фторопласт	2	93	95	85	5,2
	корунд + фторопласт	3	91	92	81	6,1
	платина	1	94	94	49	-
	платина	2	93	92	44	-
	платина	3	90	91	39	-
	платина + фторопласт	3	92	94	71	-

Из табл. 1.13 видно, что введение в шихту предварительно синтезированного сложного фторида уменьшает улетучивание фтора из шихты, а добавки оксида алюминия (синтез в корундовом тигле) еще больше способствуют удержанию фтора в расплаве. При этом улетучивание свинца и бора практически не зависит от метода введения фторида и материала тигля.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что улетучивание фтора связано в основном с пирогидроллизом:



а не обменным взаимодействием:



и не улетучиванием собственно PbF₂.

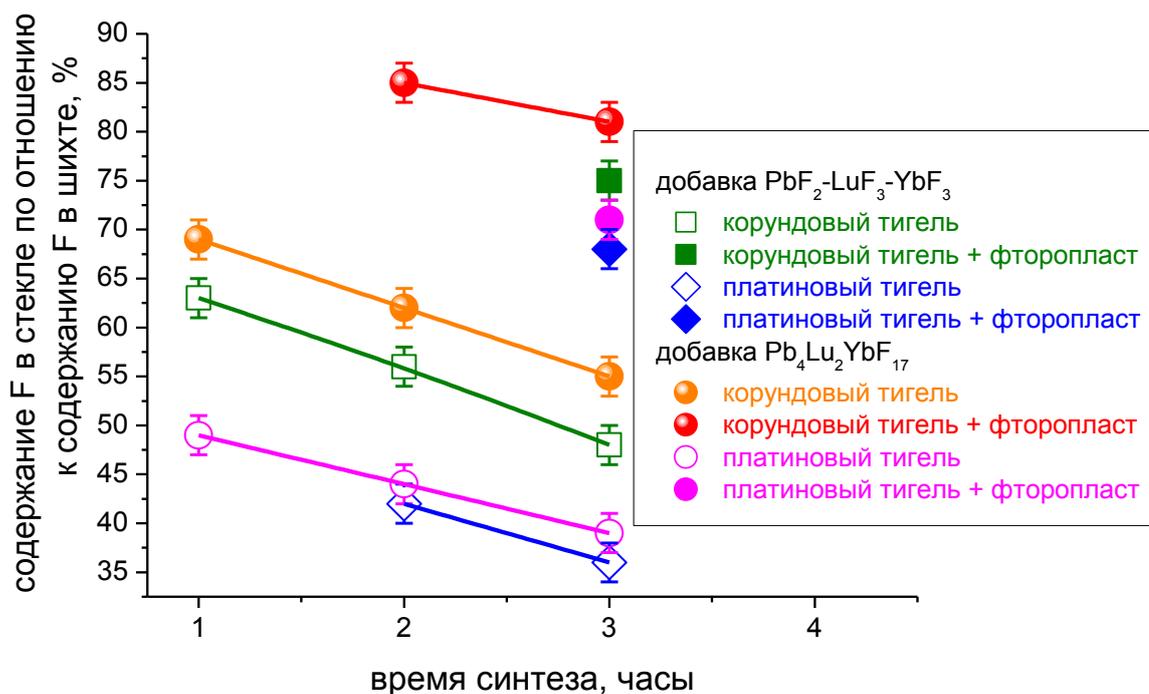


Рис. 1.18. Усвоение фтора расплавами стекол номинального состава $41,3\text{BaO}-41,3\text{B}_2\text{O}_3-10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$

Таким образом, для сохранения большего количества фтора в стекле, наиболее эффективным действием обладает фторирующая атмосфера, также предпочтительно варить стекла в корундовых тиглях или добавлять в шихту порядка 5 мол.% Al_2O_3 . Введение предварительно синтезированного твердого раствора сложного фторида незначительно улучшает удержание фтора.

Концентрация Yb в стекле была рассчитана «по шихте» и по данным элементного анализа (табл.1.14)

Таблица 1.14 – Концентрация Yb в стеклах

Исходный состав стекла	Концентрация Yb, $\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	
	По шихте	По анализу
$39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$	3,5	3,3
$43,5\text{BaO}-43,5\text{B}_2\text{O}_3-12\text{LuF}_3-1\text{YbF}_3$	2,1	1,9
$48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$	4,7	5,5
$41,3\text{BaO}-41,3\text{B}_2\text{O}_3-10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$	4,7	5,6

Предварительно прозрачность образцов фиксировалась на просвет. В дальнейшем образцы исследованы на наличие включений и микронеодно-

родностей с помощью He-Ne лазера. На рис. 1.19 представлены фотографии прохождения луча лазера через стекла.

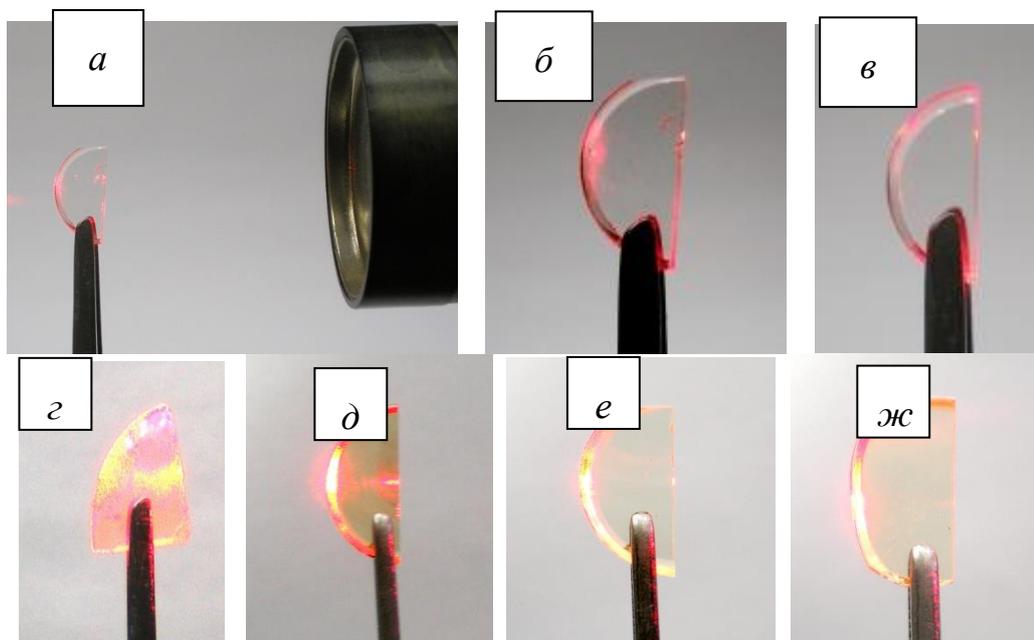


Рис. 1.19. Фотографии прохождения луча лазера через стекла
 а) $43,5\text{BaO}-43,5\text{B}_2\text{O}_3-12\text{LuF}_3-1\text{YbF}_3$ синтез в платине
 б) $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$ синтез в платине
 в) $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$ синтез в корунде
 г) $41,3\text{BaO}-41,3\text{B}_2\text{O}_3-10\text{PbF}_2-5\text{LuF}_3-2,5\text{YbF}_3$, $T=1100^\circ\text{C}$, 3 часа
 д) $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$, $T=1030^\circ\text{C}$, 1,5 часа
 е) $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$, $T=1030^\circ\text{C}$, 3 часа, платина
 ж) $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$, $T=1030^\circ\text{C}$, 3 часа, корунд

На фотографиях видно, что все стекла в верхнем ряду обладают хорошим оптическим качеством, трека рассеяния практически не видно. Образцы е) и ж) практически не отличаются друг от друга. Таким образом, с точки зрения оптического качества стекол оптимальными являются условия: введение синтезированного сложного фторида, температура синтеза $=1030^\circ\text{C}$, время выдержки расплава 3 часа.

Основные свойства стекол представлены в табл. 1.15.

Таблица 1.15 – Основные свойства стекол

Состав шихты, мол. %			Характеристические температуры, °C ± 5		Свойства		
BaO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	T _g	T _x	ρ, г/см ³ ±0,05	n ±0,02	H, кг/мм ² ±10
60	40	-	490	570	4,30		
55,5	37	7,5 LaF ₃	508	558	3,30		
50	50	-	519	581	4,22	1,664	410
46,5	46,5	7 LaF ₃	505	575			
45,5	45,5	9 LaF ₃	499	551	3,17		
43,5	43,5	13 LuF ₃	488	527	4,29	1,627	410
40	40	20 LuF ₃	501	547	4,55	1,632	485
48,5	48,5	3 Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	438	467	4,77	1,687	335
41,3	41,3	10 PbF ₂ +7.4 LuF ₃	435	470	4.79	1,665	348

Результаты измерения характеристических температур показывают, что с добавлением фторидов РЗЭ происходит уменьшение температур и устойчивости стекол, однако эта тенденция носит не линейный характер. Видимо из-за того, что ионы фтора и РЗИ по-разному влияют на свойства стекла: фтор снижает температуры, ионы РЗЭ – повышают.

На спектрах поглощения стекол (рис. 1.20) хорошо видна линия поглощения иона Yb³⁺ с максимумом на 975 нм.

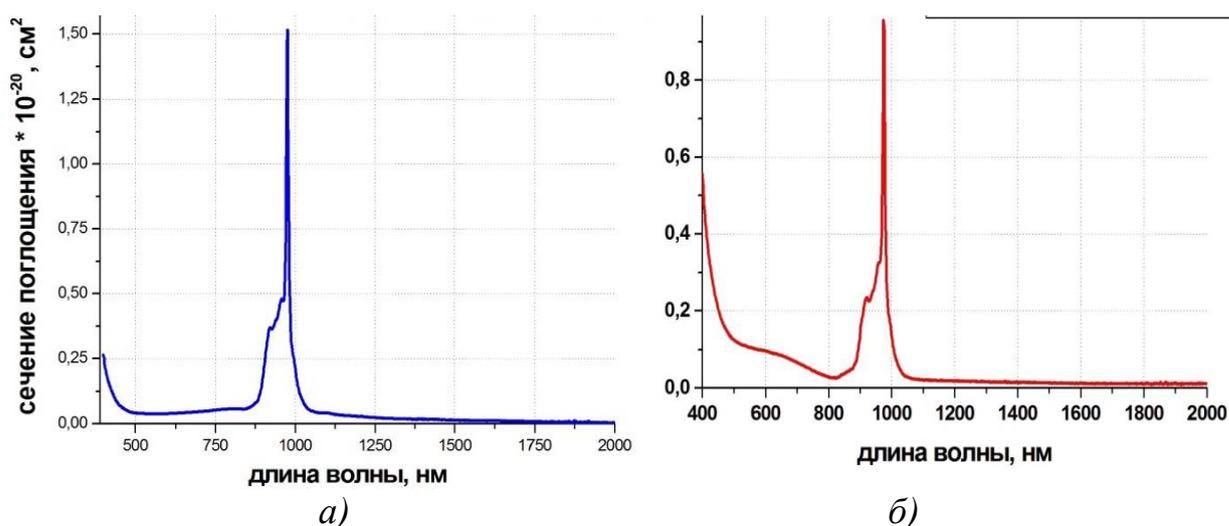


Рис. 1.20. Сечение поглощения стекол
 а) 39BaO-39B₂O₃-20LuF₃-2YbF₃
 б) 48,5BaO-48,5B₂O₃-3Pb₄Lu₂YbF₁₇

Вид спектра соответствует спектрам поглощения стекол, легированных иттербием [56]. Коротковолновый край пропускания стекла лежит в районе 400 нм. Длинноволновый край пропускания лежит дальше 2 мкм, что делает подобные материалы перспективными не только для легирования ионами Yb^{3+} , но Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} .

Спектр люминесценции (рис.1.21) был снят в диапазоне 850-1100 нм, при комнатной температуре с помощью ФЭУ-83 (охлаждаемый), $\lambda_{\text{возб}} = 969$ нм.

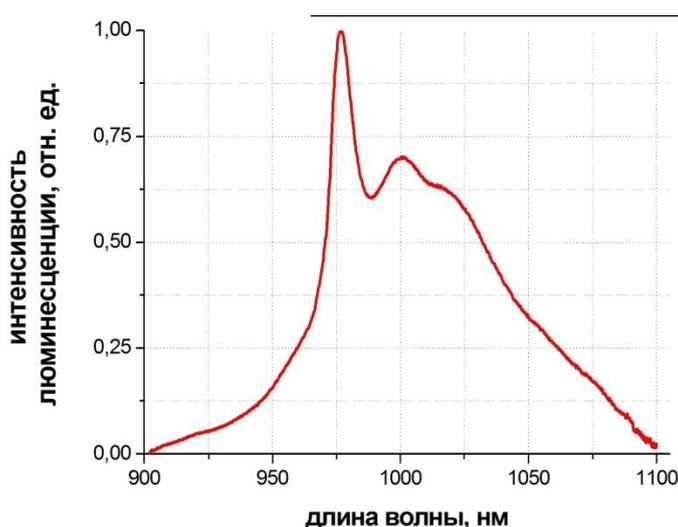


Рис. 1.21. Спектр люминесценции стекла $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$

Как и в спектрах поглощения, контур линий люминесценции представляет собой сильно неоднородно уширенную полосу, с небольшим расщеплением на штарковские подуровни. Спектр люминесценции достаточно далеко заходит в длинноволновую область (до 1,1 мкм). Это свидетельствует о наличии оптических центров с большим расщеплением основного состояния $^2\text{F}_{7/2}$.

Сечение люминесценции было рассчитано по уравнению Фухтбауэра – Ладенбурга [57]. Оно позволяет получить значение сечения люминесценции в данной точке спектра, используя параметры, значения которых хорошо известны.

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8 \pi c n^2 \tau} q(\lambda), \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{emi}}(\lambda)$ – сечение поглощения на длине волны λ ,

τ – радиационное время жизни,

$q(\lambda)$ – нормированный спектр люминесценции $q(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}$

Для расчета сечений люминесценции необходимо знать времена жизни возбужденного состояния. В рамках данной работы мы использовали расчетное время жизни, рассчитанное из коэффициентов Эйнштейна для спонтанного перехода.

$$\frac{1}{\tau_f} = A_{\text{rad}} = \frac{8 \pi c n^2 (2J^*+1)}{\lambda_p^4 \rho (2J+1)} \int K(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где τ_f - время жизни на возбужденном уровне,

A_{rad} – коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода,

n – показатель преломления среды,

λ_p – длина волны пика поглощения, в см,

J^* и J – полные моменты количества движения 4f-электронов в основном и возбужденном состоянии соответственно, для иона Yb^{3+} переход ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$, т.е. $J^* = 7/2$, $J = 5/2$,

c – скорость света в вакууме, в см/с.

Данные для расчета:

$$(2J^*+1)/(2J+1) = 1,333$$

$$\int \kappa(\lambda) d\lambda = 1,341 \cdot 10^{-5}$$

(интеграл рассчитан с помощью программы Microcal Origin 8.1)

$$A = (8 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1,632^2 \cdot 1,33 \cdot 1,341 \cdot 10^{-5}) / ((975 \cdot 10^{-7})^4 \cdot 3,3 \cdot 10^{20}) \approx 120$$

$$\tau = 0,000833 \text{ с} = 833 \text{ мкс}$$

Такая величина времени жизни возбужденного состояния близки к значениям для боратных стекол (860 мкс [56]) и кристаллов $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (810 мкс [58])

На рис. 1.22 представлены сечения люминесценции и поглощения для стекла.

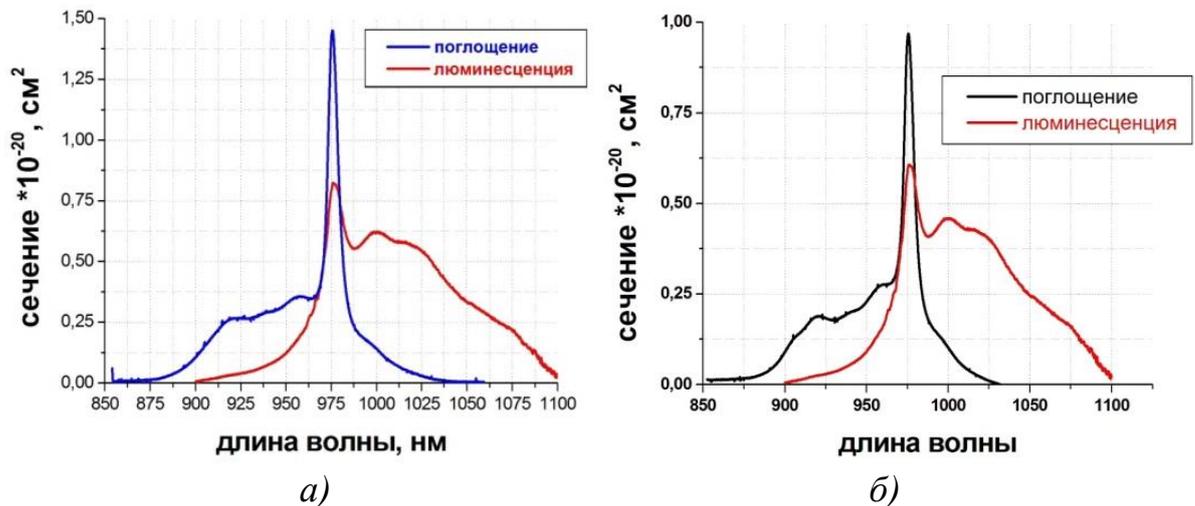


Рис. 1.22. Сечения поглощения и люминесценции стекла
 а) $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$
 б) $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$

Расщепление основного состояния $^2\text{F}_{7/2}$ благоприятствует увеличению значения сечения усиления σ_g на длинах волн 1000-1050 нм при достаточно низких величинах коэффициента инверсии β_{min} .

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_0)}{\sigma_{emi}(\lambda_0) + \sigma_{abs}(\lambda_0)}, \quad (4)$$

где β_{min} – минимальная часть ионов Yb, которая должна находиться в возбужденном состоянии,

λ_0 – длина волны лазера, пик люминесценции.

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{emi}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (5)$$

где σ_g – сечение усиления,

β - коэффициент инверсии (от 0 до 1).

На длине волны излучения 1020 нм $\beta_{min} = 0,07$, что меньше, значения β_{min} для многих боратных стекол, легированных Yb [56], что делает такой материал перспективным для использования в лазерах.

На рис. 1.23 представлены сечения усиления.

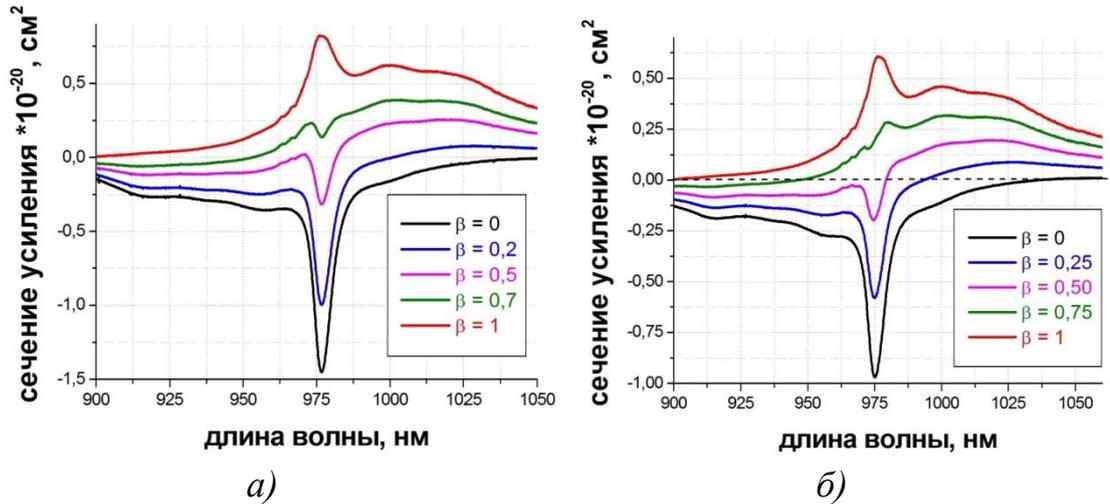
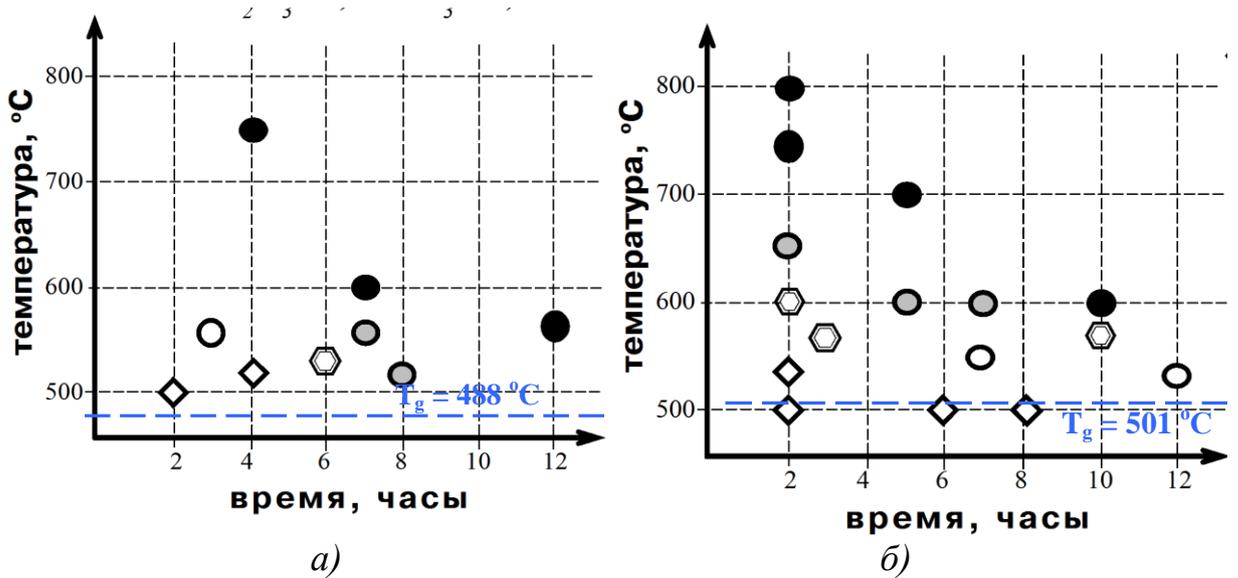
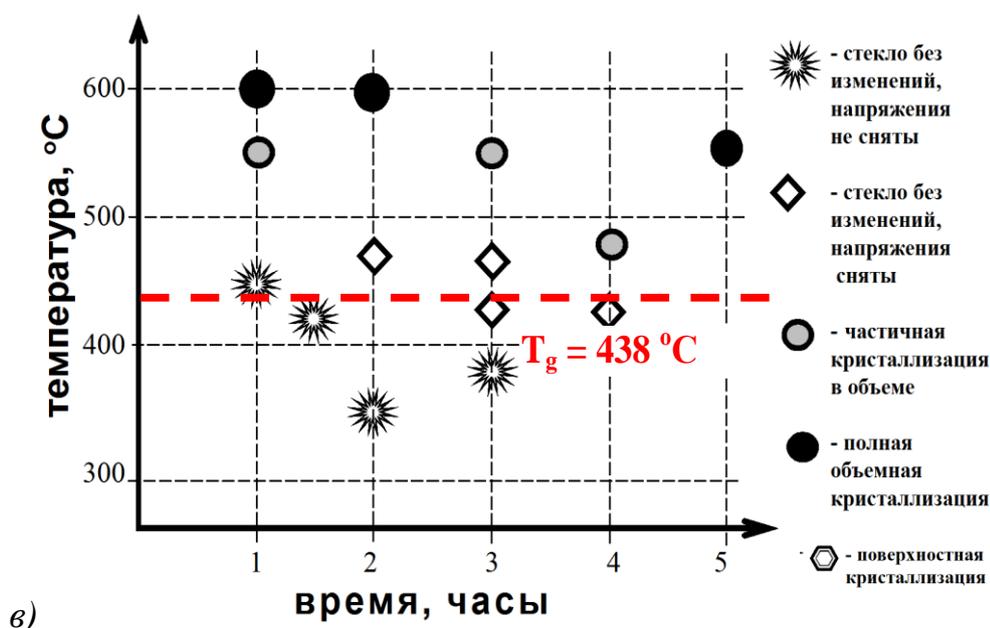


Рис. 1.23. Сечения усиления в стеклах
 а) 39BaO-39B₂O₃-20LuF₃-2YbF₃
 б) 48,5BaO-48,5B₂O₃-3Pb₄Lu₂YbF₁₇

На рис. 1.24 схематично показано поведение стекол при термообработках в различных температурно-временных режимах.





в) Рис. 1.24. Поведение стекол при термообработках
 а) $43,5\text{BaO}-43,5\text{B}_2\text{O}_3-12\text{LuF}_3-1\text{YbF}_3$
 б) $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$
 в) $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$

Из трех приведенных выше схем поведения стекол при термообработках (рис. 1.24) наибольшей областью, в которой возможно получение прозрачного стеклокристаллического материала (т.е. такой областью температур выше T_g , при которой в стекле не наблюдается объемной кристаллизации с помутнением) обладает стекло состава $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$.

В табл. 1.16 приведены данные по изменению свойств стекол при контролируемой кристаллизации.

Таблица 1.16 – Изменения свойств стекол

Состав	Средняя микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2 \pm 10$		Плотность, $\text{г}/\text{см}^3, \pm 0,05$		$n, \pm 0,002$	
	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.
$43,5\text{BaO}-43,5\text{B}_2\text{O}_3-12\text{LuF}_3-1\text{YbF}_3$	410	490	4,29	4,30	1,627	1,629
$39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$	485	570	4,54	4,56	1,632	1,638
$55,5\text{BaO}-37\text{B}_2\text{O}_3-6,5\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$	422	613	3,30	3,52		
$45,5\text{BaO}-45,5\text{B}_2\text{O}_3-8\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$	457	536	3,17	3,30		

Состав	Средняя микротвердость, кг/мм ² ±10		Плотность, г/см ³ , ±0,05		n, ±0,002	
	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.
37BaO-55,5B ₂ O ₃ -6,5LaF ₃ -1ErF ₃	437	601	2,96	3,20		
48,5BaO-48,5B ₂ O ₃ -3Pb ₄ Lu ₂ YbF ₁₇	390	526	4,78		1,692	

Изменения плотности стекол при термообработке очень невелики. Это может быть связано с тем, что плотность фторидных кристаллов мала. Показатель преломления практически не изменился, это также связано с тем, что показатель преломления фторидов мал. Микротвердость при термообработке значительно возросла. Это может являться признаком произошедших в стекле структурных изменений. Значения микротвёрдости стёкол близки к таковым для многих лазерных стёкол – силикатных, фосфатных, у которых эта величина находится в интервале ~450-500 кг/мм² [158].

После термообработки все материалы были охарактеризованы с помощью РФА (рис.1.25-1.27). При кристаллизации стекол 43,5BaO-43,5B₂O₃-12LuF₃-1YbF₃ и 39BaO-39B₂O₃-20LuF₃-2YbF₃ (рис. 1.25), формируется сначала фторидная (возможно, оксофторидная) фаза и фаза ВаВ₂O₄, а при увеличении температуры картина усложняется – появляется несколько барийборатных фаз ВаВ₄O₇, ВаВ₈O₁₃, а также в некоторых режимах - в незначительном количестве фаза Al₃Yb(BO₃)₄, обусловленная вхождением примеси алюминия из используемого корундового тигля.

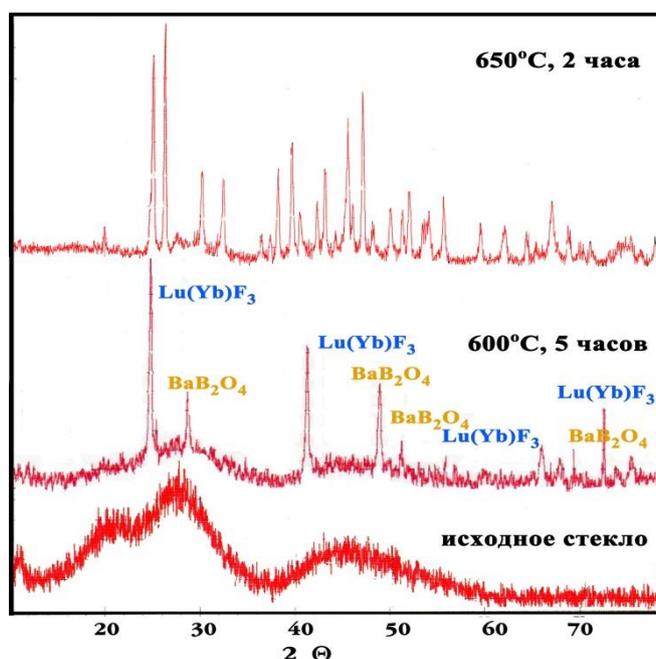


Рис. 1.25. Рентгенограммы материалов $39\text{BaO}-39\text{B}_2\text{O}_3-20\text{LuF}_3-2\text{YbF}_3$

Для стекол в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ выделяются в основном две фазы – LaF_3 и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (рис. 1.26 а). Концентрация метабората бария превосходит концентрацию фторида лантана. В некоторых случаях для получения нужных кристаллических фаз применяют двухступенчатую термообработку, при этом первая короткая по времени стадия происходит при температурах, значительно выше температуры пика кристаллизации. Это позволяет селективно выделить только высокотемпературные кристаллические фазы.

Исследовать подробнее фазовый состав кристаллитов при кристаллизации в рассматриваемых стёклах позволяет получение непрозрачной СКМ при температурах, существенно превышающих T_x (рис. 1.26 б, в).

После термообработки при средних температурах 750°C образец получается непрозрачным: кристаллизуются барий-боратные фазы – $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ – и фторид лантана в меньшей степени. После термообработки образца $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-0,2\text{LaF}_3$ при 900°C состав барий-боратных фаз меняется: вместо $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ появляются пики BaB_4O_7 .

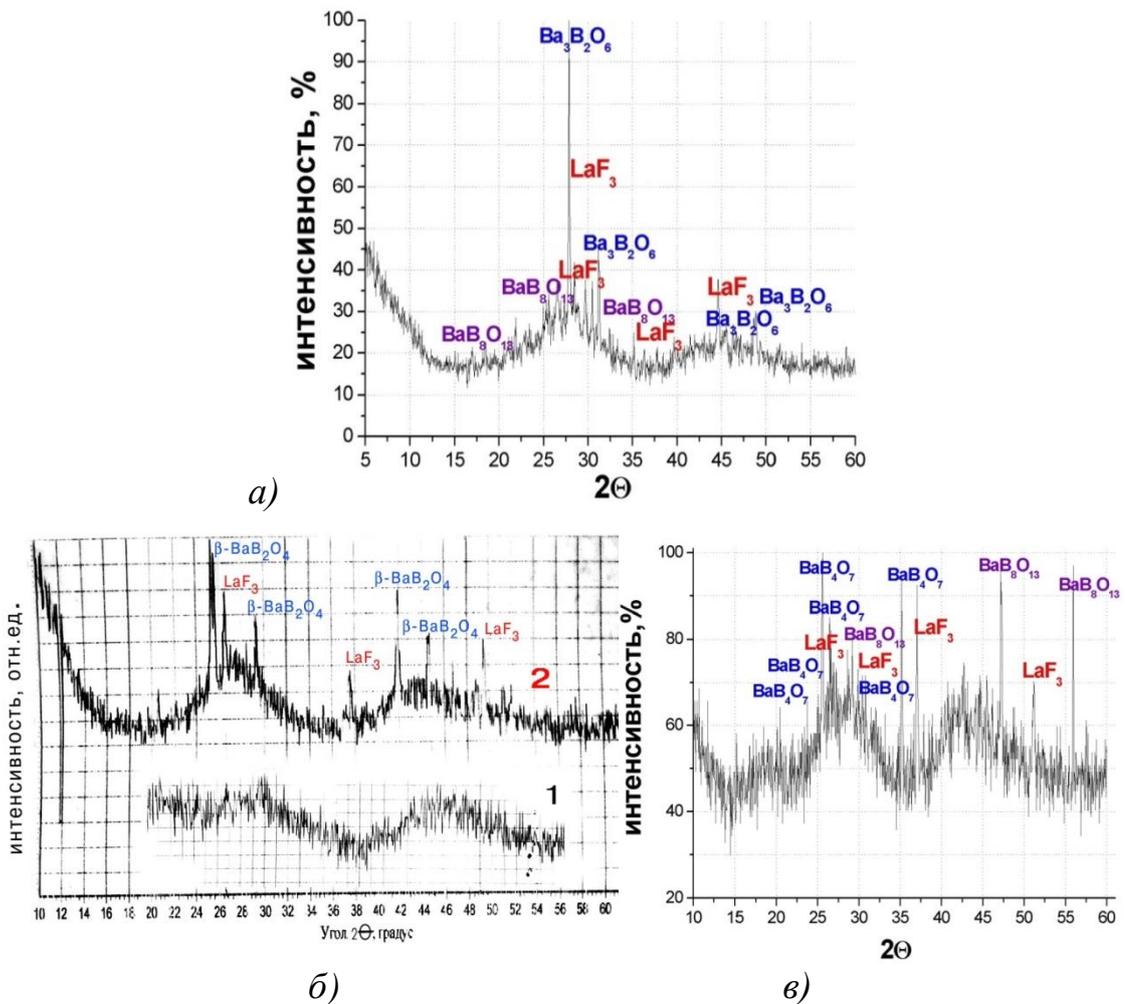


Рис. 1.26. Рентгенограммы материалов
 а) $55,5\text{BaO}-37\text{B}_2\text{O}_3-6,5\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$, термообработка при 750°C 4 часа;
 б)-в) $45,5\text{BaO}-45,5\text{B}_2\text{O}_3-8\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$,
 б) 1 – исходное стекло, 2 – термообработка 525°C , 4 часа,
 в) термообработка при 900°C 4 часа.

Таким образом, картина кристаллизации с ростом температуры термообработки усложняется, появляются фазы, обогащённые барием по сравнению с составом стекла. Видно, что во всех случаях кристаллизации выделяются различные барий-боратные соединения и фторид лантана. Однако LaF_3 не является основной фазой ни при одном из выбранных режимов термообработки. Проводить двухстадийную термообработку для увеличения доли фторида лантана в таком случае неэффективно.

Для состава $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ показано, что в опробованных условиях термообработок в стекле не образуется сложный фторид

$Pb_4Lu_2YbF_{17}$, а формируются кристаллиты фторидов РЗЭ и боратов бария (рис. 1.27).

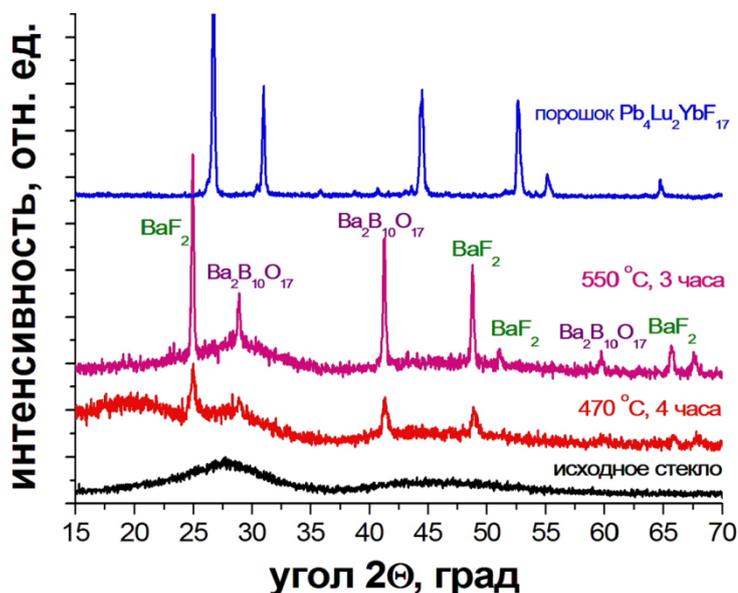


Рис. 1.27. Рентгенограммы материалов на основе стекла $48,5BaO-48,5B_2O_3-3Pb_4Lu_2YbF_{17}$ в сравнении с порошковым препаратом $Pb_4Lu_2YbF_{17}$

На рис.1.28 спектр КРС частично закристаллизованного стекла $48,5BaO-48,5B_2O_3-3Pb_4Lu_2YbF_{17}$ представлен вместе со спектром КРС сложного фторида.

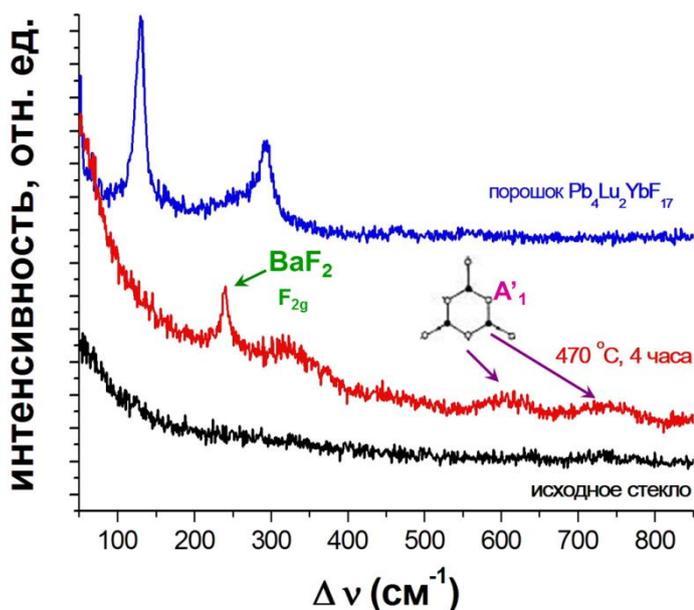


Рис. 1.28. Спектры КРС порошка $Pb_4YbLu_2F_{17}$ и стекол $48,5BaO-48,5B_2O_3-3Pb_4Lu_2YbF_{17}$.

На спектре КРС закристаллизованного стекла имеются несколько полос: наиболее интенсивная и узкая на 243 см^{-1} , и широкие слабоинтенсивные полосы на 310 , 620 и 760 см^{-1} .

Интенсивная полоса на 243 см^{-1} не совпадает с интенсивными полосами на спектрах $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$. Т.е. так же как и в данных РФА нет признаков кристаллизации этой фазы.

Скорее всего, полосы на 243 и 310 см^{-1} принадлежат колебаниям фторидных кристаллитов, а линии 620 и 760 см^{-1} можно с большой уверенностью приписать невырожденным полносимметричным колебаниям (A'_1) борксо-льного кольца, являющегося основным элементом барий-боратных фаз.

На рис. 1.29 приведён спектр пропускания материалов состава $45,5\text{BaO}-45,5\text{B}_2\text{O}_3-8\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$ в видимой и ближней ИК области.

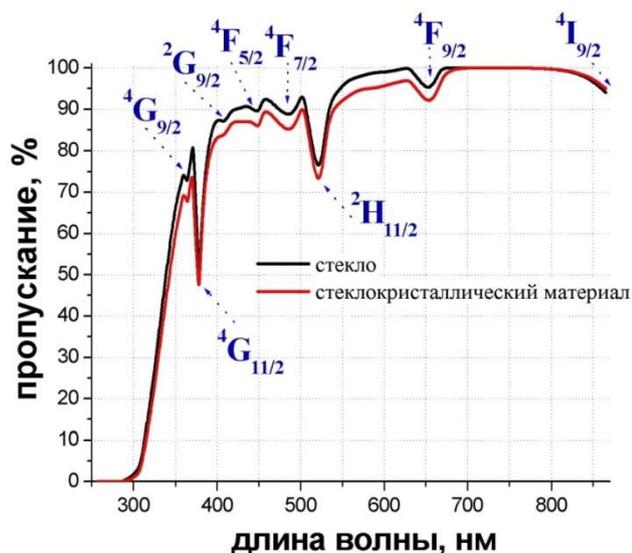


Рис. 1.29. Спектр пропускания стекла и стеклокристаллического материала (Т.О. 525°C , 4 часа) состава $45,5\text{BaO}-45,5\text{B}_2\text{O}_3-8\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$.
Толщина образцов 3 мм

На спектре пропускания как стекла, так стеклокристаллического материала, отчётливо видны практически все полосы поглощения, характерные для иона Er^{3+} в стёклах. Снижение пропускания в коротковолновой части спектра после термообработки может служить косвенным подтверждением возникновения в материале большого числа кристаллитов размерами до 100 нм . То, что в районе 700 нм пропускание стекла и стеклокристаллического

материала сравнивается и выходит на 100%, свидетельствует о хорошем качестве СКМ и отсутствии в нём крупных рассеивающих центров.

Отдельно исследован спектр поглощения иона Er^{3+} на уровень ${}^4\text{I}_{11/2}$ (рис. 1.30.). Поглощение в этом диапазоне важно для накачки эрбиевых лазеров, поскольку этот уровень является короткоживущим и обеспечивает населённость нижележащего метастабильного уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$.

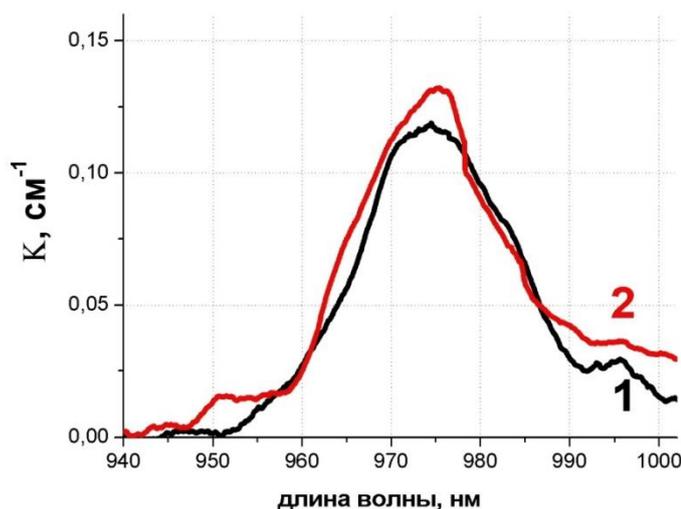


Рис. 1.30. Спектр поглощения Er^{3+} в материалах состава $45,5\text{BaO}-45,5\text{B}_2\text{O}_3-8\text{LaF}_3-1\text{ErF}_3$ на уровень ${}^4\text{I}_{11/2}$
1 – стекло, 2 – СКМ (Т.О. 525°C, 4 часа)

Спектр поглощения, как стекла, так и стеклокристаллического материала, представляет собой неоднородно уширенную полосу с максимумом в районе 975 нм и полушириной около 20 нм для обоих спектров.

Интенсивность поглощения в стеклокристаллическом материале в районе максимума немного превосходит интенсивность поглощения в стекле, что также может служить подтверждением произошедших в стекле при термообработке структурных изменений.

На рис.1.31 представлены спектры люминесценции стекол состава $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ после термообработки в различных условиях, а также исходного стекла и порошка $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$. При кристаллизации стекла при 450°C в течение 4 часов в спектре люминесценции заметно сужение линии основного межштарковского перехода «0–0» на длине волны 976 нм ионов Yb^{3+} . Это, по-видимому, объясняется частичным переходом ионов

Yb^{3+} из матрицы стекла в выделяющиеся при термообработке кристаллические фазы BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{V}_{10}\text{O}_{17}$. При этом снижается интенсивность люминесценции в области 1020 нм, что отрицательно сказывается на значениях β_{min} и сечения усиления.

При кристаллизации в течение большего времени при такой же температуре или при больших температурах (рис. 1.24) образцы становятся практически непрозрачными в видимом спектральном диапазоне, а их спектры люминесценции, претерпевают сильные искажения вследствие эффекта перепоглощения и большого рассеяния на кристаллитах.

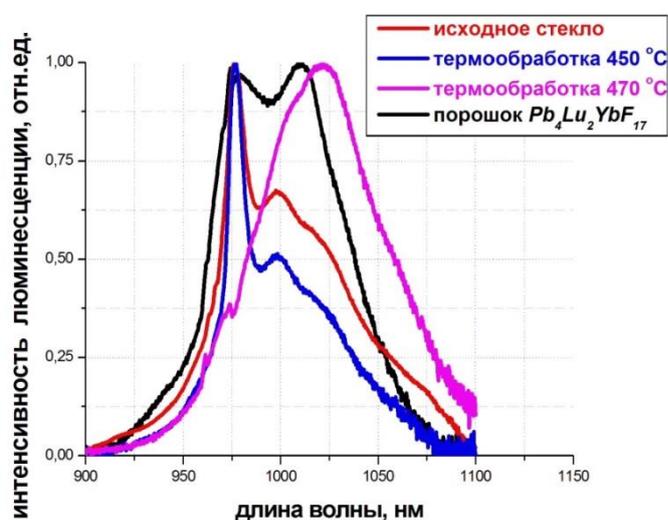


Рис. 1.31. Спектр поглощения Yb^{3+} в материалах состава $48,5\text{BaO}-48,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ и порошке $\text{Pb}_4\text{YbLu}_2\text{F}_{17}$

Таким образом, в барий-боратных системах с галогенидными компонентами: BaF_2 , BaCl_2 , $\text{BaF}_2+\text{BaCl}_2$, LaF_3 , LuF_3 , $\text{PbF}_2+\text{LuF}_3$, $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$, активированных Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , получены стекла. Однако, кристаллизация стекол в данных системах выявила ряд проблем при получении СКМ с контролируемым фазовым составом и эффективным входением РЗ-активаторов в кристаллическую фазу:

- формирование большого числа кристаллических фаз;
- неэффективное распределение РЗ-активаторов между кристаллической и стеклофазами.

1.2. Лантан - боратные оксогалогенидные материалы⁹

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ [62, 63] обнаружено три соединения: La_3BO_6 ; LaVO_3 и LaB_3O_6 (рис. 1.32). Соединение LaVO_3 имеет полиморфное превращение при температуре $1488\pm 5^\circ\text{C}$; структура типа арагонита переходит в высокотемпературную форму с низкой симметрией. Твердых растворов в системе не обнаружено. В системе имеется область ликвации, наблюдаемая выше $\approx 1135\pm 5^\circ$ для составов от почти чистого B_2O_3 до 21,5 мол.% La_2O_3 .

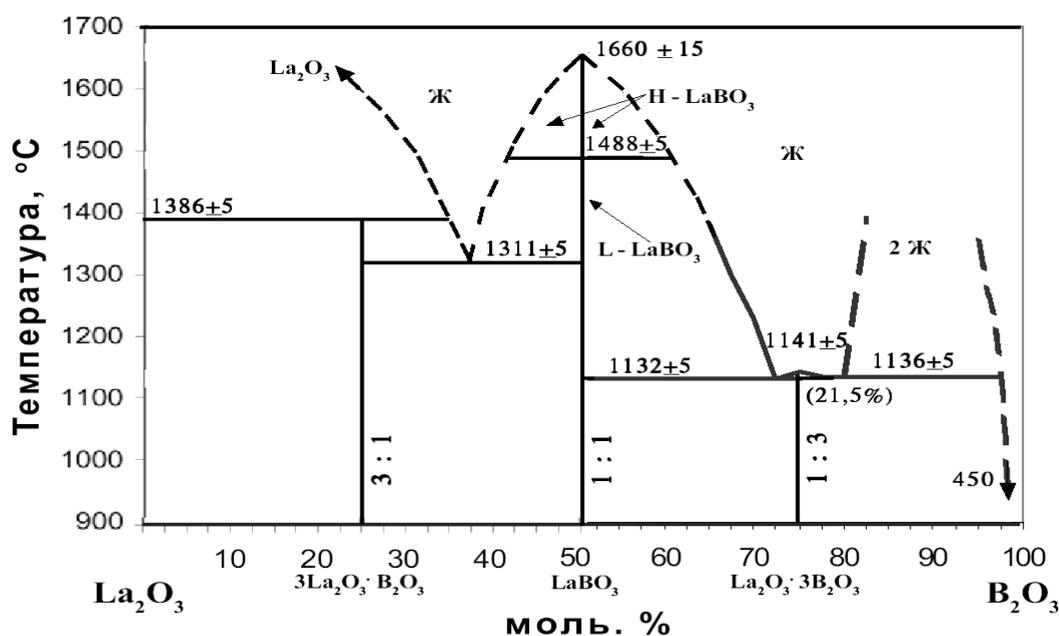


Рис. 1.32. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$
Н - LaVO_3 - высокотемпературная форма,
L - LaVO_3 - низкотемпературная форма.

Одной из важнейших характеристик стекла является температурная зависимость вязкости $\eta(T)$. Переход от расплава в стеклообразное состояние и обратно происходит постепенно, когда вязкость непрерывно меняется от 10^8 до 10^{12} Па·с без образования в системе новой фазы. Отличие вязкостного поведения борного ангидрида и лантан-боратного стекла от кварцевого стекла видно из рис.1.33.

⁹ Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачной стеклокерамики на основе боратов РЗЭ. Труды Института общей физики им. Прохорова РАН, 2008, том 64, -М.: Наука, стр. 49-65.

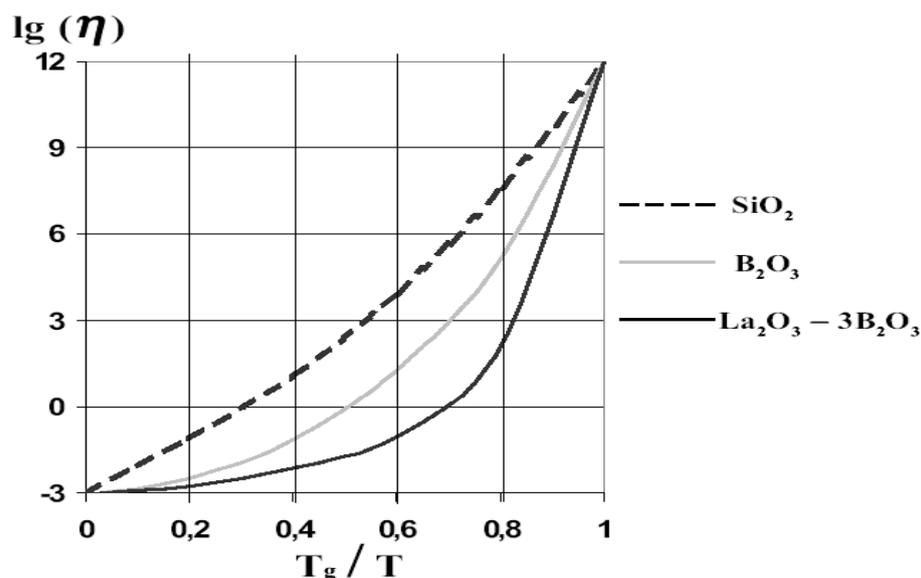


Рис. 1.33. Зависимость вязкости расплавов SiO_2 , B_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3-3\text{B}_2\text{O}_3$ от T_g/T [62]
 T_g – температура стеклования (вязкость 10^{12} Па·с)
 T_f – температура текучести (вязкость 10^8 Па·с)
 Интервал $T_f - T_g$ – т интервал стеклования.

Для борного ангидрида и боратных стекол характерны нелинейная температурная зависимость вязкости в координатах $\lg(\eta) - 1/T$ и существенное увеличение энергии активации при значениях температуры, отвечающих величине вязкости $\sim 10^3$ Па·с, что говорит о существенных структурных изменениях, происходящих в расплаве стекла [62].

В [64] отмечено, что на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) имеется один пик кристаллизации, что говорит о том, что кристаллизуется одна фаза. В [64] указано на образование только фазы LaB_3O_6 . Однако на приведенных рентгенограммах видно наличие и ортобората лантана LaBO_3 . Можно предположить, что с усложнением состава усложняется и состав фаз кристаллизации.

Помимо стекол, соответствующих стехиометрическому соотношению $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, получены стекла составов $x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (где $x = 19 \div 36$) [62, 64]. Стекла получали из предварительно синтезированных при температуре $1000 - 1200^\circ\text{C}$ соединений, образующихся в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: LaB_3O_6

и LaVO_3 . Синтез проводили в корундовых тиглях в силитовой печи при температурах 1250 – 1500°C на воздухе в течение 1 - 2 часов.

Во всех случаях после синтеза расплавы отливали в форму из стеклоуглерода, нагретую до 200 – 250°C. Толщина образцов составляла 7-8 мм. По результатам микрорентгеноспектрального анализа стекла содержали 1,0 – 2,0 масс.% оксида алюминия (в зависимости от температуры и времени синтеза). Контрольные эксперименты по синтезу стекол в платиновых тиглях показали, что присутствие Al_2O_3 в таких концентрациях не оказывает существенного влияния на стеклообразование [65].

В [64] рассмотрены бинарные стекла, содержащие бораты РЗЭ типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. ИК колебательные спектры стекла $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ показывают существование VO_3 , (частота колебаний $\nu_{\text{B-O}}=1383 \text{ cm}^{-1}$) и VO_4 ($\nu_{\text{B-O}}=965 \text{ cm}^{-1}$) групп, таким образом, указывая, что La^{3+} является модификатором в стеклах. Наблюдается подобие между колебательным спектром стекла и кристаллического порошка LaB_3O_6 . Структурная модель такого кристалла и стекла состоит из бесконечных цепочек $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$. Каждая группа формируется из двух тетраэдров VO_4 и четырех треугольников VO_3 . В то время как два из трех ионов кислорода группы VO_3 связаны с этой группой VO_4 , третий ковалентно соединяется с ионами бора соседних цепей, таким образом формируя трехмерную сеть, в которой ионы лантаноида занимают пустоты, находящиеся в 10-скоординированном полиэдре [73]. Разница между кристаллом и стеклом того же состава состоит в существенно большей неупорядоченности в стекле.

В зависимости от ионных радиусов ортобораты РЗЭ кристаллизуются в разных структурных типах CaCO_3 . Стабильными структурными формами являются – тип арагонита (La – Nd), фатерита (Sm – Yb, Y) и кальцита (Lu и Sc). Атомы бора находятся в изолированных VO_3 – треугольниках, расположение которых относительно атома РЗЭ различно для разных структурных типов. Оксобораты кристаллизуются в трех структурных типах моноклинной сингонии. Для метаборатов характерно образование борокислородных полианионов, имеющих цепочечное строение. В таком полианионе одна треть

атомов В имеет тетраэдрическую координацию и две трети - треугольную. В цепочке тетраэдры соединяются между собой треугольниками, таким образом, что у каждого треугольника остается по одной свободной вершине. Между цепочками $[B_6O_{12}]_\infty$ располагаются ионы La. Метабораты La – Gd изоструктурны и принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $I2/a$; $Z=4$) [73]. Цепочечная структура метаборатов, вероятно, определяет их хорошую стеклообразующую способность [67].

Среди фторидов можно встретить соединения с различными типами химической связи. В молекуле LaF_3 преобладает ионный тип связи, что объясняется большой разницей в электроотрицательности элемента и фтора. Известно, что фториды с ионной химической связью характеризуются высокими значениями энергии кристаллической решётки и высокими температурами плавления и кипения [75, 84, 86]. Кристаллы LaF_3 прозрачны в ближней ИК и видимой области спектра.

Кристаллы $LaCl_3$ имеют гексагональную решетку ($a=0,7468$ нм, $c=0,4366$ z=2), T плавления $855^\circ C$, T кипения $1710^\circ C$, плотность равна $3,84$ г/см³, пространственная группа $P6_3/m$. Хлорид лантана хорошо растворим в воде, гигроскопичен и образует кристаллогидраты типа $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ [83, 87].

Важной проблемой, которую следует разрешить для получения СКМ с заданными свойствами, является вхождение активирующей добавки в кристаллическую фазу. Так в [115] сообщается, что при кристаллизации алюмосиликатного стекла с фторидом лантана, формируется фаза LaF_3 , в которую различные РЗЭ входят по-разному: Er^{3+} в количествах 2-3% от всего введенного фторида эрбия, Pr^{3+} - до 70%. При этом интенсивность люминесценции Er^{3+} в стеклокерамике примерно на 40% больше, чем в исходном фтороалюминатном стекле. Там же отмечено не только увеличение интенсивности и сужение линий люминесценции, но и изменение их вида от типичного для стекла к типичному для соответствующего кристалла.

В [118] сообщается о получении легированной празеодимом стеклокерамики и ее спектроскопических свойствах. Данная стеклокерамика получена

фирмой Corning Inc. методом термообработки при 725°C, в течение 4 часов, при этом размер наночастиц LaF₃ составил 20 нм.

В этой части работы была исследована кристаллизация оксогалогенидных стекол в системах La₂O₃-B₂O₃-LaF₃ и La₂O₃-B₂O₃-LaCl₃. Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: B₂O₃ (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), La₂O₃ (ос.ч., ГОСТ 48-194-81), LaF₃ (х.ч., МРТУ-6-09-3069-66), LaCl₃·7H₂O (х.ч., ТУ 6-09-04-240-83), NdF₃ (ос.ч., ТУ 48-4-378-76), NdCl₃·6H₂O (х.ч., 13477899). Синтез стёкол осуществлялся в корундовых тиглях в печи сопротивления со спиралью из нихромовой проволоки при температурах от 950 до 1200°C на воздухе в течение 2-3 часов. Во всех случаях после синтеза расплавы отливали на стальную подложку или в дюралевую форму. Толщина образцов составляла около 4-5 мм (табл. 1.17).

Таблица 1.17 - Условия синтеза и характеристики полученных образцов.

№	Состав	Температура, °С	Время, часы	Результат
1	20La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -4,5LaF ₃ -0,5NdF ₃	1000-1075	2	Мутное частично закристаллизованное стекло
2	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7,5LaF ₃ -0,5NdF ₃	1100	2	прозрачное стекло, без признаков кристаллизации, слабо-голубого цвета.
3	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7LaF ₃ -1NdF ₃	1100	1	прозрачное стекло, без признаков кристаллизации, насыщенно лилово-фиолетовое.
4	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7LaF ₃ -1NdF ₃	1150	1,5	Частично закристаллизованное стекло: слабо-голубая прозрачная стеклофаза, белая закристаллизованная фаза
5	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7LaF ₃ -1NdF ₃	1150	1.5	Частично закристаллизованное стекло: лиловая прозрачная стеклофаза, белая закристаллизованная фаза
6	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7,5LaCl ₃ -0,5NdCl ₃	1150-1200	1	Прозрачный с белыми включениями. Слабо-голубого цвета. Белая кристаллическая фаза по поверхности – в центре стекло.

№	Состав	Температура, °С	Время, часы	Результат
7	17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -7LaCl ₃ -1NdCl ₃	1150-1200	1	Прозрачный с белыми включениями. Лилового цвета. Белая кристаллическая фаза по поверхности – в центре стекло.
8	20La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -4,5LaCl ₃ -0,5NdCl ₃	1100-1200	1	Прозрачный с белыми включениями. Кристаллическая фаза по поверхности – в центре стекло.
9	20La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ -4LaCl ₃ -1NdCl ₃	1100-1200	1	Прозрачный с белыми включениями. Лилового цвета. Кристаллическая фаза по поверхности – в центре стекло.

На рис.1.34 представлены области стеклования составов La₂O₃-LaF₃-B₂O₃ и La₂O₃-LaCl₃-B₂O₃ по нашим и литературным данным.

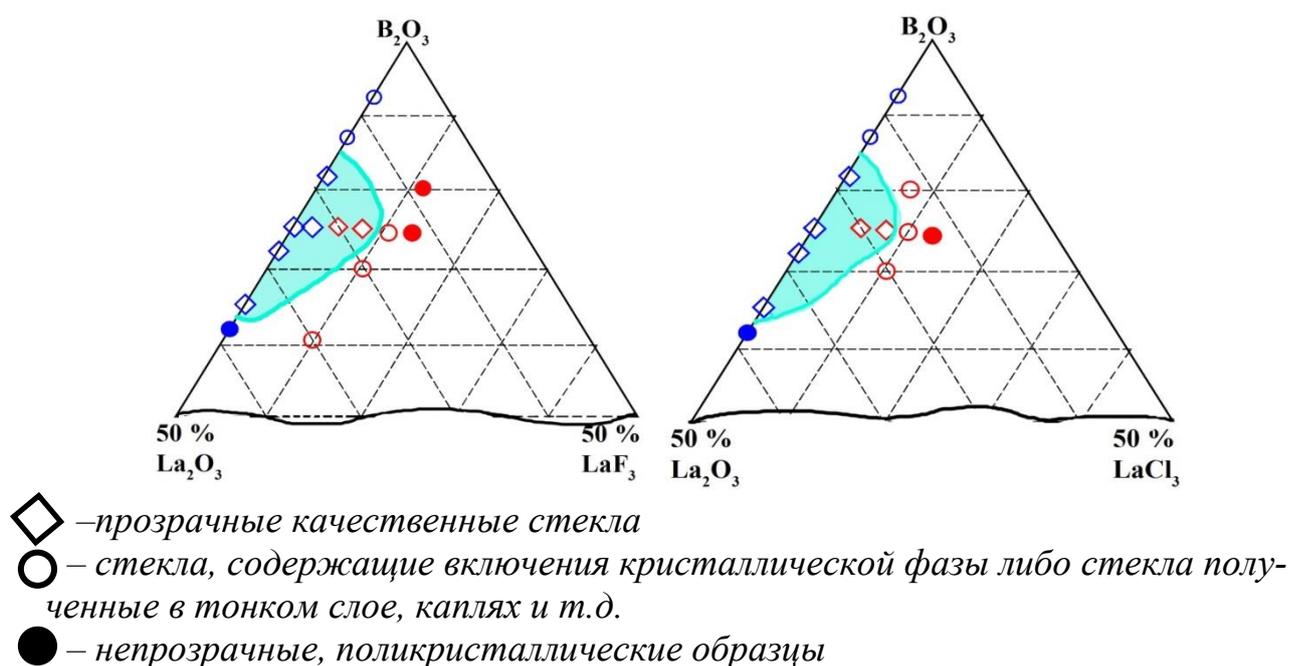


Рис. 1.34. Области стеклования в тройных системах

а) La₂O₃-LaF₃-B₂O₃ и б) La₂O₃-LaCl₃-B₂O₃.

Голубой областью отмечена область стеклообразования.

Синим цветом отмечены литературные данные [72], красным – полученные в данной работе.

Для анализа улетучивания фторидов из расплава был проведен элементный анализ стекол также как и в разделе 1.1. (табл. 1.18).

Таблица 1.18 – Результаты элементного анализа образцов

Состав стекла		Соотношения ат.%/ат.%			
		F/La	Cl/La	Nd/La	Al/La
20 La ₂ O ₃ - 75 B ₂ O ₃ - 4,5 LaF ₃ - 0,5 NdF ₃	По шихте	0,45	-	0,04	-
	По анализу	0,22	-	0,04	0,41
17 La ₂ O ₃ - 75 B ₂ O ₃ - 8 LaCl ₃ - 1 NdCl ₃	По шихте	-	0,53	0,04	-
	По анализу	-	0,45	0,04	0,42

В стекле сохраняется порядка 50 % атомов F и 82 % атомов Cl. Фтор гораздо легче покидает состав стекла. Для сохранения большего количества фтора в стекле предпочтительно варить стекла в корундовых тиглях или добавлять в шихту Al₂O₃ [14, 77, 78]. Оксид алюминия попадает в расплав из тигля в количестве 8 моль.%, что составляет 5 масс.%. Результаты измерения характеристических температур показывают, что с добавлением галогенидов РЗЭ происходит уменьшение температур и устойчивости стекол (табл. 1.19).

Таблица 1.19 – Основные свойства стекол в системе La₂O₃-LaX₃-B₂O₃

Состав шихты, мол. %			Характеристические температуры, °C ± 5		Свойства		
La ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Галогенидный агент	T _g	T _x	ρ, г/см ³ ±0,05	n ±0,02	H, кг/мм ² ±10
25	75	-	660	742	3,76	1,685	
20	75	5 LaF ₃	460	515	4,23	1,670	870
17,5	75	7,5 LaF ₃	445	503		1,662	860
20	75	5 LaCl ₃	575	630	4,17	1,645	
17,5	75	7,5 LaCl ₃	562	617	3,78		

Добавки фторида уменьшают микротвердость. Плотность стекол с добавками фторидов выше плотности стекол с хлоридами. Это объясняется тем, что плотность чистого фторида лантана выше плотности хлорида лантана.

Добавки галогенида увеличили плотность стекол, по сравнению с чистым лантан - боратым стеклом

Помутнение вплоть до кристаллизации поверхности отливок стекла при остывании расплава, помутнение поверхности стекол при шлифовке с водой свидетельствует о низкой водостойкости стекол в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--LaCl}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Что бы определить возможности дальнейшей работы с этими составами была измерена водостойкость стекол по ГОСТ 10134.1-82 [125].

Водостойкость X_B определяется по формуле $X_B=(m-m_1)\cdot 100/m$, где m – масса навески до испытания, г; m_1 – масса навески после испытания, г.

На рис. 1.35 представлена зависимость растворимости стекол от содержания галогенида лантана.

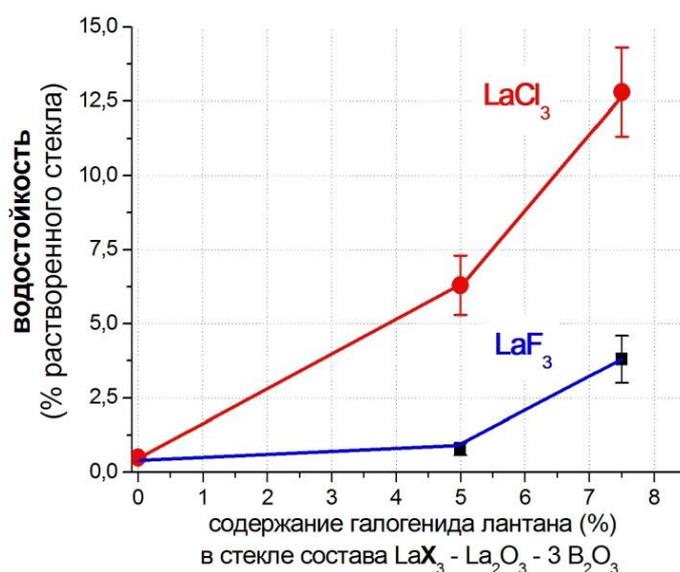


Рис. 1.35. Зависимость растворимости стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--LaX}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ от содержания галогенида лантана.

Оксофторидные стекла обладают заметно большей водостойкостью, чем оксохлоридные. Величины растворимости в воде оксихлоридных стекол и оксофторидных с содержанием фторида более 6 мол.% требуют проводить обработку стекол без присутствия воды. Полученные нами стекла достаточно устойчивы к влаге воздуха и воде при низких температурах, их можно использовать на воздухе без защитных покрытий.

Были получены спектры поглощения для разных стекол, при комнатной (300 K) и азотной (77 K) температурах, на разных переходах иона Nd^{3+} (${}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2}$ (рис. 1.36)).

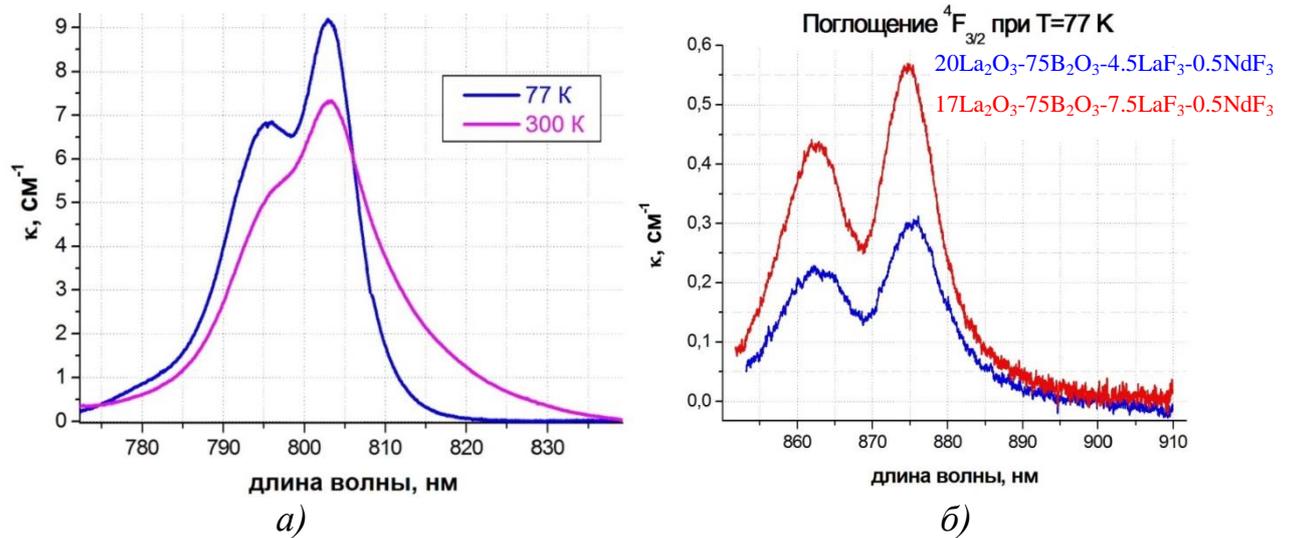


Рис. 1.36. Спектры поглощения Nd^{3+}
 а) на переходе ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$ в стекле $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$ при температурах 77 К и 300 К
 б) на переходе ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ в стеклах $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$ и $17\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$ при температуре 77 К.

Контур линий имеет характерный для стекол вид - две сильно неоднородно уширенные полосы [17, 85].

Для сопоставления интенсивностей поглощения были рассчитаны сечения (рис.1.37) перехода:

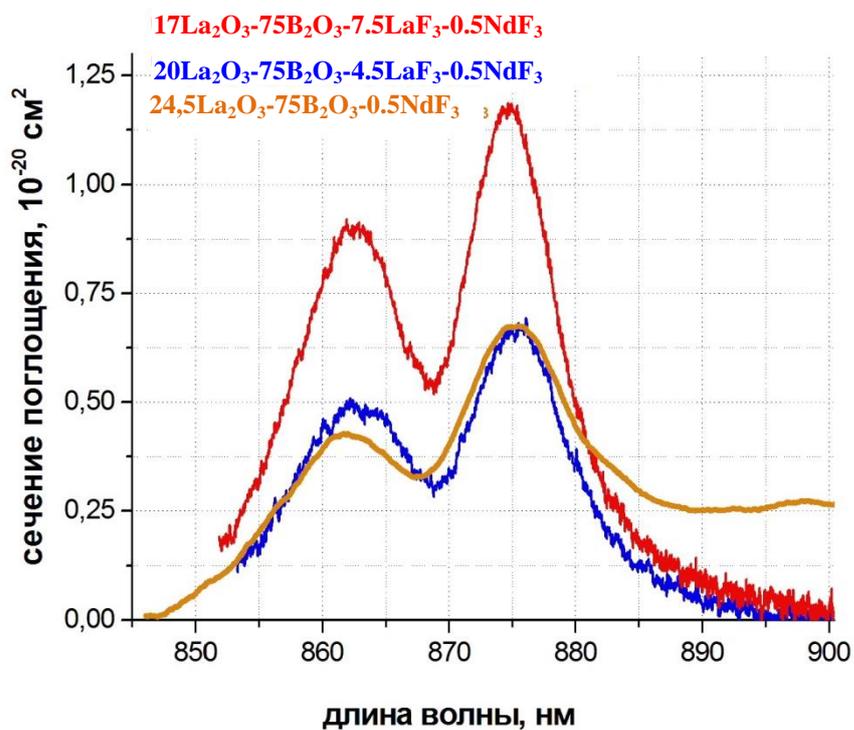


Рис. 1.37. Сечения поглощения на ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$

Из рис. 1.37 видно, аномальное возрастание сечения поглощения для стекла, содержащего **7,5%** LaF_3 . Сечение поглощения у лантан-боратного стекла без добавок фторида совпадает с сечением поглощения у стекла с меньшей добавкой фторида. Предположительно, аномальное возрастание сечения поглощения вызвано либо ликвацией и неравномерным распределением ионов неодима, либо образованием высокоэффективных оптических центров.

Люминесценция стекол разного состава на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ при 77 К показана на рис. 1.38.

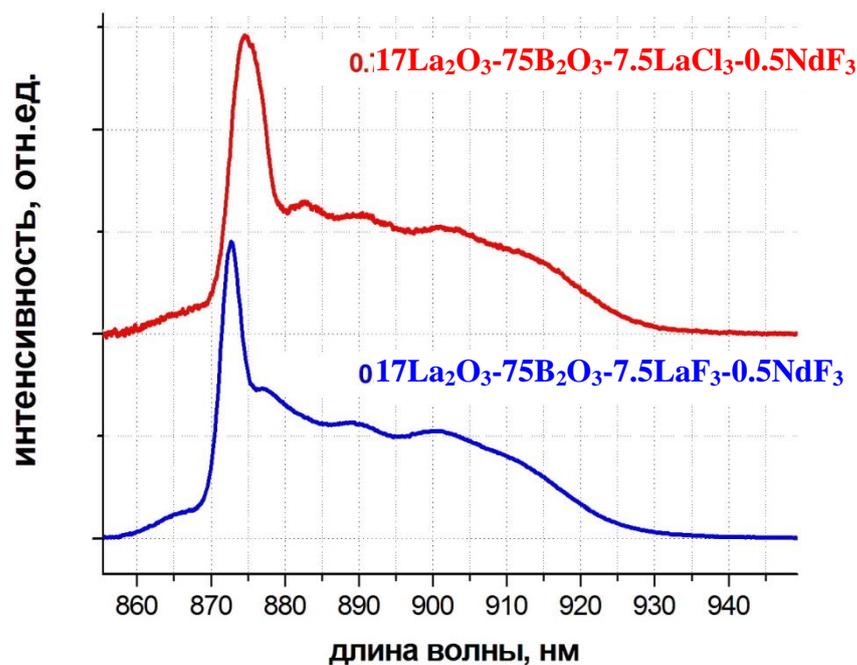


Рис. 1.38. Спектры люминесценции стекол $17\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-7,5\text{LaF}_3-0,5\text{NdF}_3$ и $17\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-7,5\text{LaCl}_3-0,5\text{NdCl}_3$

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

Ширина линии основного перехода для оксохлоридного стекла (4,8 нм) значительно больше, чем для оксофторидного (2,9 нм). Это может быть связано с большей ковалентностью связей в оксохлоридном стекле и образованием большего числа оптических центров.

На рис. 1.39 схематично показано поведение стекол при кристаллизации в различных условиях.

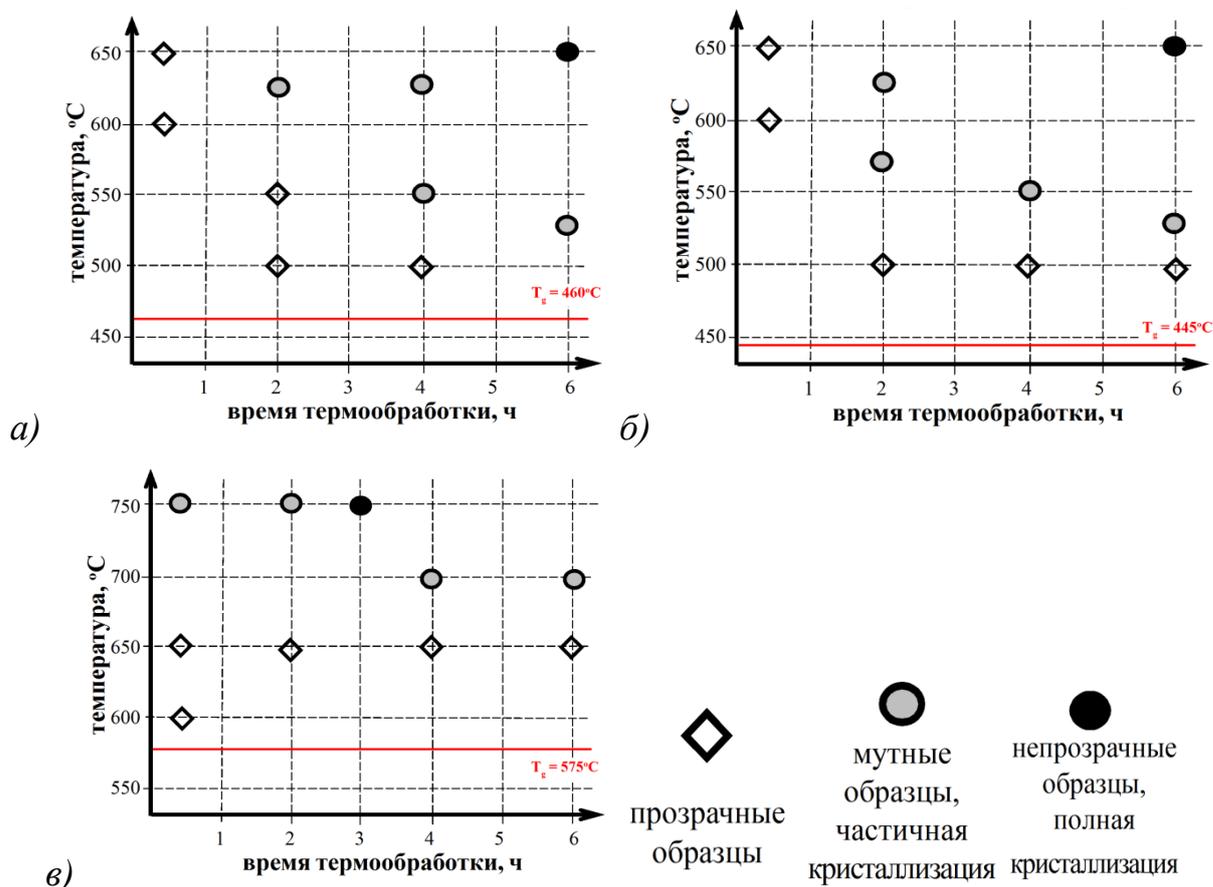


Рис. 1.39. Поведение стекол при термообработках:

- а) $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$
- б) $17\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$
- в) $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{LaCl}_3\text{-}0,5\text{NdCl}_3$

Из трех приведенных выше схем наибольшей областью, в которой возможно получение прозрачного стеклокристаллического материала обладает стекло состава $20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{LaCl}_3\text{-}0,5\text{NdCl}_3$.

Для изучения кристаллических фаз, выделяющихся в стекле после термообработки, был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис.1.40).

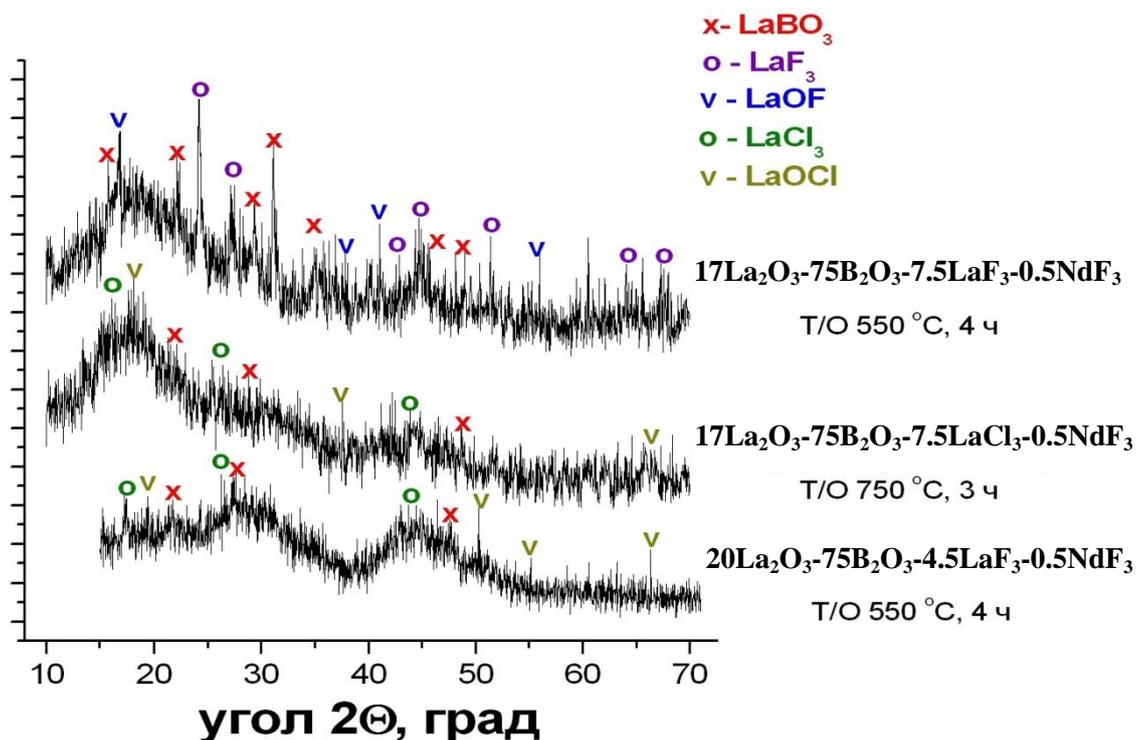


Рис. 1.40. Результаты рентгенофазового анализа термообработанных стекол.

По результатам РФА во всех образцах присутствуют кристаллические фазы ортобората лантана. В хлоридных термообработанных стеклах были обнаружены хлорид лантана и оксихлорид лантана, так же во фторидных стеклах формируется фторид лантана и оксифторид лантана. Но по виду рентгенограмм можно сказать, что образцы закристаллизовались частично и в них присутствует большое количество стеклофазы.

Для определения структурных изменений в стекле при термообработке была осуществлена съёмка спектра комбинационного рассеяния света (рис.1.41).

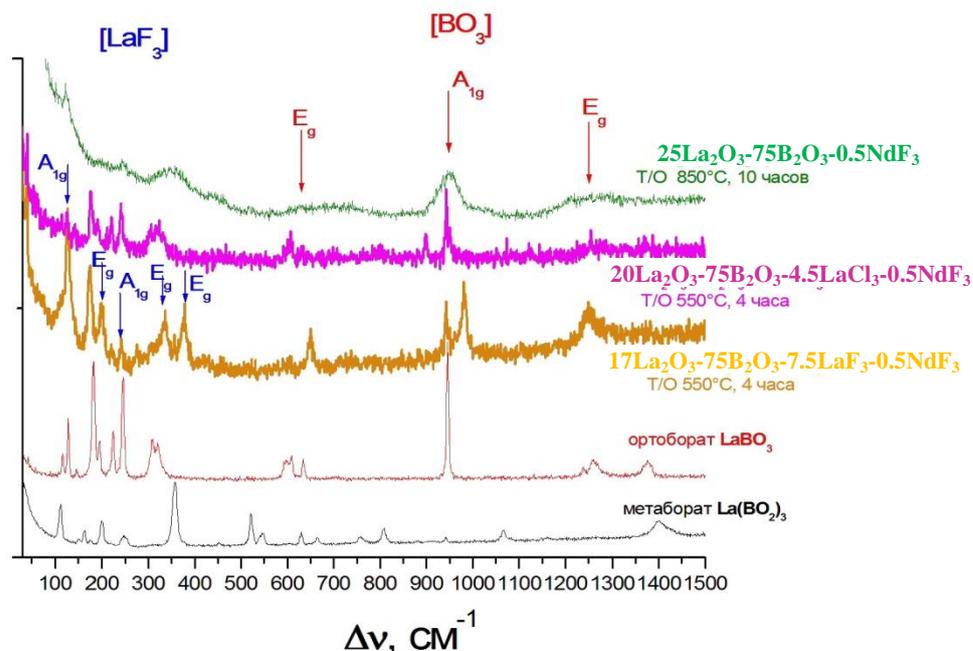


Рис. 1.41. Спектры КРС закристаллизованных стекол.

Как для оксофторидного, так и для оксохлоридного стекла присутствуют явно выраженные линии колебаний изолированного треугольника $[\text{BO}_3]$ (A_{1g} - 943 см^{-1} , E_g - 650 см^{-1} и 1250 см^{-1}). Такие колебания характерны для ортобората лантана. Полосы на $375\text{-}380 \text{ см}^{-1}$ тоже относятся к ортоборату лантана [73, 83]. Как видно из спектров, ортоборат формируется в обоих случаях, что согласуется с данными РФА.

При сравнении полученных спектров со спектром закристаллизованного стекла из метабората лантана видно, что при гораздо меньшей температуре и степени закристаллизованности линии оксогалогенидных стекол более интенсивные и узкие, чем для чистого лантанборатного стекла без фторида. Можно сказать, что галогениды выступают как катализаторы кристаллизации.

На спектре закристаллизованного оксофторидного стекла можно выделить линии колебаний LaF_3 : (A_{1g} - 120 и 231 см^{-1} , E_g - 203 , 301 и 325 см^{-1}) [82]. Это тоже согласуется с данными РФА.

Таблица 1.20 – Изменение свойств стекол до и после термообработки.

Состав	плотность, г/см ³ ± 0,2		n ± 0,02		Средняя микро- твердость, кг/мм ² ±10	
	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.	Исходное стекло	После Т.О.
25La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃	3,76	3,85	1,685	1,690		
20La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ - 4.5LaF ₃ -0,5NdF ₃	4,23	4,85	1,670	1,690	870	995
17La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ - 7LaF ₃ -1NdF ₃	3,78	4,10				
20La ₂ O ₃ -75B ₂ O ₃ - 4.5LaCl ₃ -0,5NdCl ₃	4,17	4,65	1,665	1,720		

Как видно из таблицы 1.20, микротвердость после термообработки значительно возросла. Это свидетельствует о частичной закристаллизованности исследуемых стёкол после термообработки. После термообработки плотность увеличилась, что можно объяснить образованием кристаллических фаз с большей плотностью, чем у чистого лантан–боратного стекла. Плотности кристаллических фаз: LaBO₃ – 5,12, LaF₃ – 5,01 и LaCl₃ – 3,84 г/см³ соответственно. Таким образом, кристаллизация всех этих фаз должно приводить к увеличению плотности материала. После термообработки произошло увеличение показателя преломления. Это также является признаком произошедших в стекле структурных изменений.

На рис.1.42 представлена эволюция спектра люминесценции неодима в стекле по мере термообработки. Отчетливая штарковская структура видна только на мутном образце. На прозрачном стеклокристаллическом образце (термообработка 650 °С, 1 ч) видно искажение спектра в области основного перехода. Это может быть проявлением суперпозиции начавших расходиться штарковских компонент, которые на мутном образце (термообработка 700 °С, 4 ч) образуют структуру из трех максимумов.

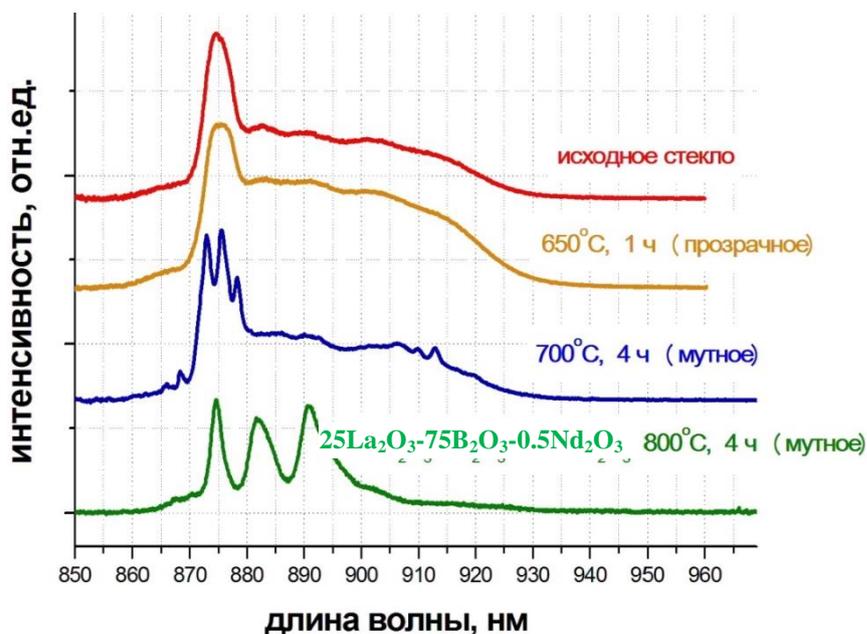


Рис. 1.42. Спектры люминесценции термообработанных стекол $17\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7,5\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$.

На рис.1.42 для сравнения приведен спектр стеклокристаллического материала на основе метабората лантана. Это стекло не содержит галогенидных добавок, в нем основной кристаллической фазой является ортоборат лантана. Видно полное несовпадение вида спектра для стеклокристаллических образцов, полученных в нашей работе и этого образца, что может говорить о том, что неодим в нашем стекле не входит в фазу ортобората лантана (которая наблюдается по данным РФА и КРС), а, видимо, входит в фторидную фазу.

1.3. Свинцово-силикатные оксогалогенидные материалы^{10,11}

Система $\text{PbF}_2\text{--PbO--SiO}_2$ интересна очень широкой областью стеклования, широкие области стеклования есть во всех трех двойных системах. Стекла обладают полезными свойствами – низкой температурой синтеза, высокой плотностью и показателями преломления.

Стеклокристаллические материалы (СКМ) на основе стекол в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO--SiO}_2$, легированные РЗЭ, могут быть перспективны в фотонике и лазерной технике [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 25]. Такие материалы сочетают технологичность оксидных стекол и спектрально-оптические свойства фторидных кристаллов с низкочастотным фононным спектром. Активированные Er^{3+} свинцово-силикатные стекла и прозрачные СКМ широко исследуются в качестве материалов как для ИК-лазеров (длина волны излучения ~ 1500 нм), так и для ап-конверсионных лазеров с излучением в видимой области (~ 550 нм), эффективность ап-конверсии зависит от окружения иона Er^{3+} [7, 8, 11].

По своим свойствам двухвалентный свинец очень сильно отличается от двухвалентных катионов, образуемых элементами II главной группы Периодической системы (MgO , CaO и др.). На диаграмме состояния PbO--SiO_2 (рис.1.43) это выражается в отсутствии явной области расщепления со стороны, обогащенной SiO_2 , а также в номенклатуре и строении химических соединений – силикатов свинца.

¹⁰ Петрова О.Б., Хомяков А.В. Свинцово-фторосиликатные стеклокристаллические материалы, активированные Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} . //Оптика и спектроскопия, 2013, том 114, № 6, с. 962–966.

⁹ Petrova O.B., Khomyakov A.V. Lead fluorosilicate glasses and transparent glass ceramics doped with Nd^{3+} , Er^{3+} or Yb^{3+} . // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2012» St.Petersburg, Russia 25-29 June, 2012, p. 25.

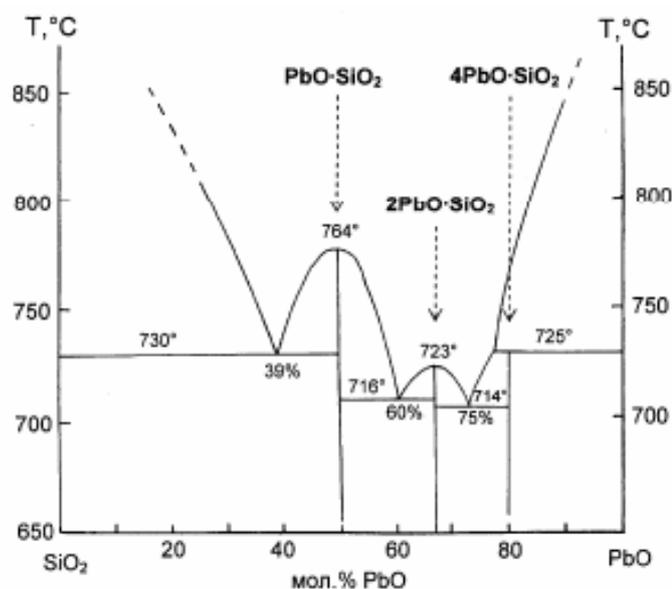


Рис. 1.43. Диаграмма состояния системы PbO—SiO_2 [88]

Пока не удалось установить существования силикатов свинца, содержащих большее количество кремнезёма, чем его содержится в метасиликате ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ или PbSiO_3). Этот силикат устойчив и встречается в природе (минерал аламосит). Его кристаллическая структура изучена весьма полно. В [88] указано на существование соединений $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Кроме того, в системе существует богатое оксидом свинца соединение. Ему приписывают формулу $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (рис 1.43). Кроме указанных соединений, найден природный минерал барисилит $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Метастабильную кристаллическую фазу $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ получали в результате длительной выдержки расплава при 700 - 715°C и последующей закалки. Кристаллы синтетического $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ одноосны, имеют форму пластинок; двупреломление составляет 0,005.

Соединение $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ существует в виде трех модификаций. Силикат $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ является неустойчивым и существует равновесно только в узком температурном интервале вблизи точки плавления. Отмечая противоречивость данных о числе кристаллических фаз в системе и областях их равновесного состояния, объясняют различием условий получения силикатов свинца и методик проведения исследований. Стабильное равновесие с образованием термодинамически равновесных фаз может достигаться длитель-

ным выдерживанием при соответствующих температурах. В табл. 1.21. приведены кристаллические фазы в системе PbO–SiO₂

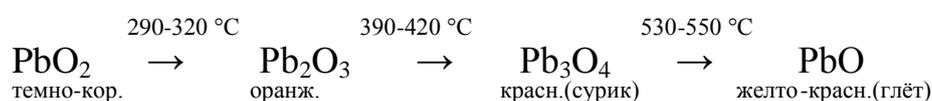
Таблица 1.21– Кристаллические фазы системы PbO–SiO₂

Соединение	Система кристаллов	Габитус	Спайность	n _g	n _p	2V ⁰	Оптический знак
PbO - глёт	Квадратная	Пластинки	Совершенная по призме	2,665	2,535	0	(-)
α-4PbO·SiO ₂		Призмы		2,38	2,31	40	(+)
β-4PbO·SiO ₂				2,34	-	-	-
γ-4PbO·SiO ₂	Оптически сходна с β-модификацией, кроме двупреломления						
2PbO·SiO ₂		Призмы		2,18	2,13	80	?
PbO·SiO ₂				1,95	среднее	60	(-)
3PbO·2SiO ₂ - барисилит		Пластинки		2,04	-	0	(-)

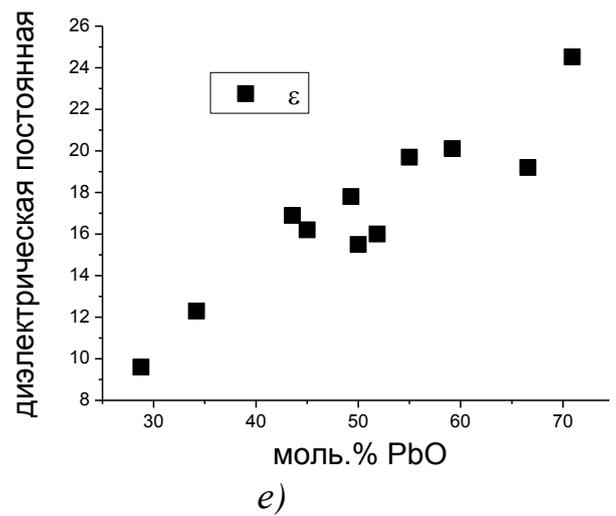
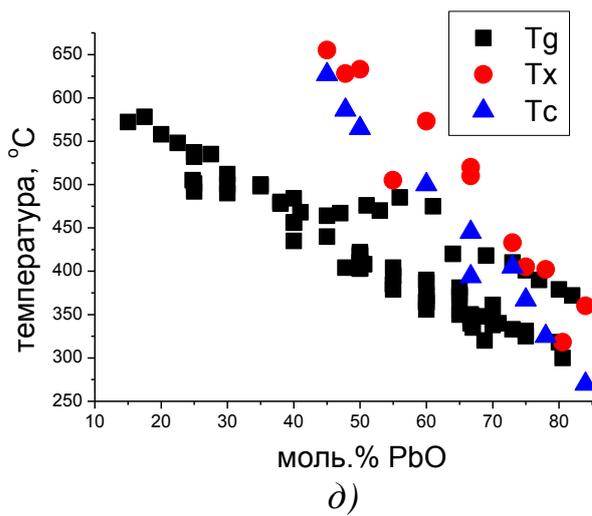
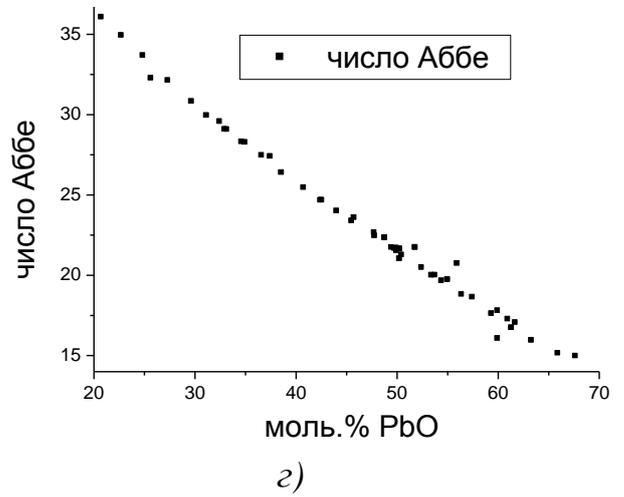
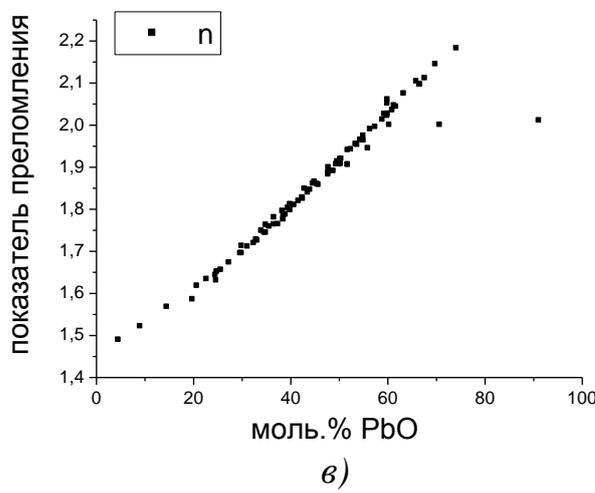
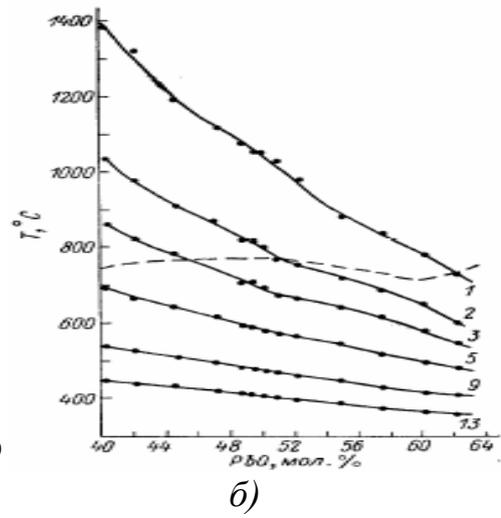
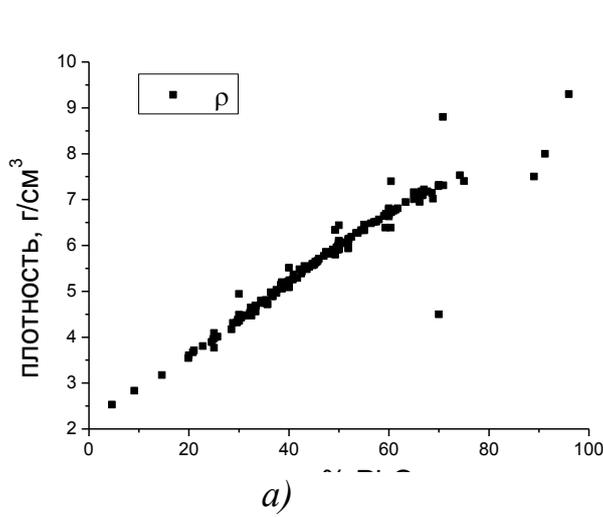
Стёкла для оптики на основе оксидов свинца и кремния известны с 17 века (Англия, варка в горшках без перемешивания). Эти стёкла отличаются очень простым составом и сравнительно несложной технологией. Флинты – это класс стекол с высоким показателем преломления и относительно низким коэффициентом дисперсии.

Промышленные силикатные флинты чаще всего содержат кроме SiO₂ и PbO только щелочные оксиды (от 5 до 15 мол. %). Флинтные стекла на основе кремнезёма и оксида свинца относятся к самым «старым» в практике оптического стекловарения [89, 90].

Стекла образуются при содержании PbO от 0 до ~ 70 мол.% (90 мас.%). Цвет стекол при высоком содержании оксида свинца – желтый. Оксиды свинца чрезвычайно многообразны; их устойчивость изменяется при изменении температуры:



Бинарные свинцово-силикатные стекла хорошо исследованы (рис. 1.44)



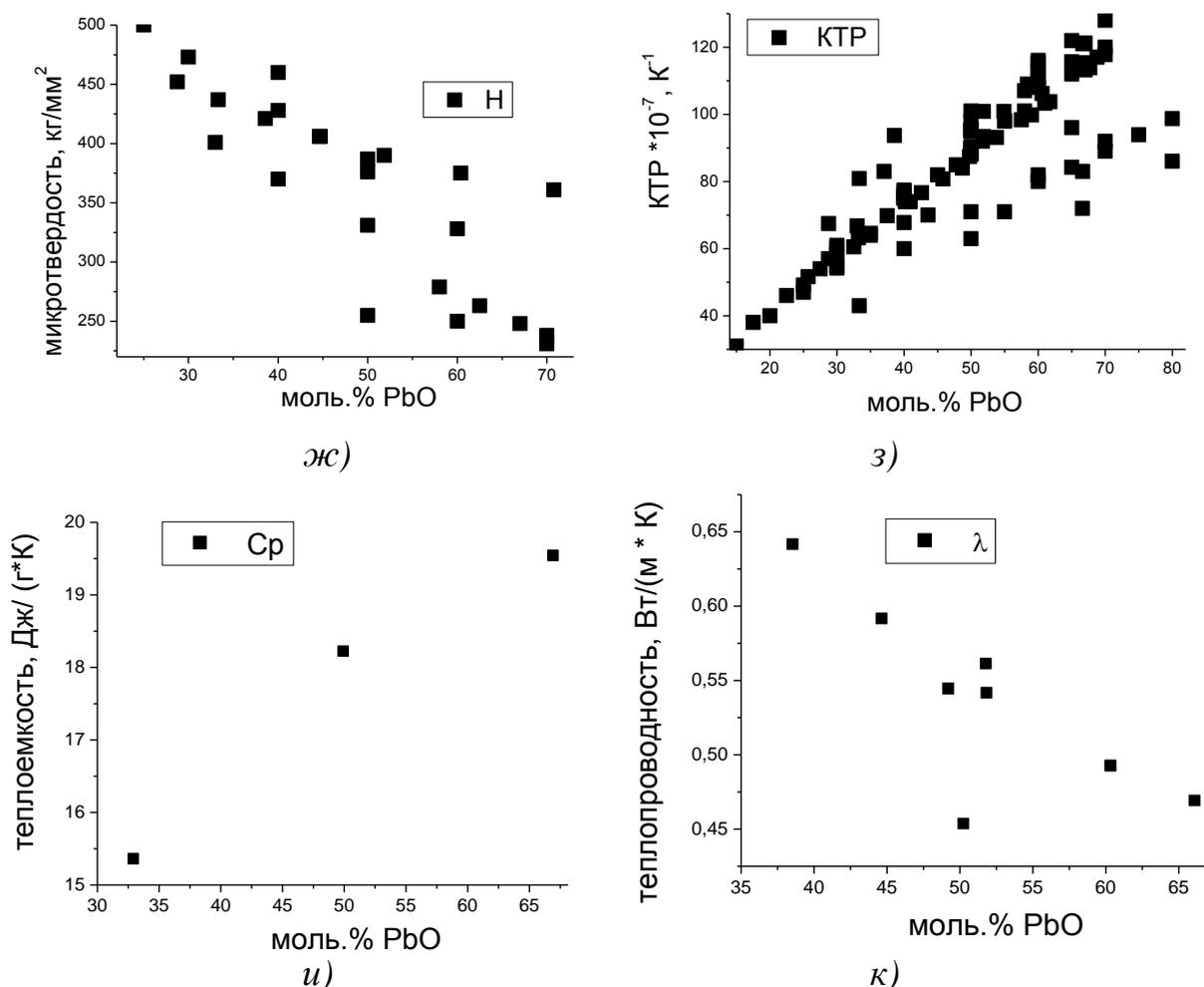


Рис. 1.44. Обобщение известных данных по свойствам стекол в системе PbO – SiO₂ по базе SciGlass 6.7.

- а) плотность, б) изокомы (цифры у кривых – $\lg(\eta, \Pi)$),
 в) показатель преломления, г) коэффициент дисперсии (число Аббе),
 д) характеристические температуры, е) диэлектрическая проницаемость,
 з) микротвердость, ж) КТР, и) теплоемкость, к) теплопроводность.

Плотность очень существенно возрастает с увеличением содержания PbO (рис. 1.44 а). Показатель преломления и дисперсия в зависимости от состава и изменяется в чрезвычайно широких пределах, что придаёт этой группе стекол исключительную роль в оптике. Стекла с высоким содержанием свинца имеют высокий показатель преломления и высокую дисперсию. Стекла с содержанием оксида свинца более 50 моль.% относятся к тяжелым и сверхтяжелым флинтам. Оксид свинца чрезвычайно сильно снижает значения температур, соответствующих одинаковым значениям вязкости, - как в области размягчения, так и в области маловязкого состояний. Видно (рис.

1.44 б), что с ростом содержания PbO кривые одинаковой вязкости сближаются и стекла становятся «короче», т.е. диапазон температур выработки изделий снижается. Стекла имеют высокую диэлектрическую проницаемость (рис.1.44 е), при 50 мол.% PbO $\epsilon_{\infty} = 19$. У них высок коэффициент вторичной электронной эмиссии (≥ 2). Это определяет применение этих стекол в микроканальных усилителях (приборы ночного видения). Удельное сопротивление твердых стекол велико ($\sim 10^{13}$ Ом·см при 20°C). Природа носителей тока до последнего времени считалась не выясненной. Однако изучение чисел переноса показало, что наиболее вероятен примесный характер проводимости протонами, а свинец непосредственно в проводимости не участвует [91].

Характеристические температуры убывают с ростом концентрации оксида свинца. Начиная с 50 моль.% наблюдается большой разброс данных, связанных, по-видимому, с недостатками технологии получения многосвинцовых стекол, например, с недостаточным перемешиванием. Теплопроводность многосвинцовых стекол меньше, чем остальных силикатных стекол, при этом с ростом содержания свинца теплоемкость растет, а теплопроводность падает.

Стекла имеют невысокие модули упругости и микротвердость (рис.1.44 ж), они сравнительно легко разрушаются. С ростом содержания свинца твердость падает, а коэффициент термического расширения растет (рис.1.44 з), что связано с разрыхлением сетки стекла.

Стекла практического назначения (флинты) обладают высокой устойчивостью. Однако уксусная кислота при продолжительном воздействии разрушает эти стекла, поскольку ацетат свинца легко растворим в воде.

Структура стекла, содержащего 50 моль.% PbO близка к структуре застеклованного метасиликата кальция, изученного в [92]. Стекло содержит следующие группировки: изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, цепи $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ и слои $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$.

В отличие от других двухвалентных катионов, свинец при содержании PbO более 40 мол.% не образует связей за счет кулоновского взаимодействия.

Изучение структуры природного силиката аламосита $PbO \cdot SiO_2$ и стекол с высоким содержанием свинца показало, что свинец образует пирамидальные группы PbO_3 и PbO_4 с атомами свинца в вершинах (их соотношение 1:2). Эти группы примыкают через атомы кислорода к метасиликатным тетраэдрам. Таким образом, атомы свинца участвуют в образовании структуры стекла не как модификаторы, а как стеклообразователи, но при этом существует цепочечная структура.

Строения этих групп наследуется от структуры тетрагонального PbO , в котором наблюдается неодинаковость расстояний $Pb-O$, соответствующая возможности выделения групп PbO_4 с атомами свинца в вершинах. Поскольку связи $Pb-O$ слабы (их прочность $\sim 110 - 166$ кДж/моль) эти стекла имеют низкие температуры стеклования [89].

Система $PbF_2 - SiO_2$ изучена значительно меньше. В табл.1.22 приведены практически все материалы по этой системе, охарактеризованные базой данных SciGlass 6.7.

Таблица 1.22 – Получение стекол в системе $PbF_2 - SiO_2$

Ссылка, год	Состав (моль.% PbF_2)	Условия получения	Измерения
[93], 1958	68,8	900-1350°C	КТР $127 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} Плотность 6,41 $T_g = 290$
[94], 1961	36,38		КТР $170 \cdot 10^{-7}$, K^{-1}
[95], 1984	40	Платиновый тигель, 1100 °C, 1 ч.	КТР $87,6 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} $n_D = 1,735$ $T_g = 419^\circ C$ Диапазон прозрачности 0,4-4,8 мкм
[96], 1986	50	700-1100	Характеристические температуры: °C $T_g = 298$ $T_c = 410$
[97], 1990	64,4		Стеклообразование: Стекло
[98], 1998	50 +5 ErF_3	Закрытый платиновый тигель, 1000 °C, 25 мин. Охлаждение между дву-	Характеристические температуры: °C $T_g = 305$ $T_{x1} = 350$

		мя нагретыми до 150 °С латунными пластинами	$T_{x2} = 450$
[8], 1998	50 +5 ErF ₃	Закрытый платиновый тигель, 1000 °С, 25 мин. Охлаждение между двумя нагретыми до 200 °С латунными пластинами	Характеристические температуры: °С $T_g = 310$ $T_{x1} = 355$ $T_{x2} = 450$
[9], 2002	50	Платиновый тигель, 800-1000 °С, 5 мин. Охлаждение между двумя латунными пластинами	Характеристические температуры: °С $T_g = 273$ $T_x = 333$ $T_c = 369$
[10], 2003	50	Платиновый тигель, 800-1100 °С, 5 мин	Стеклообразование. Характеристические температуры: °С $T_g = 273$ $T_x = 333$ $T_c = 369$
[11], 2004	48,54 +2,91 ErF ₃	Закрытый корундовый тигель, 1050°С, 30 мин. Охлаждение между двумя латунными пластинами	Плотность 5,37 $n_C = 1,7689$ $n_D = 1,7768$ $n_F = 1,7964$
[12], 2006	50,51 + 8,42% Al ₂ O ₃ + 0,112 TmF ₃ +1,68 YbF ₃	Закрытый корундовый тигель, 970°С, 15 мин. Охлаждение на стальную подложку	Характеристические температуры: °С $T_g = 370$ $T_x = 436$ $T_c = 462$
[13], 2007	50 +3 EuF ₃	Закрытый корундовый тигель, 105 °С, 45 мин. Охлаждение между двумя латунными пластинами	Характеристические температуры: °С $T_g = 416$ $T_{x1} = 463$ $T_{x2} = 550$ $T_m = 979$

Видно, что последние годы стекла в этой системе синтезируют в основном для дальнейшего получения СКМ, активированных РЗИ, для фотоники. Наибольшей популярностью пользуется состав 50PbF₂–50SiO₂, однако даже для него наблюдается большой разброс данных по свойствам. Так температура стеклования по данным разных авторов может лежать в диапазоне от 273 до 416°С. Разброс может быть вызван разными условиями синтеза стекол. Т.е. требуются дополнительные работы по уточнению свойств стекол в этой системе.

Пирогидролиз PbF_2 приводит к тому, что реальный состав стекол оказывается необходимым рассматривать в тройной системе $PbF_2-PbO-SiO_2$. В табл.1.23 приведены некоторые материалы в этой системе.

Таблица 1.23 – Некоторые составы стекол в системе $PbF_2-PbO-SiO_2$

Ссылка, год	Состав, моль. %			Условия получения	Измерения
	SiO_2	PbO	PbF_2		
[100], 1987	40-50	40-45	10-20	Выливали на графитовую пластину	Показатель преломления, дисперсия, край окна прозрачности
[101], 1988	10-35	35-75	5-40	Плавил в кварцевых тиглях $800-900^{\circ}C$ 10 мин и в трубках из пирекса $400-600^{\circ}C$ 1-2 мин. Выливали на металлическую пластину.	КТР, проводимость, T_g
[102], 1988	27,3-29,1	56-70,4	2,1-15,6	Платиновый тигель с крышкой, $800^{\circ}C$, 10-30 мин. Выливали на пластину из нержавеющей стали. Отжиг ниже температуры T_g , 30 мин.	Плотность; T_g , модуль Юнга, проводимость; диэлектрическая проницаемость
[103], 1994	19,6-49,7	15,1-80	0,1-34,9	Закрытый платиновый тигель, $800^{\circ}C$, 45 мин. Выливали в стальную форму.	Проводимость
[104], 1995	9-47,5	12-63,3	5-73	В закрытых корундовых тиглях, $770-870^{\circ}C$, 30 мин.	Проводимость, энергия активации проводимости
[105], 1998	12,5-47,5	12,5-47,5	5-75	Платиновый тигель, $850-900^{\circ}C$, 1ч. Перемешивание платиновой мешалкой. Выливали в металлическую форму. Отжиг при 15 К ниже температуры T_g 2 ч. и охлаждение до комнатной температуры со скоростью 3 К/мин.	Плотность, проводимость

Ссылка, год	Состав, моль. %			Условия получения	Измерения
	SiO ₂	PbO	PbF ₂		
[106], 2006	38,27-47,37	38,27-47,37	5,26-23,46		КТР
[4], 2008	50	10-30	20-40	Корундовый тигель, 1000°C, 15 мин, отливка в латунную форму. Термообработка для получения СКМ	Поглощение и люминесценция Er

Стекла в этой системе изучали в основном в качестве ионных проводников, а в последнее время и как прекурсоры для получения СКМ. На рис.1.45 показана область стеклования в тройной системе PbF₂-PbO-SiO₂ и отмечены составы стекол.

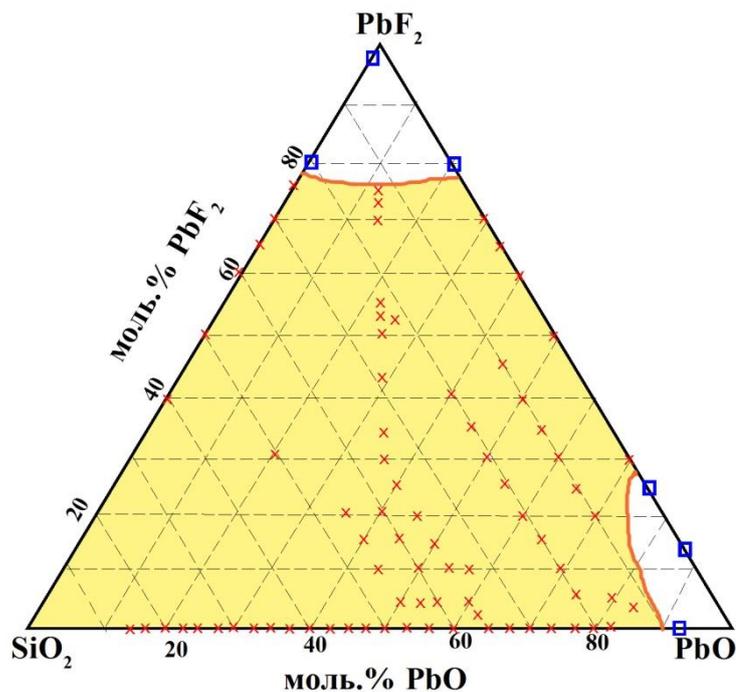


Рис. 1.45. Проекция области стеклования в системе PbF₂ – PbO – SiO₂ на треугольник составов.

X – стекла по данным SciGlass 6.7

□ – нестеклюющиеся составы

Таким образом, система PbF₂-PbO-SiO₂ характеризуется очень большой областью стеклования, позволяющей менять состав и свойства стекол в широких пределах.

На рис.1.46 в виде объемных диаграмм показаны основные свойства стекол в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO--SiO}_2$.

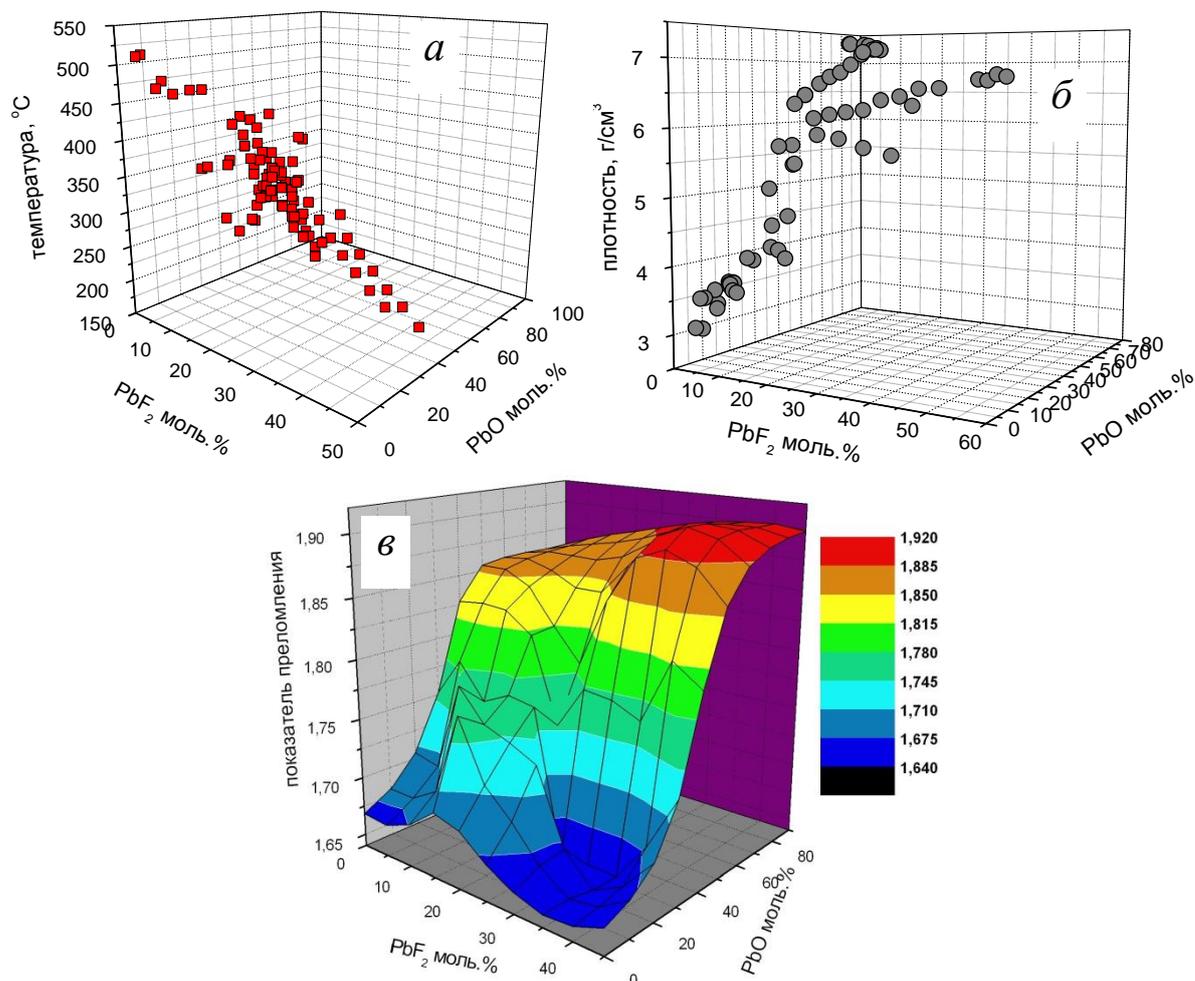


Рис. 1.46. Свойства стекол в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO--SiO}_2$:
а) температура стеклования, б) плотность, в) показатель преломления.

Из диаграмм видно, что увеличение концентрации как оксида, так и фторида свинца уменьшает температуру стеклования, увеличивает плотность и показатель преломления, причем на значения показателя преломления оксид оказывает большое влияние, чем фторид.

В нашей работе были синтезированы и изучены стекла пяти базовых составов (два оксидных бинарных с содержанием PbO 50 и 67 мол.% и три оксофторидных – два бинарных с содержанием PbF_2 50 и 67 мол.% и одно тройное с содержанием PbO и PbF_2 по 33 мол.%), каждый из которых был активирован неодимом, эрбием или иттербием в концентрации 1 мол.%.

Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: PbO (ос.ч. 5-3), PbF₂ (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), SiO₂ (ос.ч. 7-5, ТУ 6-09-4574-85 для волоконной оптики), NdF₃ (ос.ч., ТУ 48-4-378-76), YbF₃ (ос.ч. ТУ 48-0531-348-88), ErF₃ (ос.ч., МРТУ-6-09-3335-66).

Оксидные стекла синтезировали при 1000°С, 30 минут, оксофторидные – при 1000°С, 20-25 минут в закрытых тиглях с применением фторирующей атмосферы. Стекла с большим содержанием фторида свинца при застывании оказываются сильно напряжены и склонны к растрескиванию. Чтобы избежать этого нами применялись нагретые дюралевые и стальные формы.

В процессе синтеза стекол может происходить улетучивание компонентов, для контроля этого процесса были проведены взвешивания тигля с шихтой до синтеза и продуктов после синтеза (табл.1.24).

Таблица 1.24 – Улетучивание компонентов стекла при синтезе.

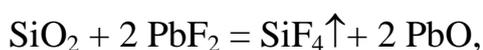
Состав шихты	% потерь из шихты, ±0.1
Оксидные системы	
50 PbO – 50 SiO ₂ – YbF ₃	0,4
50 PbO – 50 SiO ₂ – 1ErF ₃	0,3
67 PbO – 33 SiO ₂ – 1ErF ₃	0,2
67 PbO – 33 SiO ₂ – YbF ₃	0,2
Оксофторидные системы	
50 PbF ₂ – 50 SiO ₂ – YbF ₃	6,0
50 PbF ₂ – 50 SiO ₂ – 1ErF ₃	5,7
50 PbF ₂ – 50 SiO ₂ – 1NdF ₃	5,1
67 PbF ₂ – 33 SiO ₂ – 1YbF ₃	5,4
67 PbF ₂ – 33 SiO ₂ – 1 ErF ₃	4,6
67 PbF ₂ – 33 SiO ₂ – 1NdF ₃	4,2
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂ – 1YbF ₃	1,6
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂ – ErF ₃	1,5
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂ – NdF ₃	1,5

В оксидных системах в открытом тигле при времени синтеза 30 минут потери массы составляют менее 0,5%. В оксофторидных системах при синтезе в закрытом тигле 20-25 минут полные потери массы составляют око-

до 5 масс.%. При этом в стеклах в системе 33 PbF₂ -33 PbO – 33 SiO₂ потери значительно меньше – 1,5 масс.%.

Элементный анализ (табл. 1.25) стекол показал, что оксидные составы практически не улетучиваются и не диспропорционируют, что согласуется с минимальными потерями массы при синтезе (таб.1.24 – менее 0,5%). Алюминий входит в состав стекла в незначительном количестве (менее 1 мол.%).

Состав 50 PbF₂ - 50 SiO₂ значительно улетучивается, что согласуется наибольшими из всех изученных составов потерями массы при синтезе, но при этом соотношение ^{Si}/_{Pb} меняется очень слабо. Уменьшение относительного содержания свинца может быть связано с улетучиванием фторида. Таким образом, предложенный в [4] механизм улетучивания:



не является основным. Происходит улетучивание как тетрафторида кремния, так и фторида свинца. В процессе синтеза улетучивается до 30 % фтора.

Состав 33 PbF₂ – 33 PbO – 33 SiO₂ улетучивается значительно меньше, чем другие изученные оксофторидные составы, что согласуется с потерями массы при синтезе (таб.12 – ~ 1,5%), соотношение ^{Si}/_{Pb} практически не меняется. Происходит улетучивание как тетрафторида кремния, так и фторида свинца, примерно эквимолярно. В процессе синтеза улетучивается до 5 % фтора.

Таблица 1.25 – Результаты элементного анализа стекол

Состав шихты	Улетучивание F, отн. % ±1	Улетучивание Pb, отн. %±2	Вхождение Al, мол. % ±1
Оксидные системы			
50 PbO - 50 SiO ₂ – YbF₃	-	0	<0.5
67 PbO – 33 SiO ₂ – 1ErF₃	-	3	1
Оксофторидные системы			
50 PbF ₂ - 50 SiO ₂ – 1NdF₃	29	2	8
67 PbF ₂ - 33 SiO ₂ – 1YbF₃	13	0	14
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂ – 1YbF₃	5	0	10

Таким образом, и по данным изменения массы, и по данным РСМА из всех изученных составов, наиболее склонен к улетучиванию состав 50PbF₂-50SiO₂ (рис.1.47).

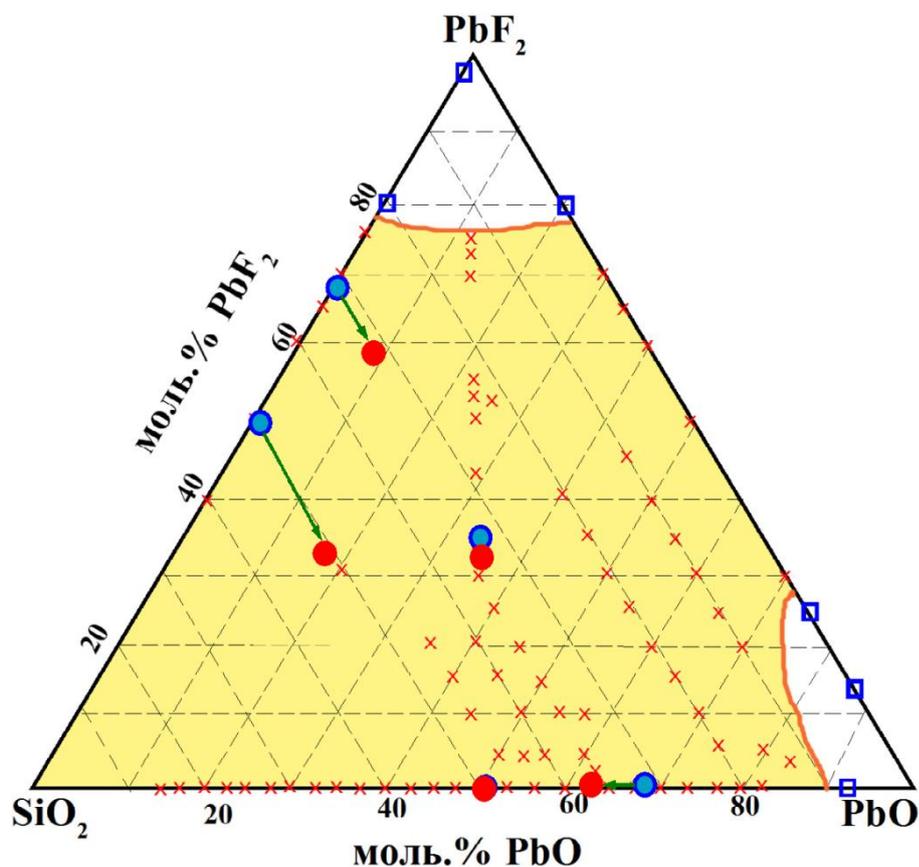


Рис. 1.47. Область стеклования в системе PbF₂ - PbO - SiO₂
 ● - состав шихты, ● - состав по анализу,
 → - изменение состава в процессе синтеза.

Основные свойства стекол представлены в табл. 1.26.

Таблица 1.26 – Основные свойства стекол в системе PbF₂ - PbO - SiO₂

Состав шихты, мол.%			Характеристические температуры, °C ± 5		Свойства		
PbO	SiO ₂	Галогенидный агент	T _g	T _x	ρ ±0,05 г/см ³	n ±0,02	H, ±10 кг/мм ²
50	50	-	401	565	5,91	1,91	460
67	33	-	350	394,445	7,13	2,15	325
-	50	50 PbF ₂	396		5,15	1,77	480
-	33	67 PbF ₂	341		6,34	2,05	430
33	33	33 PbF ₂	322		6,26	2,10	460

Увеличение содержания свинца и фтора в стекле в среднем приводит к уменьшению характеристических температур. Сравнение полученных данных с литературными показывает, что для оксидных составов и стекла $33 \text{ PbF}_2 - 33 \text{ PbO} - 33 \text{ SiO}_2$ они близки, а для составов с большой концентрацией фторида свинца полученная температура стеклования завышена. Это может быть связано с диспропорционированием расплава при синтезе и получением нами стекол с более низким содержанием фтора. Полученные значения плотности близки с данными SciGlass 6.7, кроме состава $50\text{PbF}_2-50\text{SiO}_2$. Для этого состава нами получено заниженное значение плотности, по-видимому, это связано с тем, что этот состав наиболее диспропорционировал при синтезе и, в результате, было исследовано стекло с меньшим содержанием свинца, и соответственно, меньшей плотностью. С ростом содержания фторида свинца, показатель преломления стекла уменьшается. Наиболее мягким является стекло $67\text{PbO}-33\text{SiO}_2$, а наиболее твердым – $50\text{PbF}_2-50\text{SiO}_2$, т.е. стекло, которое в результате диспропорционирования расплава содержит меньше всего свинца.

Для расчетов сечений переходов в спектрально-люминесцентной части работы нужны значения абсолютных концентраций активаторов, который можно рассчитать, зная плотность и состав стекол (табл. 1.27).

Таблица 1.27 – Расчет абсолютной концентрации РЗИ

Состав		Плотность, г/см ³	Молярная масса стекла, г/моль	Концентрация РЗИ, $\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$
50 PbO 50 SiO ₂	NdF₃	5,91±0,05	14355	2,47
	ErF₃		14384	2,47
	YbF₃		14390	2,47
67 PbO 33 SiO ₂	ErF₃	7,13±0,05	17158	2,50
	YbF₃		17164	2,50
	NdF₃		17135	2,50
50 PbF ₂ 50 SiO ₂	ErF₃	5,15±0,05	15484	2,00
	NdF₃		15461	2,00
	YbF₃		15490	2,00
67 PbF ₂ 33 SiO ₂	YbF₃	6,34±0,05	18638	2,05
	ErF₃		18632	2,05
	NdF₃		18609	2,05

Состав		Плотность, г/см ³	Молярная масса стекла, г/моль	Концентрация РЗИ, $\cdot 10^{20}$ см ⁻³
33 PbF ₂	YbF₃	6,26±0,05	17667	2,13
33 PbO	ErF₃		17661	2,13
33 SiO ₂	NdF₃		17638	2,13

На рис. 1.48 показаны все характерные для активированных стекол переходы с невозбужденного уровня на соответствующие возбужденные уровни РЗИ.

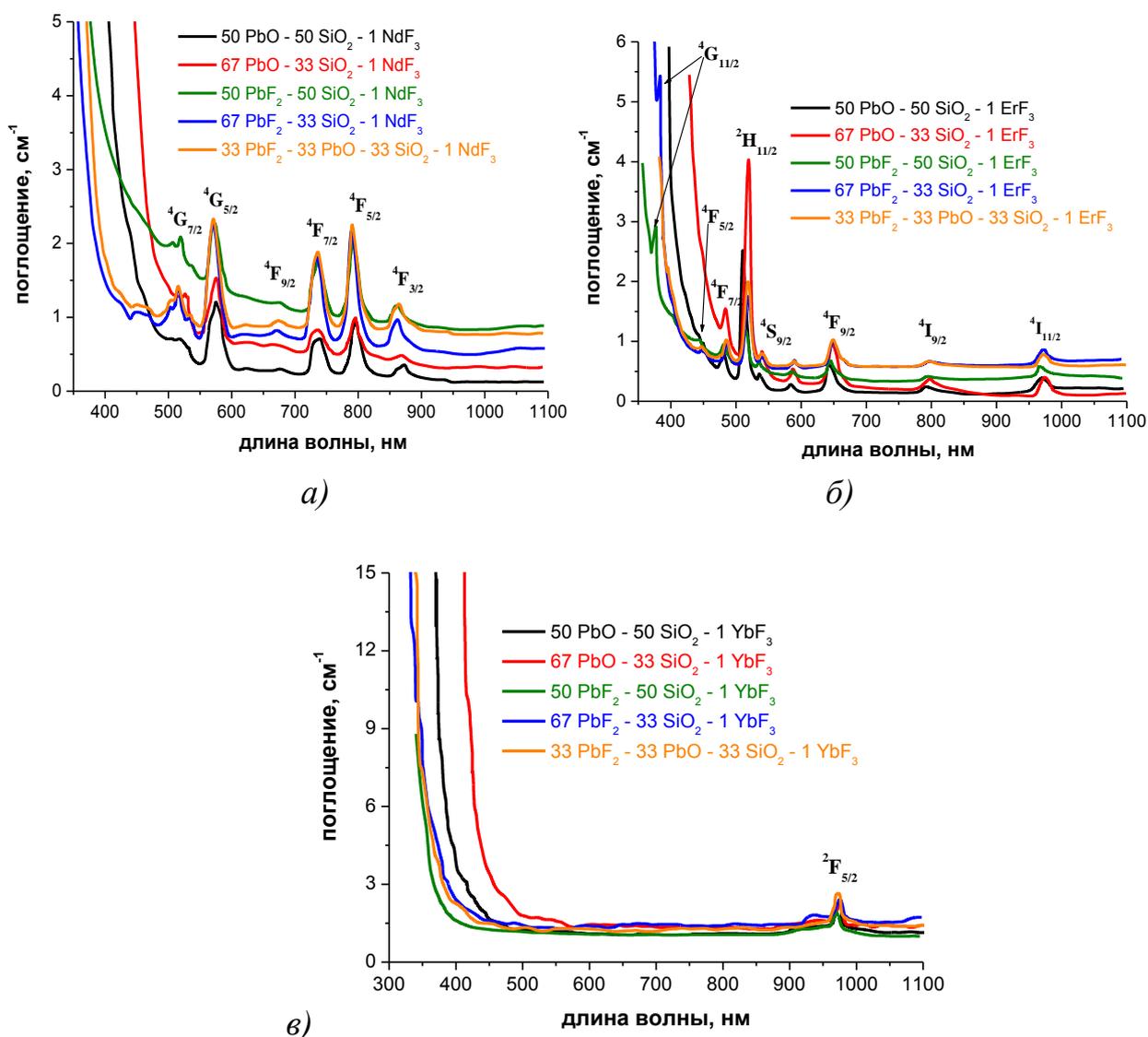


Рис. 1.48. Спектры поглощения стекол, активированных а) Nd^{3+} , б) Er^{3+} , в) Yb^{3+}

На спектрах хорошо видно влияние концентрации фторида и оксида свинца на коротковолновый край пропускания. Фторид сдвигает край в ко-

ротковолновую область, оксид – в длинноволновую. Наблюдаемая разница в крае пропускания стекол на основе PbO и PbF₂ может быть объяснена оптическими свойствами основного компонента стекол. PbO окрашен в желтый цвет с E_g = 2,8 эВ (край пропускания 450 нм), в то время как PbF₂ бесцветный, полностью прозрачный в видимом диапазоне длин волн с E_g = 5 эВ (край пропускания 250 нм). Стекла с большим содержанием оксида свинца имеют желтоватый цвет. Значения коротковолнового края пропускания показаны в таб.1.28.

Таблица.1.28 – Коротковолновый край пропускания стекол ширина энергетической щели

Состав	Коротковолновый край пропускания стекол, нм ±10	Энергетическая щель, эВ ±0,05
50 PbO – 50 SiO ₂	370	3,35
67 PbO – 67 SiO ₂	420	2,95
50 PbF ₂ – 50 SiO ₂	340	3,65
67 PbF ₂ – 33 SiO ₂	335	3,70
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂	350	3,54

Во всех случаях поглощение стекол в ближней ИК-области менее 1 см⁻¹, что с учетом больших показателей преломления и, соответственно, больших френелевских потерь на отражение, свидетельствует о хорошей прозрачности полученных стекол. Разница в поглощении в этом диапазоне связана с качеством конкретного образца стекла.

Поглощение и люминесценция Nd

На рис.1.49 представлены спектры поглощения Nd на переходах с основного уровня ⁴I_{9/2} на возбужденные ⁴F_{5/2} и ⁴F_{3/2}.

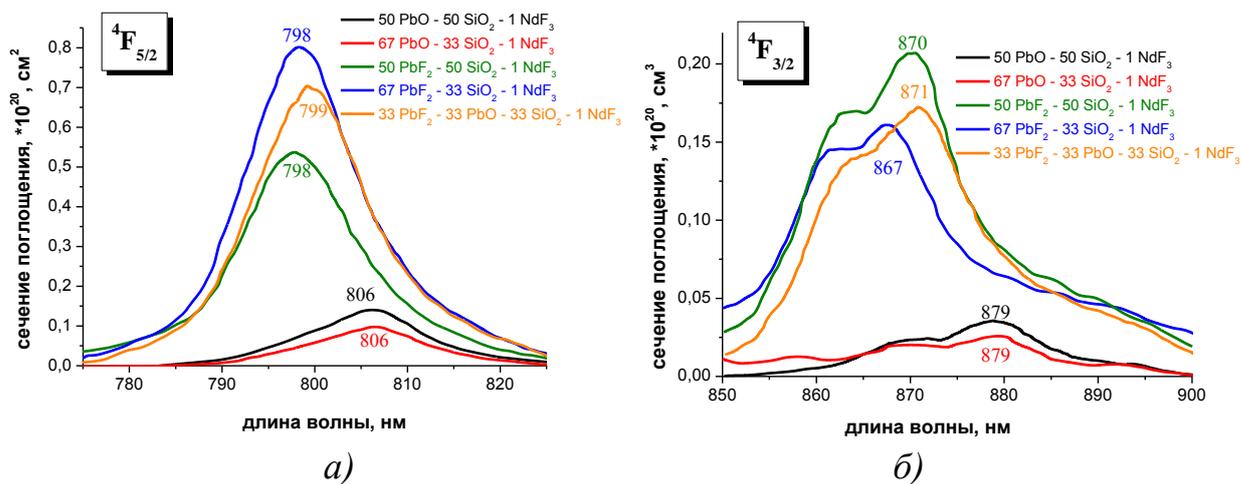


Рис. 1.49. Спектры поглощения стекол легированных Nd^{3+}
 а) ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$, б) ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$.

Спектры поглощения представляют собой широкие полосы. Добавление фторида свинца смещает максимумы полос в коротковолновую область, при этом сечения переходов увеличиваются.

На рис.1.50 представлены спектры люминесценции Nd^{3+} на переходах с возбужденного уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ на ${}^4\text{I}_{9/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2}$.

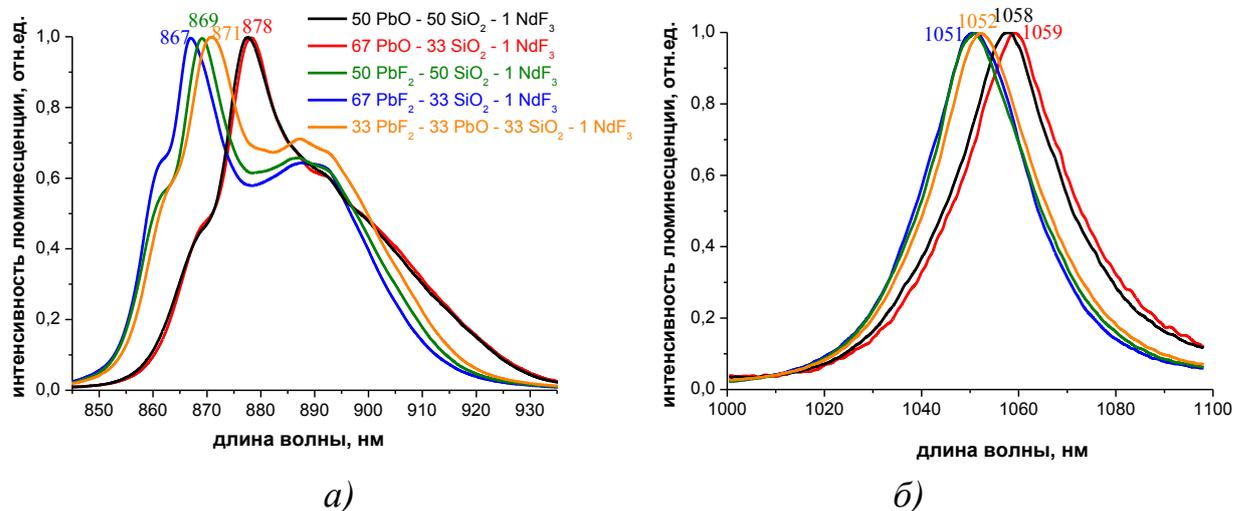


Рис. 1.50. Спектры люминесценции стекол, легированных Nd^{3+}
 а) ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, б) ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$.

Спектр люминесценции на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ представляет собой широкую сильно неоднородно уширенную полосу, состоящую из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (рис. 1.46 а) ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением. Хорошо видно линию основного «0–0» межштарковского перехода. Длинноволновая ком-

понента интенсивнее в стеклах, содержащих фторид свинца, за счет этого общая ширина полосы люминесценции в них больше. С увеличением содержания фторида свинца максимумы спектров на обоих переходах смещаются в коротковолновую область. При этом значения длины волны основного перехода для процессов ${}^4F_{3/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$ хорошо согласуются между собой (табл. 1.29).

Таблица 1.29 – Значения максимумы спектров поглощения и люминесценции Nd^{3+} на переходе ${}^4F_{3/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$

Состав шихты	Максимум спектра, нм ± 1	
	поглощения ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	люминесценции ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$
50 PbO – 50 SiO ₂	879	878
67 PbO – 67 SiO ₂	879	878
50 PbF ₂ – 50 SiO ₂	870	869
67 PbF ₂ - 33 SiO ₂	867	867
33 PbF ₂ – 33 PbO – 33 SiO ₂	871	871

Поглощение Er

На рис.1.51 представлены спектры поглощения Er на переходах с основного уровня ${}^4I_{15/2}$ на возбужденные ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4I_{3/2}$. Эти уровни интересны тем, что на первый из них происходит накачка для получения люминесценции в видимой области, а на второй – для получения люминесценции в ИК-области или ап-конверсионной люминесценции.

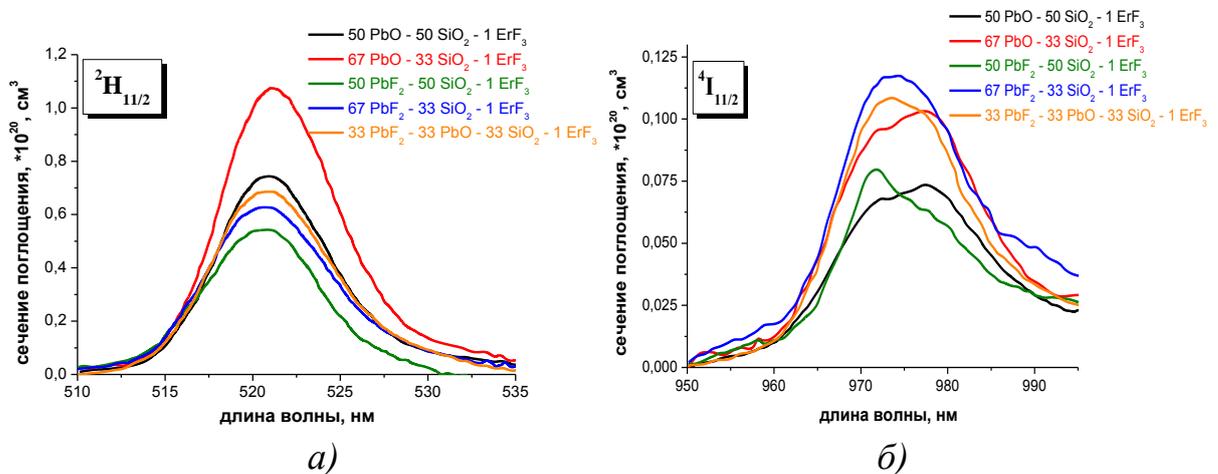


Рис. 1.51. Спектры поглощения стекол легированных Er^{3+}
 а) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, б) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Сечения поглощения на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ по форме мало отличаются в стеклах разного состава, и представляют собой почти симметричную полосу, близкую к гауссиане. В оксидных стеклах интенсивность несколько выше. Сечения поглощения на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{3/2}$ имеют меньшую интенсивность и более сложную форму неоднородно уширенного пика. В оксидных стеклах более интенсивна длинноволновая компонента (максимум 978 нм), а в оксофторидных – коротковолновая (максимум 971 нм).

Поглощение и люминесценция Yb

На рис.1.52 представлены спектры поглощения Yb на переходе с основного уровня $^2F_{7/2}$ на возбужденный $^2F_{5/2}$.

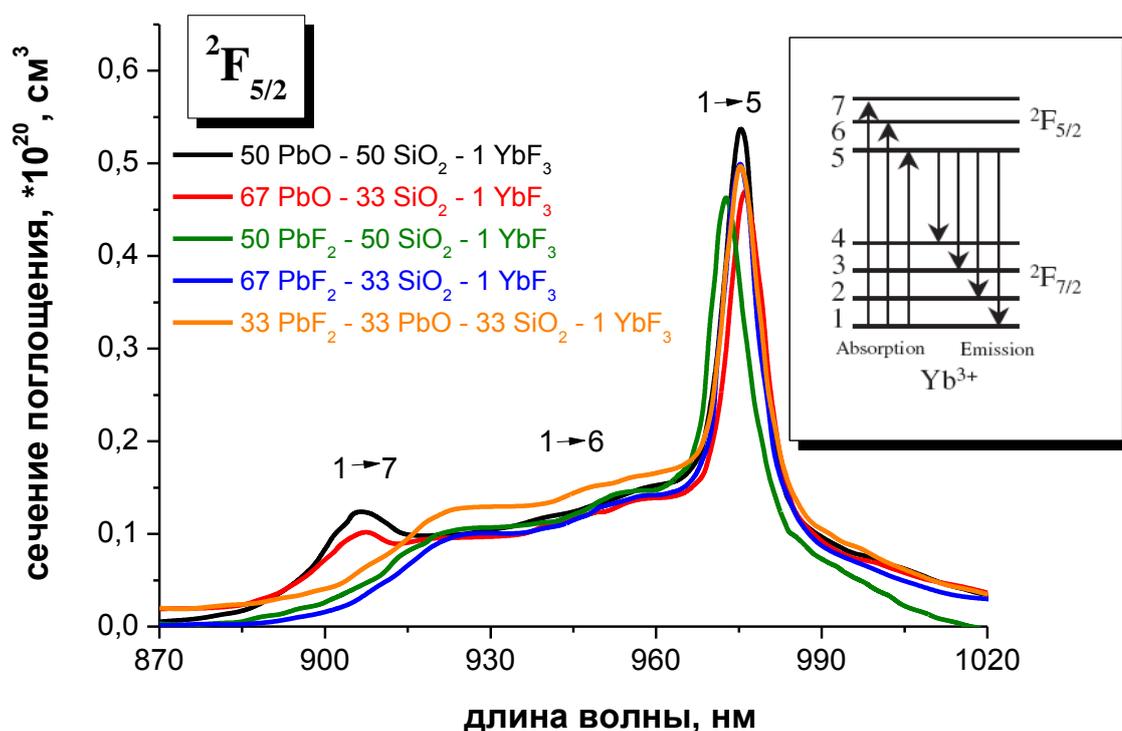


Рис. 1.52. Спектры поглощения стекол легированных Yb³⁺

Спектр имеет характерный для стекол вид – ярко выражена линия основного перехода между нижними компонентами штарковских подуровней основного $^2F_{7/2}$ и возбужденного $^2F_{5/2}$ состояния (на рис. 1.52 обозначена 1→5) на 976 нм и широкая полоса поглощения на 870-970 нм. Полуширина линии основного перехода составляет 8 нм. Величина сечений поглощения во всех стеклах близка.

На спектрах оксидных стекол явно виден локальный максимум в районе 905 нм, связанный, по-видимому, с переходом с нижнего штарковского подуровня основного состояния $^2F_{7/2}$ на верхний подуровень возбужденного $^2F_{5/2}$ состояния (на рис.1.52 обозначен $1 \rightarrow 7$). Подобный вид спектра для оксидных свинцово-силикатных стекол описан в [126]. В оксофторидных стеклах этот переход менее вероятен.

На рис. 1.53 представлены спектры люминесценции Yb в стеклах.

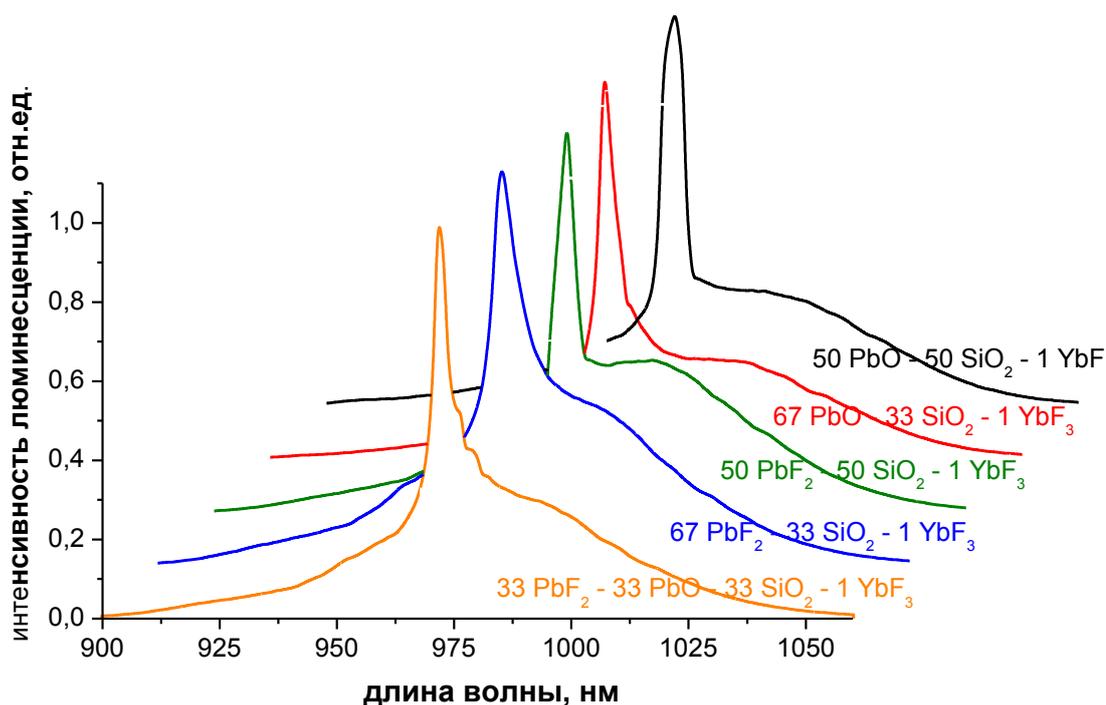


Рис. 1.53. Спектры люминесценции стекол легированных Yb³⁺

Контур линий представляет собой сильно неоднородно уширенную полосу. Спектр люминесценции достаточно далеко заходит в длинноволновую область (до 1,05 мкм). Это свидетельствует о наличии оптических центров с большим расщеплением основного состояния $^2F_{7/2}$.

Ярко выражена линия основного перехода между нижними компонентами штарковских подуровней основного $^2F_{7/2}$ и возбужденного $^2F_{5/2}$ состояния, лежащая для всех составов в районе 974 нм и широкая полоса на 980-1050 нм. В общем, спектр имеет характерный для стекол вид.

Температуры термообработок подбирали таким образом, чтобы они лежали выше температуры стеклования (табл. 1.30).

Таблица 1.30– Условия термообработок стекол

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	Термообработка	Внешний вид
50 PbO - 50 SiO ₂	340	450, 1 час	Без изменений
		450, 2 часа	Без изменений
67 PbO - 33 SiO ₂	350	350, 1 час	Без изменений
		400, 1 час	Без изменений
		350, 3 часа	Полностью непрозрачный
50 PbF ₂ - 50 SiO ₂	396	400, 1 час	Без изменений
		450, 1 час	Помутнение
		450, 0,5 часа	Слабое помутнение
67 PbF ₂ - 33 SiO ₂	341	350, 1 час	Без изменений
		400, 1 час	Слабое помутнение
		450, 0,5 часа	Слабое помутнение
		450, 1 час	Помутнение
33 PbF ₂ - 33 PbO - 33 SiO ₂	322	350, 1 час	Без изменений
		400, 1 час	Без изменений

Видно, что стекла выдерживают большие перегревы выше температуры стеклования без видимых признаков кристаллизации.

По данным РФА в 50PbO-50SiO₂-1NdF₃ (Т.О. 450°С 1ч) не обнаружено присутствие кристаллических включений.

Для состава 67PbO-33SiO₂-1NdF₃ (350°С, 3ч.) наблюдается большое число дифракционных линий, что говорит о возможности кристаллизации нескольких фаз:

- Pb₃Si₂O₇, карточка 22-671 (рис.1.54 а)
- сложная фаза того же валового состава Pb₃₆(Si₂O₇)₆(Si₄O₁₃)₃O₃ карточка 44-271 (рис.1.54 б), моноклинная $a=17,215\text{Å}$, $b=9,940\text{Å}$, $c=28,498\text{Å}$ $\beta=90,111^\circ$
- сложная фаза валового состава Pb₃Si_{2,18}O_{7,36} – Pb₃₃(Si₂O₇)₆(Si₄O₁₃)₃ карточка 44-273, моноклинная $a=17,130\text{Å}$, $b=9,909\text{Å}$, $c=28,525\text{Å}$, $\beta=90,37^\circ$.

При этом две последние фазы сложного состава получены именно при кристаллизации стёкол [107]. Как видно из рис. 1.54, рентгенограммы всех

трех соединений могут быть использованы для трактовки рентгенограммы. Возможно также образование всех тех фаз.

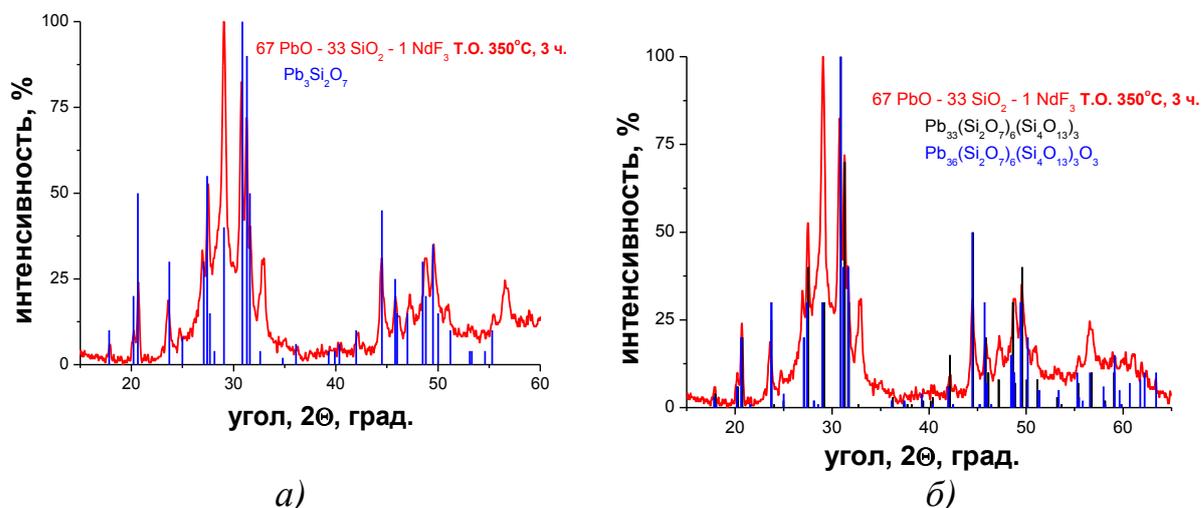


Рис. 1.54. Сравнение рентгенограммы образца $67\text{PbO}-33\text{SiO}_2-1\text{NdF}_3$ (Т.О. 350°C 3ч) со штрих-рентгенограммами силикатов свинца

На рентгенограмме $67\text{PbO}-33\text{SiO}_2-1\text{YbF}_3$ (Т.О. 400°C , 1ч) преобладает гало рентгеноаморфной фазы (рис. 1.55). Форма этого гало коррелирует с наиболее интенсивными рефлексамии силикатов свинца, в частности Pb_4SiO_6 , карточка 3-554.

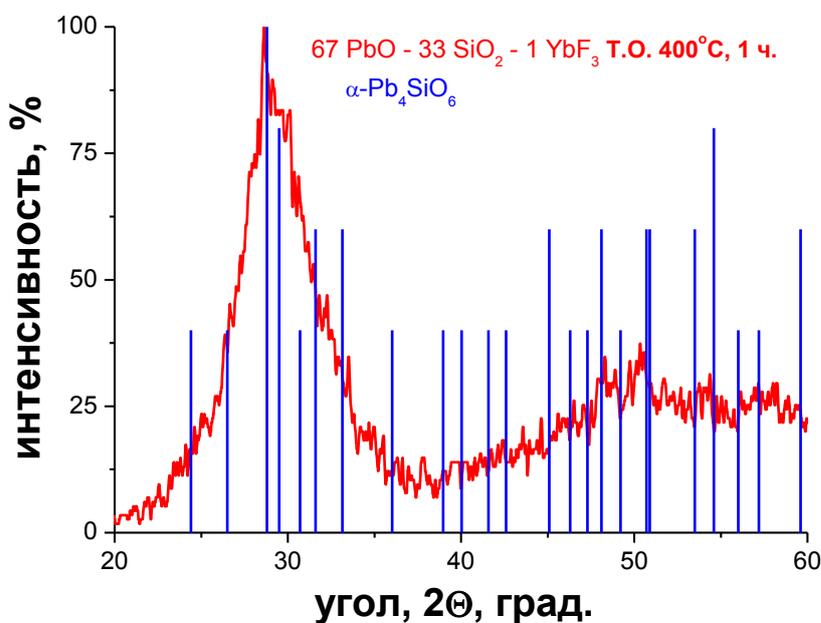


Рис. 1.55. Сравнение рентгенограммы $67\text{PbO}-33\text{SiO}_2-1\text{YbF}_3$ (Т.О. 400°C , 1 ч.) с штрих-рентгенограммой Pb_4SiO_6

Сравнение рентгенограммы 50PbF₂-50SiO₂-1ErF₃ (Т.О. 400°C 1ч) с рентгенограммой β-PbF₂ (кубический *Fm3m*, карточка 06-0251) (рис.1.56) показывает систематический сдвиг рефлексов, что указывает на образование содержащих эрбий твёрдых растворов на основе β-PbF₂. Уточнённый параметр их кубической ячейки $a=5,854 \text{ \AA}$ существенно отличается от параметра ячейки β-PbF₂, равного $a=5,943 \text{ \AA}$. Уменьшение параметра ячейки связано с тем, что ионный радиус Er³⁺ (1,14 Å для к.ч. 8, фторидное окружение) меньше, чем Pb²⁺ (1,45 Å для тех же условий) [65].

В работе [4] показано, что такой параметр соответствует большой концентрации Er (~ 19 моль.%) в твердом растворе на основе β-PbF₂.

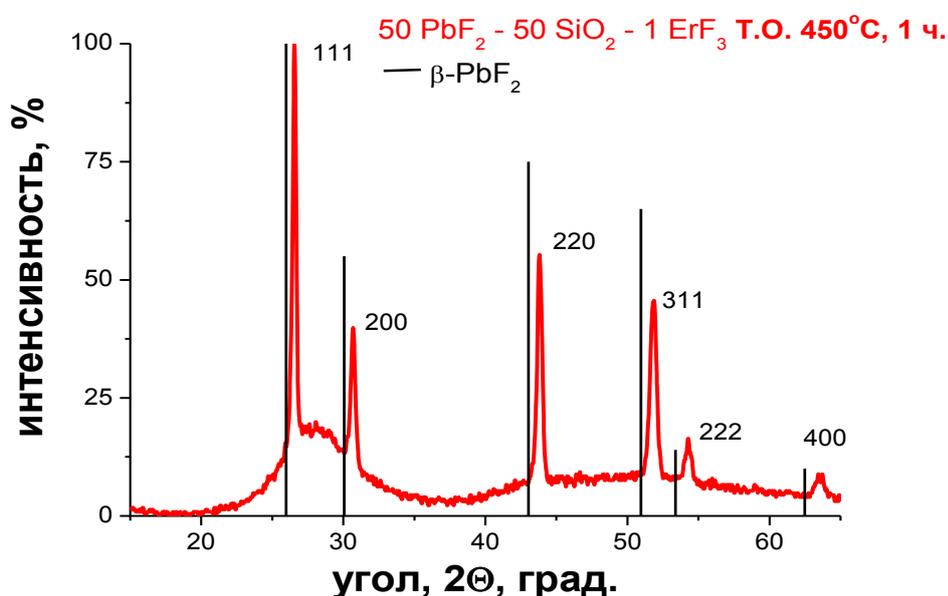


Рис. 1.56. Сравнение рентгенограммы 50PbF₂-50SiO₂-1ErF₃ (Т.О. 450 °С, 1 ч.) с штрих-рентгенограммой β-PbF₂

Пики рентгенограммы уширены, что связано с малыми размерами кристаллитов. Оценочное значение размера, вычисленное по формуле Шеррера, 25 нм.

Фазовый состав 50PbF₂-50SiO₂-1NdF₃ (Т.О. 400°C 1ч.) более сложен, поскольку помимо рефлексов β-PbF₂ на рентгенограмме есть дополнительные отражения, соответствующие α-PbF₂ (орторомбический *Pctn*, карточка 06-0288) (рис.1.57).

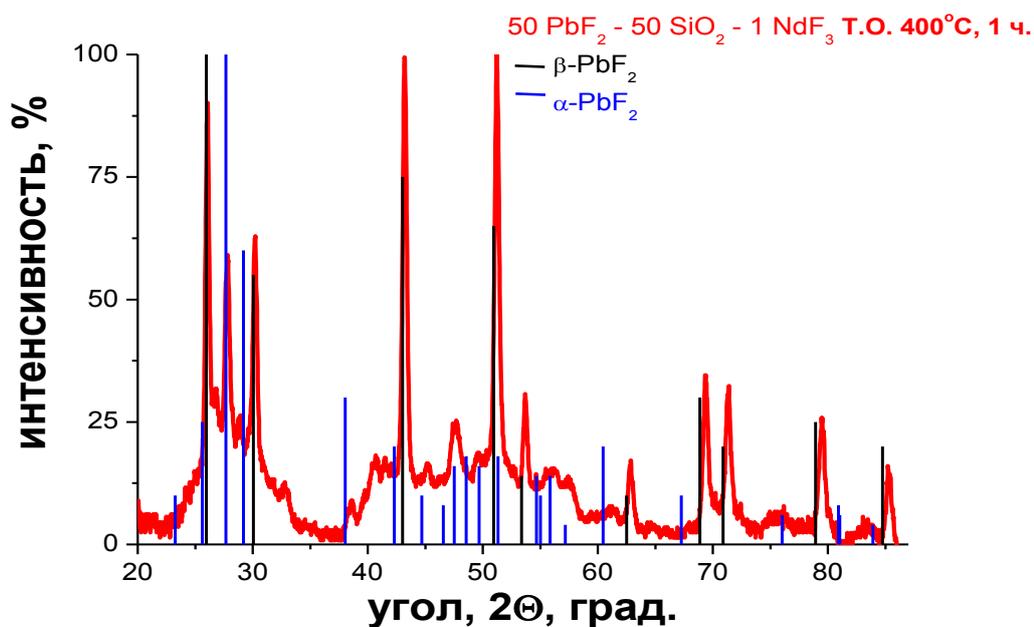


Рис. 1.57. Сравнение рентгенограммы 50PbF₂-50SiO₂-1NdF₃ (Т.О. 400 °С, 1 ч.) со штрих-рентгенограммами β-PbF₂ и α-PbF₂

На рис.1.57 наблюдается такой же сдвиг пиков, как и на предыдущем рисунке, уточненный параметр кубической ячейки $a=5,913 \text{ \AA}$. Уменьшение параметра ячейки связано с тем, что ионный радиус Nd³⁺ (1,26 Å) меньше, чем Pb²⁺ (1,45 Å), однако больше, чем у Er³⁺, поэтому в этом случае параметр больше, чем в предыдущем. Таким образом, можно предположить, что тут тоже образуется твердый раствор, т.е. активатор входит в кристаллическую фазу. Оценочное значение размера кристаллитов, вычисленное по формуле Шеррера, 30 нм.

На рентгенограмме **67PbF₂-33SiO₂-1NdF₃ (Т.О. 400°C, 1ч)** преобладает гало рентгеноаморфной фазы (рис. 1.58), на котором видны широкие полосы, соответствующие α-PbF₂.

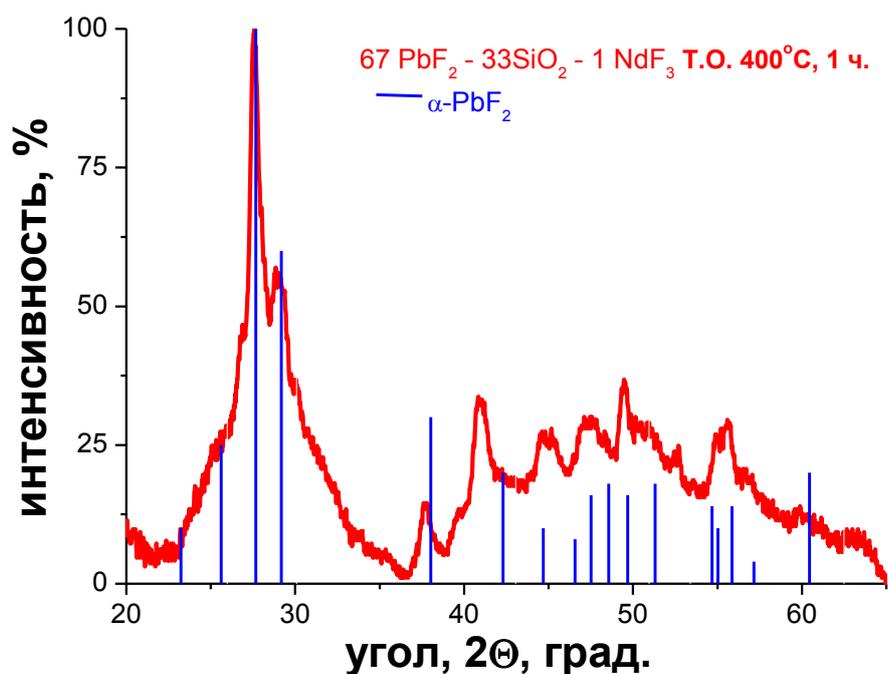


Рис. 1.58. Сравнение рентгенограммы $67\text{PbF}_2\text{-}33\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ (Т.О. 400°C , 1 ч.) с штрих-рентгенограммой $\alpha\text{-PbF}_2$

Основные линии практически не смещены, т.е. возможно твердый раствор не образовался. Оценочное значение размера кристаллитов, вычисленное по формуле Шеррера, 15 нм.

Таблица 1.31 – Результаты рентгенофазового анализа образцов

№	Состав образца, термообработка	Фазовый состав	Примечание
1	$50\text{PbO-}50\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ 450°C , 1 ч.	Рентгеноаморфный	Прозрачный
2	$67\text{PbO-}33\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ 350°C , 3 ч.	На фоне гало от аморфных фаз – существенное количество кристал- лической фазы $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	Непрозрач- ный
3	$67\text{PbO-}33\text{SiO}_2\text{-}1\text{YbF}_3$ 350°C , 3 ч.	На фоне гало от аморфных фаз – существенное количество кристал- лической фазы $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	Непрозрач- ный
4	$67\text{PbO-}33\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ 400°C , 1 ч.	Слабые пики, Pb_4SiO_6	Опалоподобные включения
5	$50\text{PbF}_2\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ 400°C , 1 ч.	Твёрдый раствор на основе $\beta\text{-PbF}_2$ ($a=5,913 \text{ \AA}$) + $\alpha\text{-PbF}_2$	Полупрозрачный
6	$50\text{PbF}_2\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}1\text{ErF}_3$ 450°C , 1 ч.	Твёрдый раствор на основе $\beta\text{-PbF}_2$ ($a=5,854 \text{ \AA}$)	Полупрозрачный

№	Состав образца, термообработка	Фазовый состав	Примечание
7	67PbF ₂ -33SiO ₂ - 1NdF ₃ 350°C, 1 ч.	Рентгеноаморфный	Прозрачный
8	67PbF ₂ -33SiO ₂ - 1NdF ₃ 400°C, 1 ч.	На фоне рентгеноаморфного гало широкие пики α-PbF ₂	Мутный
9	33PbF ₂ -33PbO- 33SiO ₂ -1NdF ₃ 350°C, 1 ч.	Рентгеноаморфный	Прозрачный
10	33PbF ₂ -33PbO- 33SiO ₂ -1NdF ₃ 400°C, 1 ч.	Рентгеноаморфный	Прозрачный

На рис. 1.59 показаны спектры комбинационного рассеяния света в частично закристаллизованных образцах стекол.

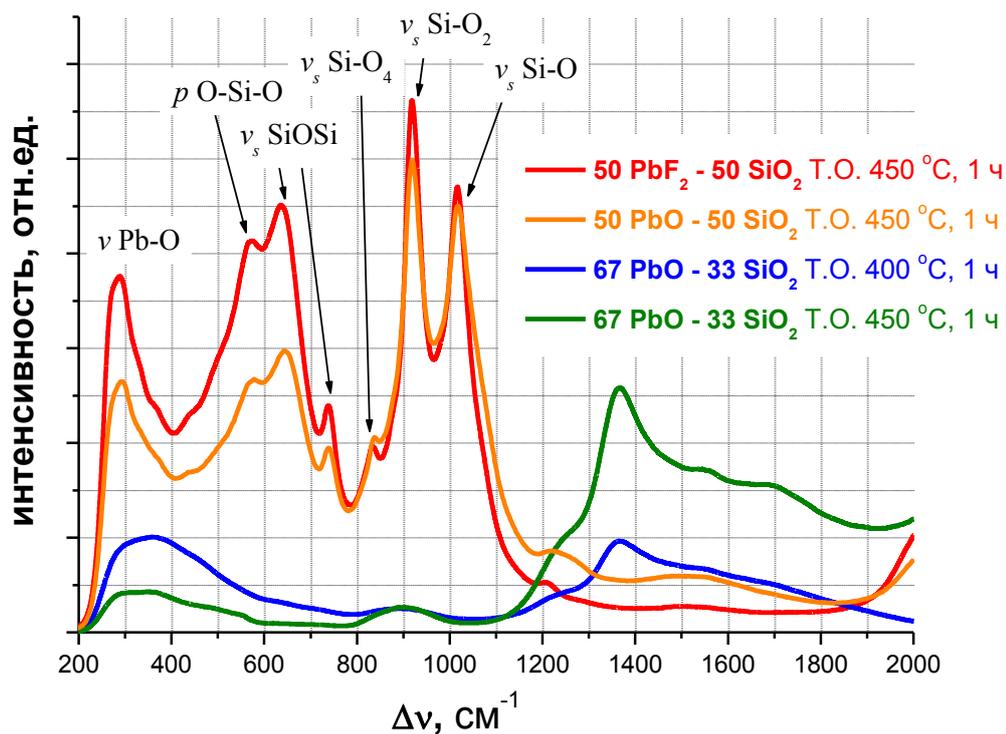


Рис. 1.59. Спектры КРС стекол

Спектры стекол с содержанием соединений свинца около 50 % похожи потому, что в структуре стекла преобладает силикатная сетка. Для такой сетки стекла характерны колебания [92]:

637 и 741 см⁻¹ - мостиковый кислород Si-O-Si в цепи [SiO₃]_∞

835 cm^{-1} - концевые группы Si-O₄ изолированного тетраэдра [SiO₄]

910 cm^{-1} - концевые группы Si-O₂

1013 cm^{-1} - концевые группы Si-O слоя [Si₂O₅]_{∞∞}

Таким образом, стекло содержит изолированные тетраэдры [SiO₄], цепи [SiO₃]_∞ и слои [Si₂O₅]_{∞∞}.

В районе 290 cm^{-1} есть интенсивная полоса колебаний связей Pb-O в пирамиде PbO₄.

В стеклах с большим содержанием свинца структура меняется – свинец выступает не как модификатор, а как сеткообразователь. Такие малокремнеземные стекла названы инвертными. Они построены из изолированных друг от друга кремнекислородных групп и изолированных [SiO₄] тетраэдров, и к ним не применимы общие законы изменения свойств обыкновенных стекол. Свойства инвертных стекол определяются, прежде всего, металлическими ионами, содержание которых достигает высоких концентраций, тогда как роль кремнезема становится второстепенной [109].

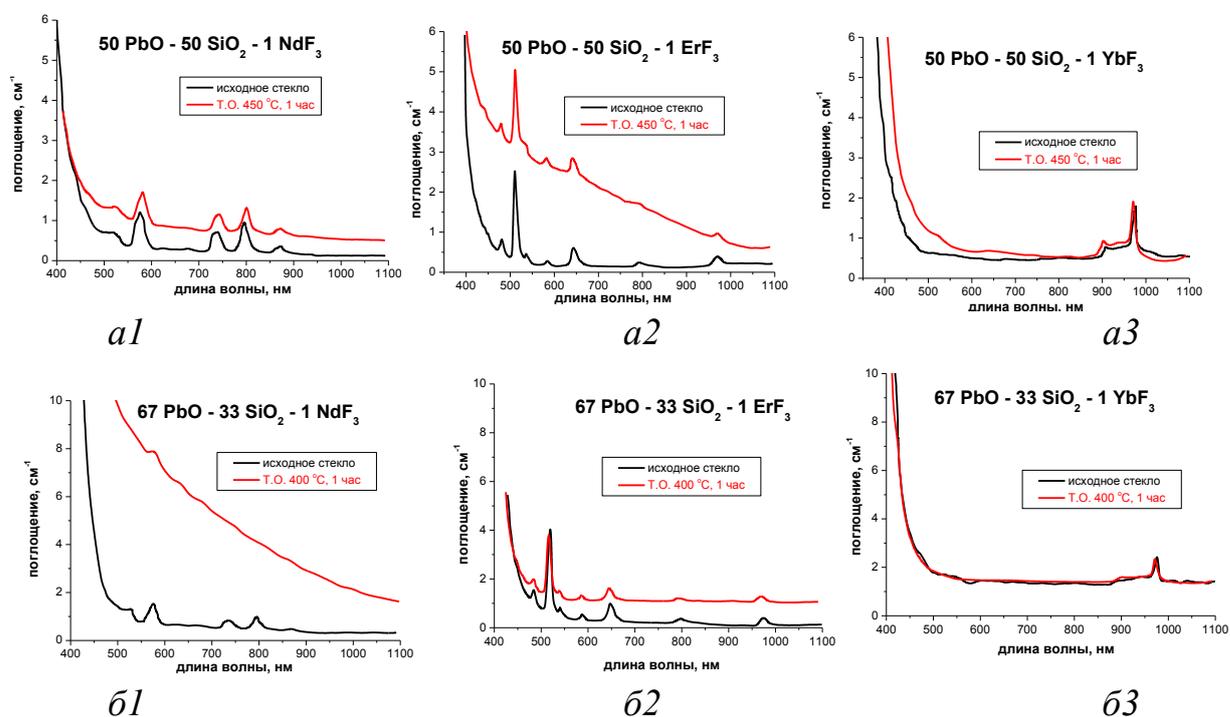
Широкая полоса в районе 200-400 cm^{-1} отвечает колебаниям связей Pb-O в пирамидах PbO₄ и PbO₃ с атомами свинца в вершинах. Менее интенсивная широкая полоса в районе 850-900 cm^{-1} скорее всего связана с кремнекислородными группами и изолированными тетраэдрами [SiO₄]. Широкая интенсивная полоса с максимумом в районе 1400 cm^{-1} связана с протяженной свинцово-кислородной сеткой или цепочечной структурой.

Изменения свойств стёкол после термообработки показаны в табл. 1.32. Во всех случаях термообработка приводила к увеличению твердости (до 20%), при этом характер зависимости микротвердости от нагрузки и не менялся. Показатели преломления стекол после Т.О. снижались за счет того, что выделялись фазы с меньшим показателем преломления (при $\lambda=540$ нм $n_{\beta}\text{-PbF}_2 = 1,77$, $n_{\text{m}}\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7 = 2,03$, $n_{\text{p}}=2,01$). Для стекол составов 50PbF₂-50SiO₂ и 67PbF₂-33SiO₂ получены СКМ с показателем преломления практически совпадающим с показателем преломления $\beta\text{-PbF}_2$.

Таблица 1.32 – Изменения свойств стекол после термообработки

Состав стекла	n, при $\lambda=540$ нм $\pm 0,02$				Микротвердость, ± 10 кг/мм ²			
	Исходное стекло	После Т.О.			Исходное стекло	После Т.О.		
		350 °С	400 °С	450 °С		350 °С	400 °С	450 °С
50 PbO - 50 SiO ₂	1,92	–	–	1,80	460	–	–	495
67 PbO - 33 SiO ₂	2,19	2,08	2,04	–	325	348	374	–
50 PbF ₂ - 50 SiO ₂	1,78	–	–	1,75	480	–	–	520
67 PbF ₂ - 33 SiO ₂	2,07	1,88	1,78	1,78	430	433	459	474
33 PbF ₂ - 33 PbO - 33 SiO ₂	2,13	2,05	1,87	–	460	460	485	–

На спектрах поглощения термообработанных стёкол отмечено снижение пропускания, вызванное рассеянием в области коротких волн (рис.1.60).



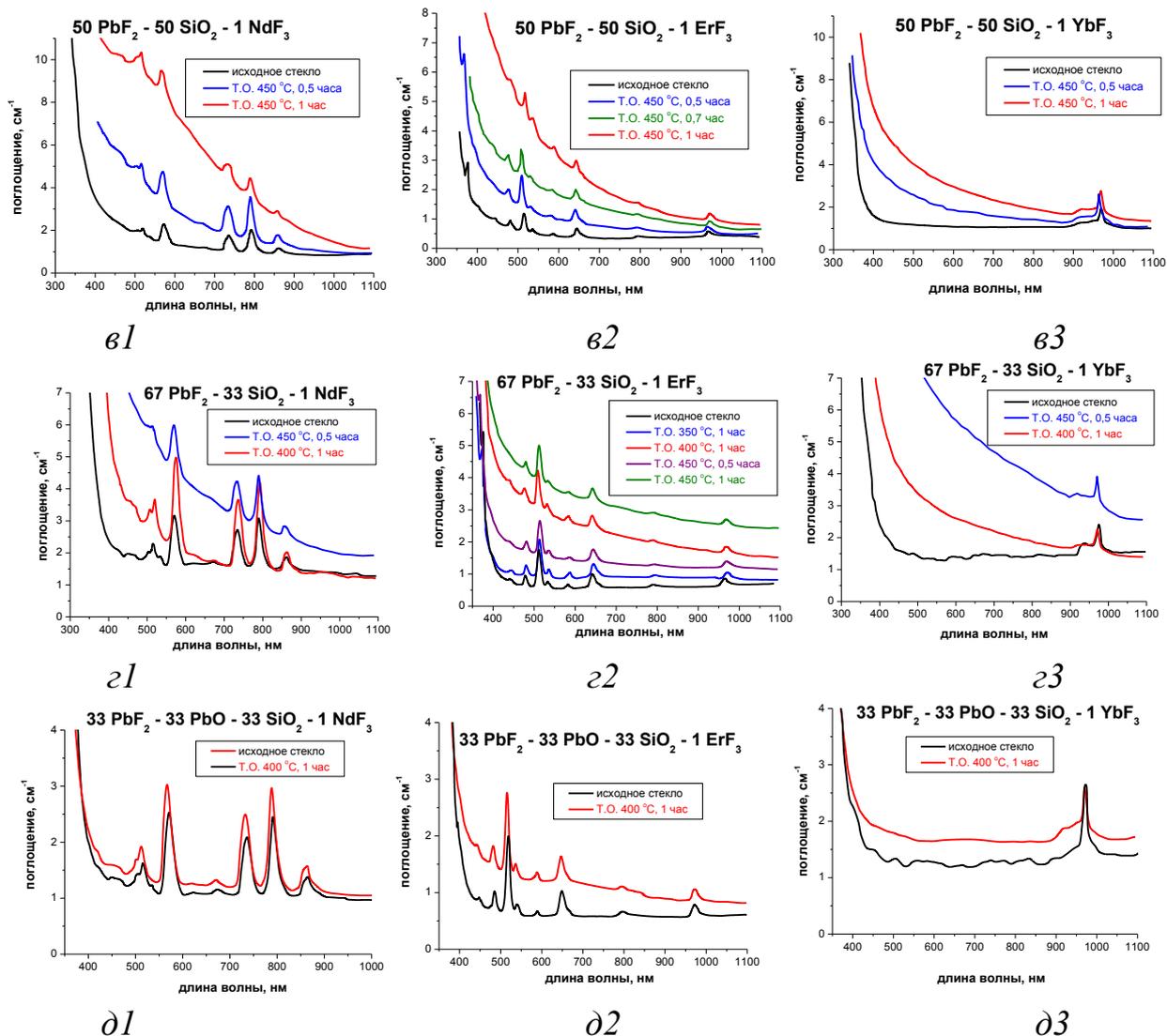


Рис. 1.60. Спектры поглощения стекол и СКМ

Во всех случаях после термообработки поглощение увеличивалось, особенно заметно в области коротких волн. Причиной этого является рассеяние света на кристаллитах в стеклах. Некоторые отличия в рассеянии для стекол одного базового состава с разными РЗИ вызваны, скорее всего, качеством конкретных стекол.

Изменение полос поглощения РЗИ

1. Nd переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. Спектры приведены на рис. 1.61.

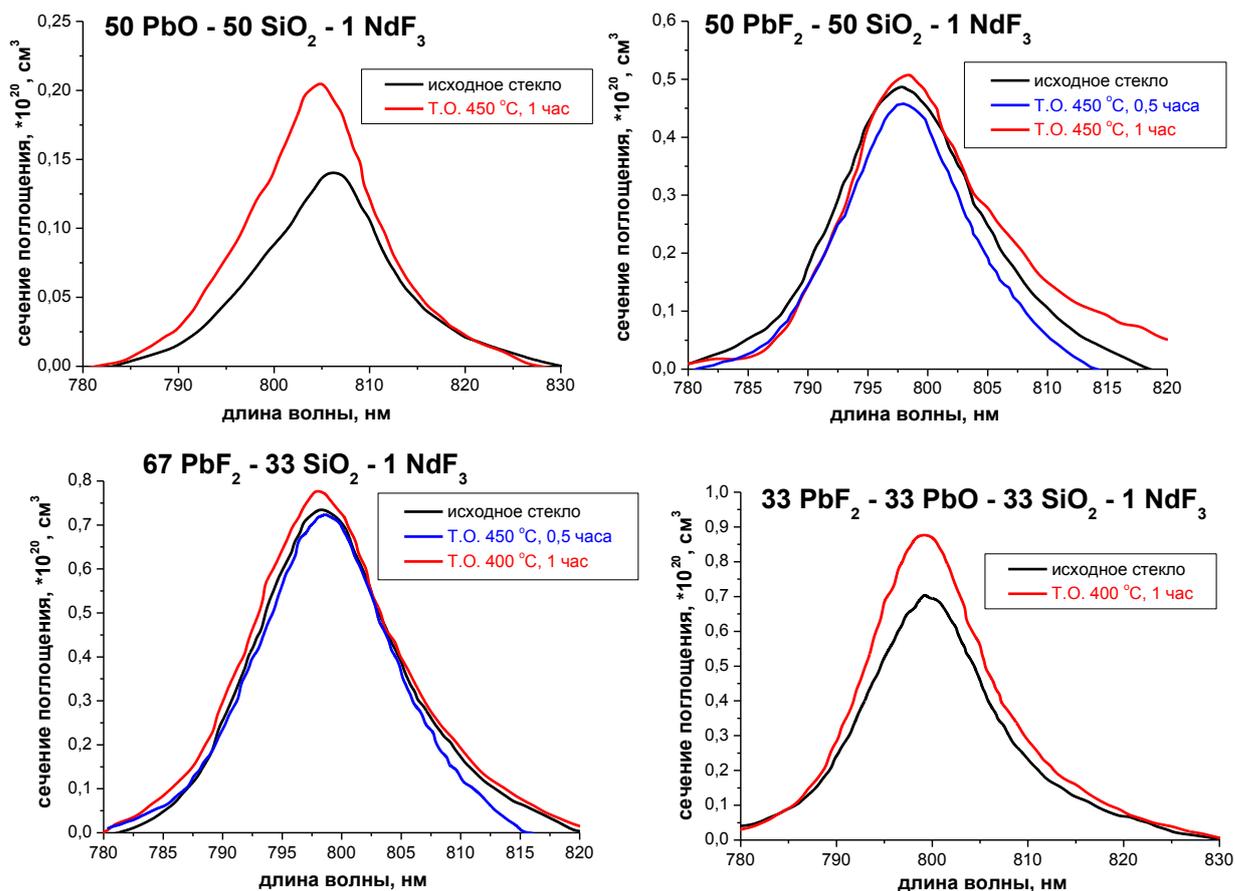
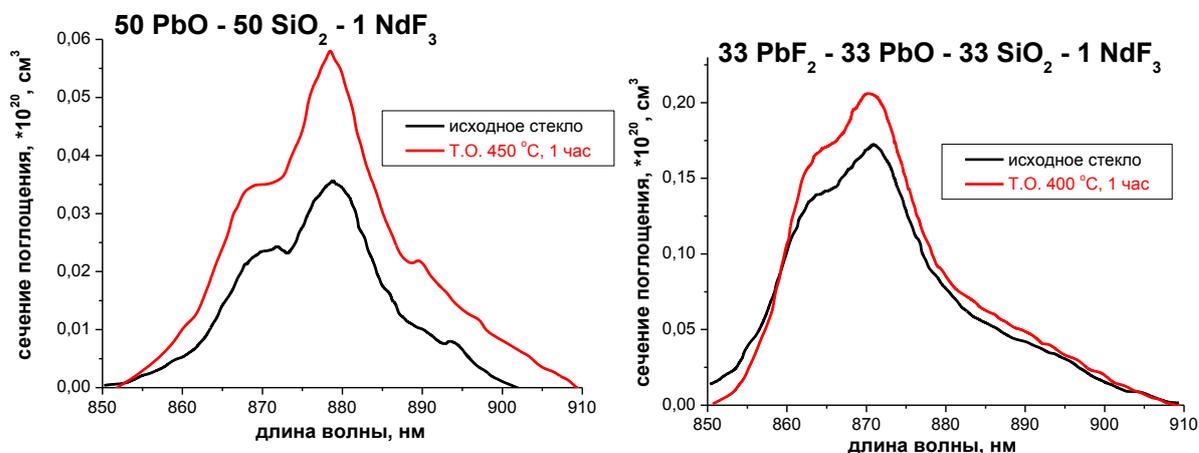


Рис. 1.61. Спектры поглощения Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ в стеках и СКМ

Существенных изменений нет. В материалах с большим содержанием оксида свинца есть увеличение сечения перехода и небольшое смещение максимума в коротковолновую область (на 1-2 нм).

2. Nd переход ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$. Спектры приведены на рис.1.62.



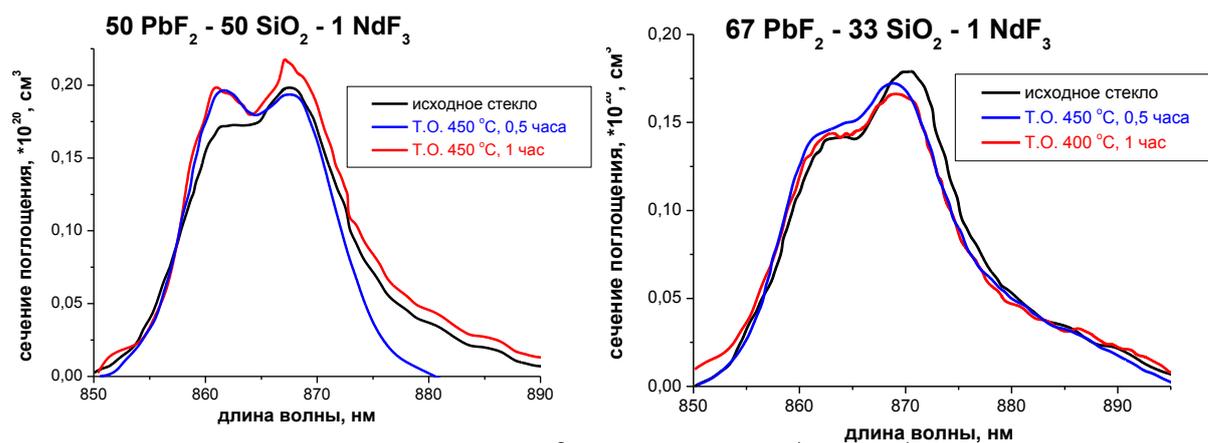


Рис. 1.62. Спектры поглощения Nd^{3+} на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ в стеках и СКМ

Существенных изменений нет. В материалах с большим содержанием оксида свинца есть увеличение сечения перехода. В материалах с большим содержанием фторида происходит увеличение относительной интенсивности коротковолновой компоненты.

3. Er переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Спектры приведены на рис.1.63.

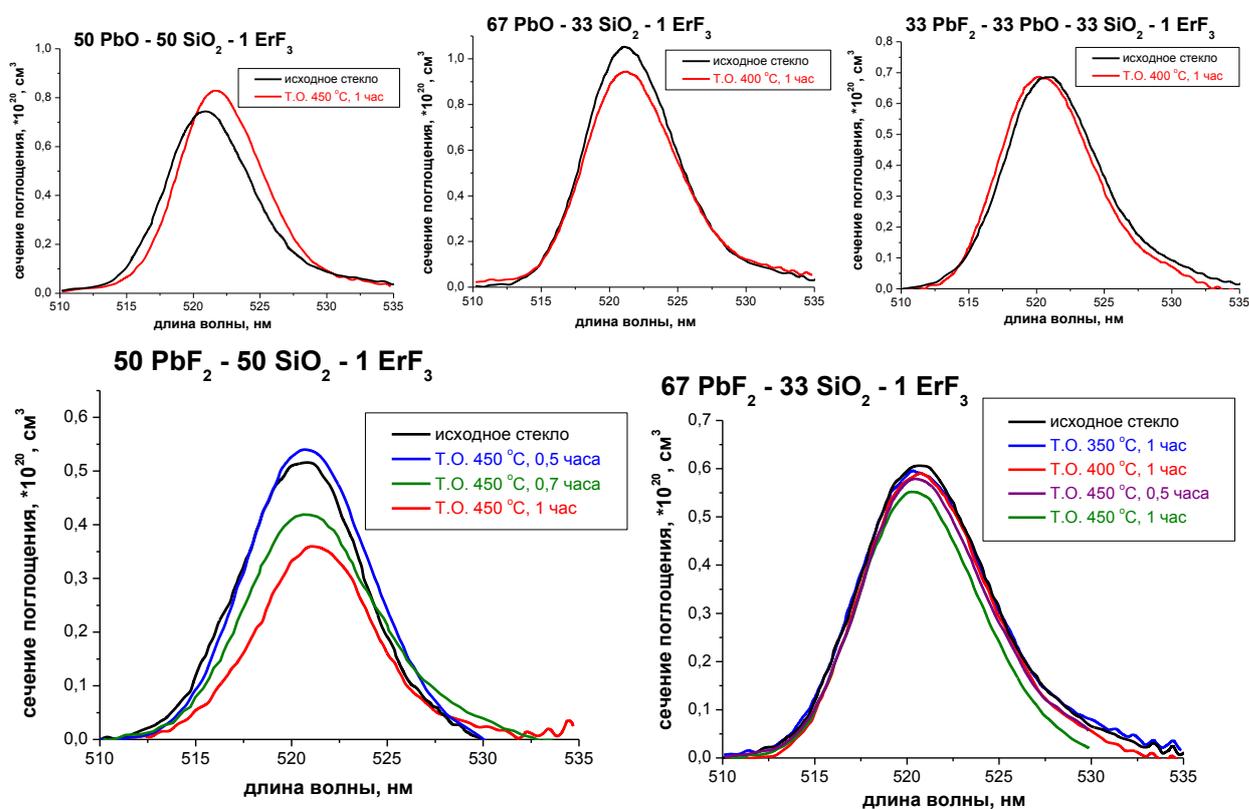


Рис. 1.63. Спектры поглощения Er^{3+} на переходе ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ в стеках и СКМ

Существенных изменений нет. Вид спектра не меняется. Для состава $50 \text{PbF}_2 - 50 \text{SiO}_2$ наблюдается уменьшение сечения перехода по мере кристаллизации стекла.

4. Er переход ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. Спектры приведены на рис.1.64.

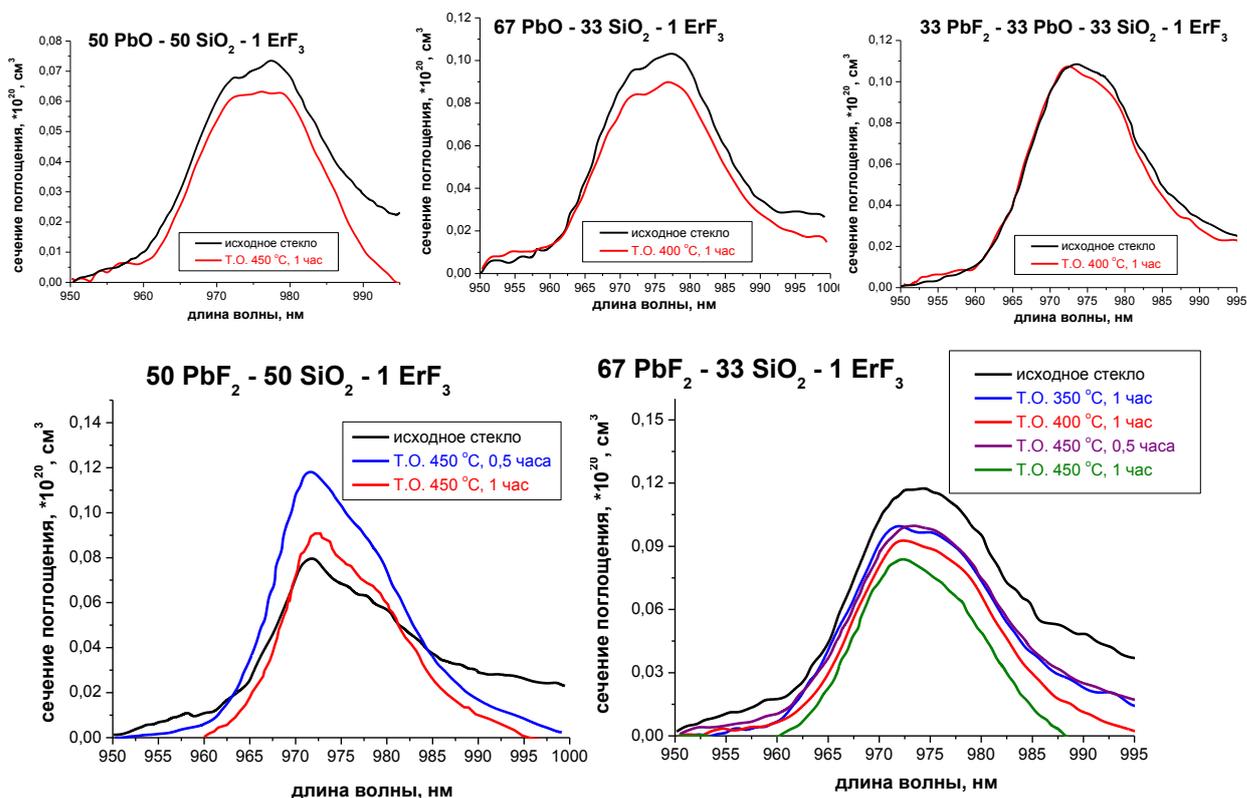


Рис. 1.64. Спектры поглощения Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ в стеках и СКМ

В материалах с большим содержанием оксида свинца есть уменьшение сечения перехода. В материале $67\text{PbF}_2 - 33\text{SiO}_2$ наблюдается такая же тенденция. В материале $50\text{PbF}_2 - 50\text{SiO}_2$ при кратковременной термообработке происходит увеличение сечения перехода, а при более длительной сужение линии (на 7 нм).

5. Yb переход ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. Спектры приведены на рис.1.65.

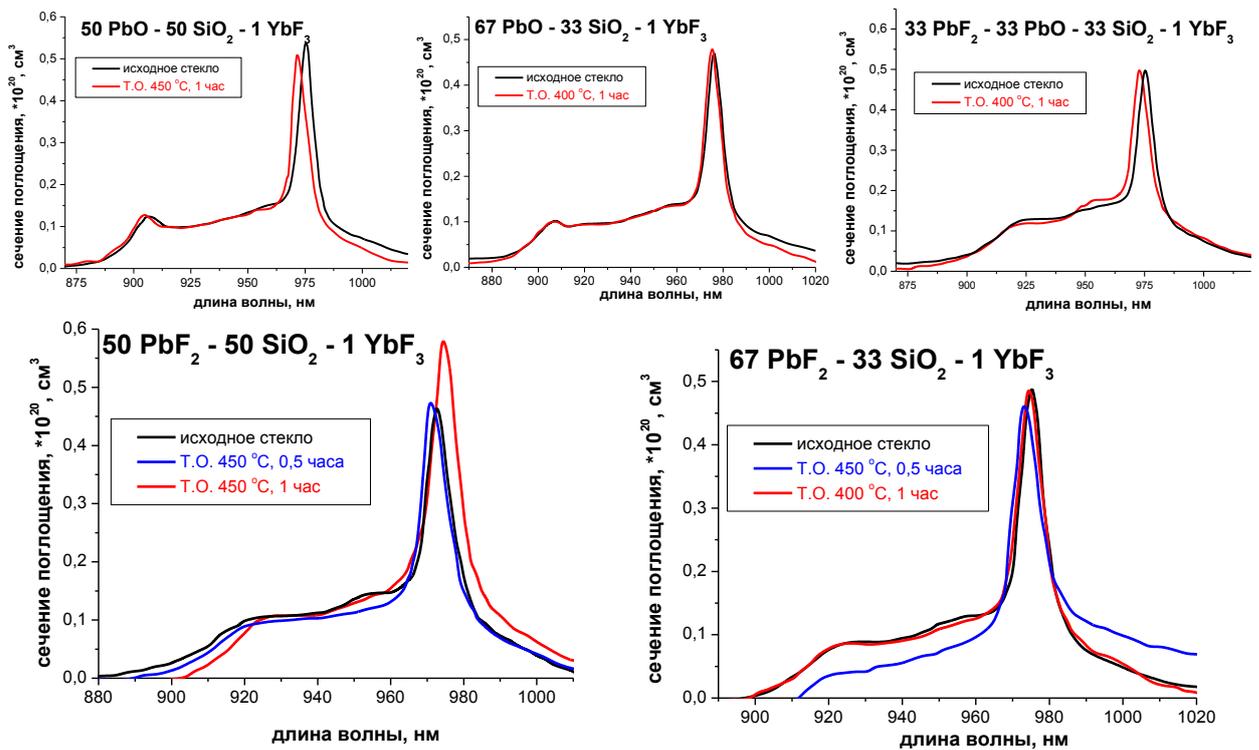


Рис. 1.65. Спектры поглощения Yb^{3+} на переходе ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ в стеках и СКМ

Существенных изменений нет. В материале $50\text{PbF}_2 - 50\text{SiO}_2$ при термообработке происходит увеличение сечения поглощения в области основного перехода.

Изменение спектров люминесценции после термообработки

1. Nd переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Спектры приведены на рис.1.66.

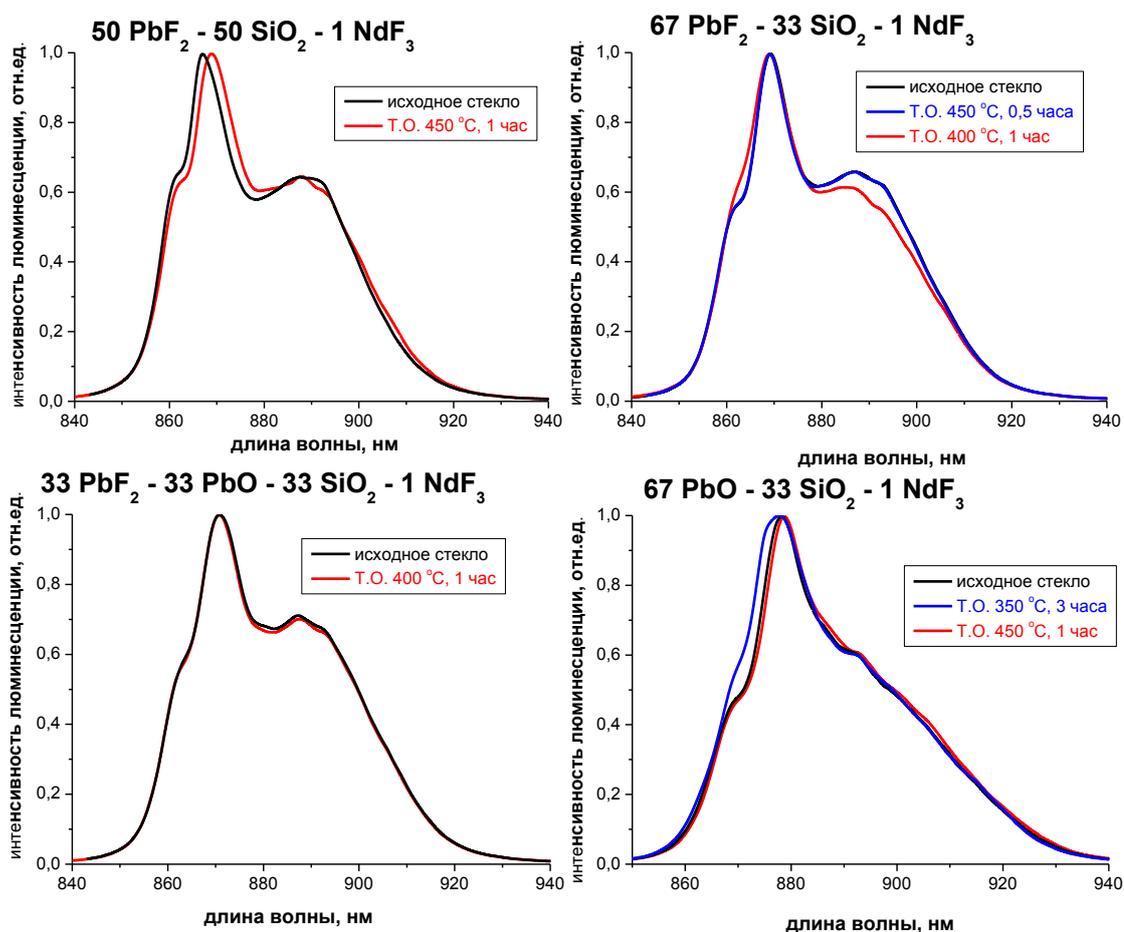


Рис. 1.66. Спектры люминесценции Nd³⁺ на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в стеках и СКМ

Спектры изменились слабо. На спектре СКМ состава 50PbF₂ - 50SiO₂ наблюдается смещение линии основного перехода и небольшое расщепление в области длинноволновой компоненты. На спектре СКМ состава 67PbO - 50SiO₂ (350 °C, 3 часа) наблюдается искажение линии основного перехода, связанное, по-видимому, с входением Nd в кристаллиты Pb₃Si₂O₇.

2. Nd переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Спектры приведены на рис.1.67.

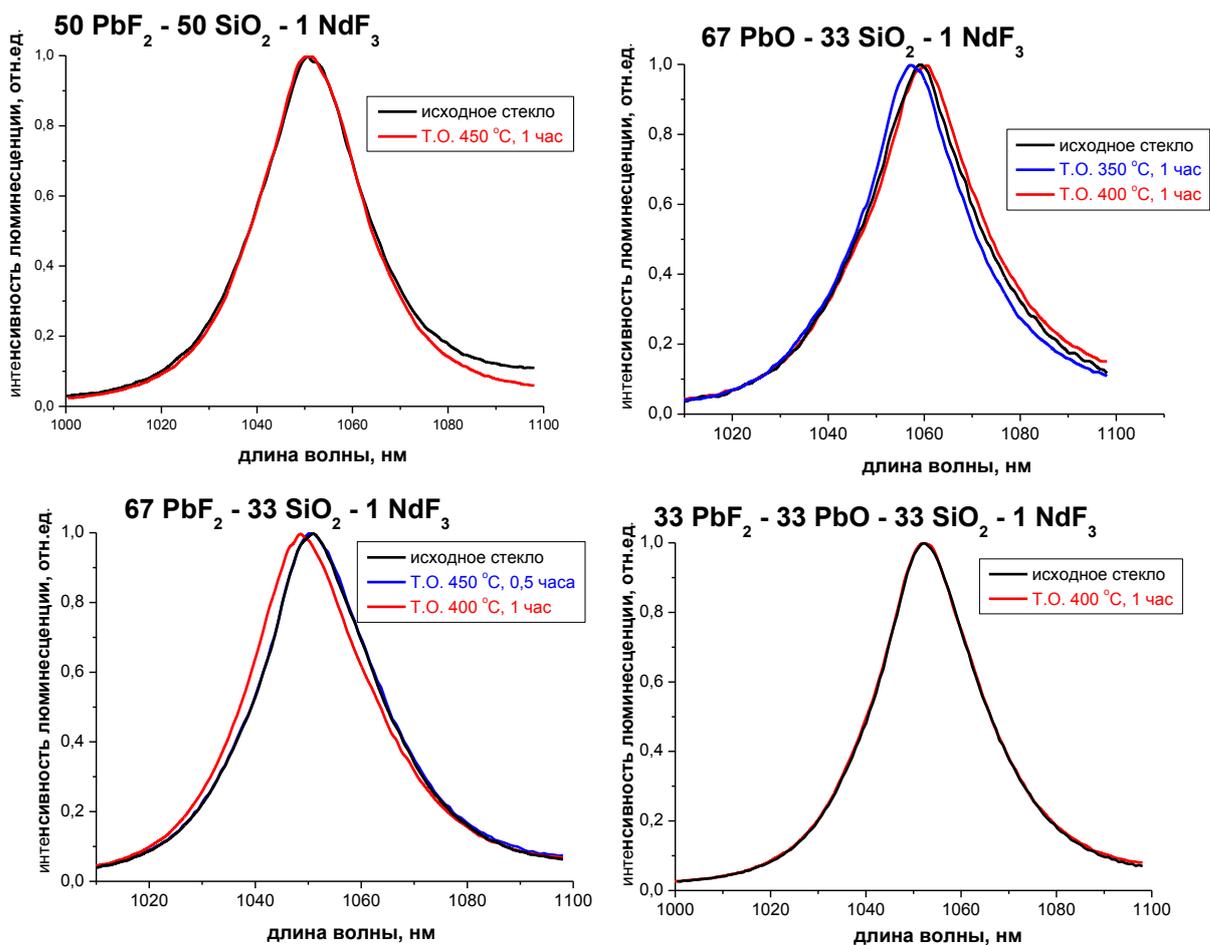
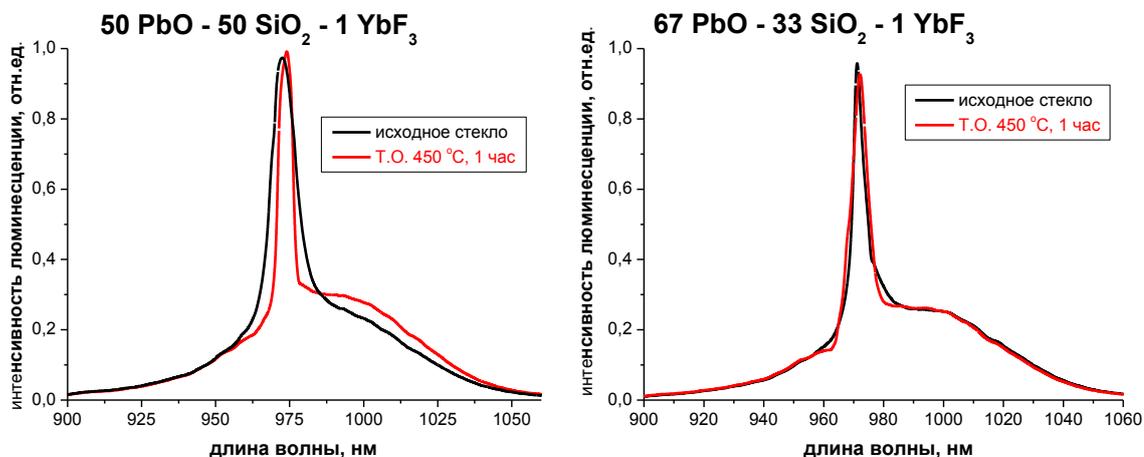


Рис. 1.67. Спектры люминесценции Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ в стеках и СКМ

Спектры практически не изменились.

3. Yb переход ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. Спектры приведены на рис.1.68.



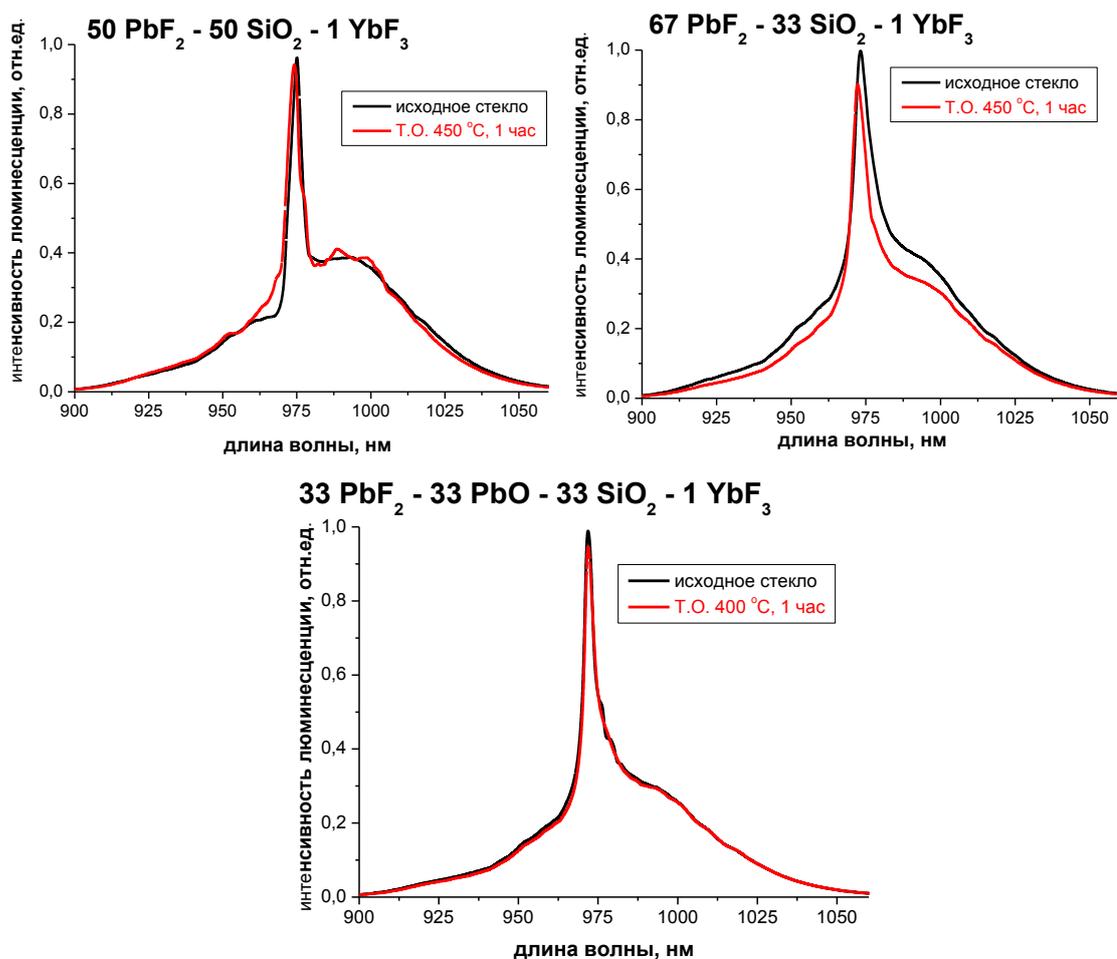


Рис. 1.68. Спектры люминесценции Yb^{3+} в стеках и СКМ

Контур спектров не изменился, но во всех случаях наблюдается небольшое сужение линий. На спектре СКМ состава $50\text{PbF}_2 - 50\text{SiO}_2$ на широкой полосе наблюдаются слабые полосы характерного для кристаллов расщепления на штарковские компоненты (988 и 1000 нм). Эти полосы связаны с переходами с нижнего подуровня возбужденного состояния $^4\text{F}_{5/2}$ на верхние подуровни основного состояния.

Анализ спектров поглощения и люминесценции СКМ (а также данных РФА) показывает, что в материалах составов $50\text{PbF}_2 - 50\text{SiO}_2$ редкоземельные активаторы входят в образующуюся кристаллическую фазу. Однако условия термообработок и концентрации РЗЭ требуют дальнейшего уточнения. Этот состав проявляет наибольшую склонность к диспропорционированию расплава и растрескиванию стекла, поэтому в дальнейших работах целесообразно провести детальную оптимизацию состава исходной шихты и условий получения материала.

1.4. Свинцово-боратные оксогалогенидные материалы

Система $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$, так же как и силикатная система, обладает широкой областью стеклования, широкие области стеклования есть во всех трех двойных системах. Таким образом, система позволяет получать стекла с большими концентрациями фторидов. Стекла обладают низкой температурой синтеза и стеклования, относительно небольшой твердостью, высокой плотностью и показателем преломления, ионной проводимостью и могут быть перспективны в разных отраслях: как лазерные стекла [18, 56, 59, 82, 118, 119], как ионные проводники [19, 60, 61], как прекурсоры для получения СКМ [17, 57].

При кристаллизации стекол в этой системе могут формироваться две фторидные кристаллические фазы – низкотемпературная орторомбическая $\alpha\text{-PbF}_2$ (*Pnam*, тип контуита) и высокотемпературная кубическая $\beta\text{-PbF}_2$ (*Fm3m*, тип флюорит), при этом РЗ-активаторы эффективно входят в $\beta\text{-PbF}_2$, а $\alpha\text{-PbF}_2$ является паразитной фазой, значительно увеличивая оптические потери за счет двулучепреломления.

Попытки получить в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$ стеклокристаллический материал с одной кубической высокотемпературной фазой $\beta\text{-PbF}_2$ предпринимаются различными группами исследователей, наиболее представлены группы из Университета Силезии, Польша [17, 18, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135] и Университета Сан-Пауло, Бразилия [19, 136, 137]. Однако, первой группой такой материал не получен, более того ими сделано обобщение [133] по оксофторидным свинцовым системам (рис. 1.69), в котором указано на принципиальную разницу между кристаллизацией в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$ и системах $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (GeO_2 , TeO_2)- PbF_2 . Отмечено, что в первом случае кристаллизуется орторомбическая фаза $\alpha\text{-PbF}_2$, а во втором - $\beta\text{-PbF}_2$.

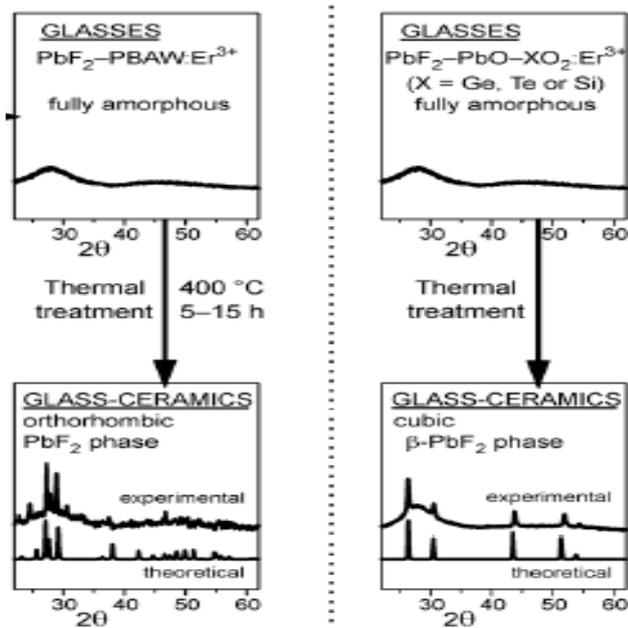
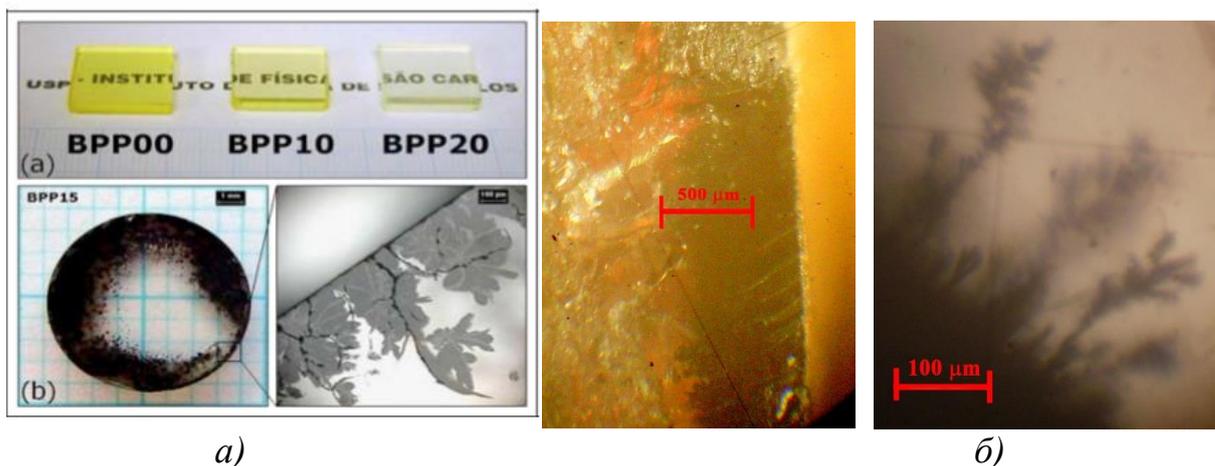


Рис. 1.69. Схема поведения исходных свинцовых оксофторидных стекол при термообработке [133]

Однако исследования кристаллизации в системе $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$ показали, что схема (рис. 1.69) выполняется не всегда, и в этой системе также формируется фаза $\alpha\text{-PbF}_2$ (рис. 1.57-1.58). Важно отметить, что фаза была образована при термообработках при температуре 400°C , что выше температуры фазового перехода $\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$ (365°C). Таким образом, как в фтороборатной, так и во фторосиликатной системе возможно формирование фазы $\alpha\text{-PbF}_2$ при температурах выше ее перехода в $\beta\text{-PbF}_2$.

Второй группой получены материалы с кристаллической фазой $\beta\text{-PbF}_2$ при пропускании электрического тока одновременно с термообработкой. Полученные образцы стеклокристаллических материалов содержали крупные дендритные включения серебра, проросшего в стекло из серебряных электродов (рис. 1.70) [136].



а) б)
 Рис. 1.70. Прораствание дендритов серебра в стекла в системе $PbO - V_2O_3 - PbF_2$.
 а) из [136] б) материалы, полученные в этой работе.

Таким образом, подробное исследование контролируемой кристаллизации в системе $PbO - V_2O_3 - PbF_2$ может дать информацию о кристаллизации различных фторидных фаз, а легирование РЗЭ – создать новые люминесцентные материалы.

Рассмотрим квазибинарные фазовые диаграммы, составляющие системе $PbO - V_2O_3 - PbF_2$. В системе $PbO-V_2O_3$ обнаружено четыре химических соединения: $4PbO \cdot V_2O_3$, $2PbO \cdot V_2O_3$, $5PbO \cdot 4V_2O_3$, $PbO \cdot 2V_2O_3$ (рис. 1.71). Соединения $4PbO \cdot V_2O_3$ и $2PbO \cdot V_2O_3$ имеют полиморфные превращения. Система характеризуется значительной областью ликвации [88].

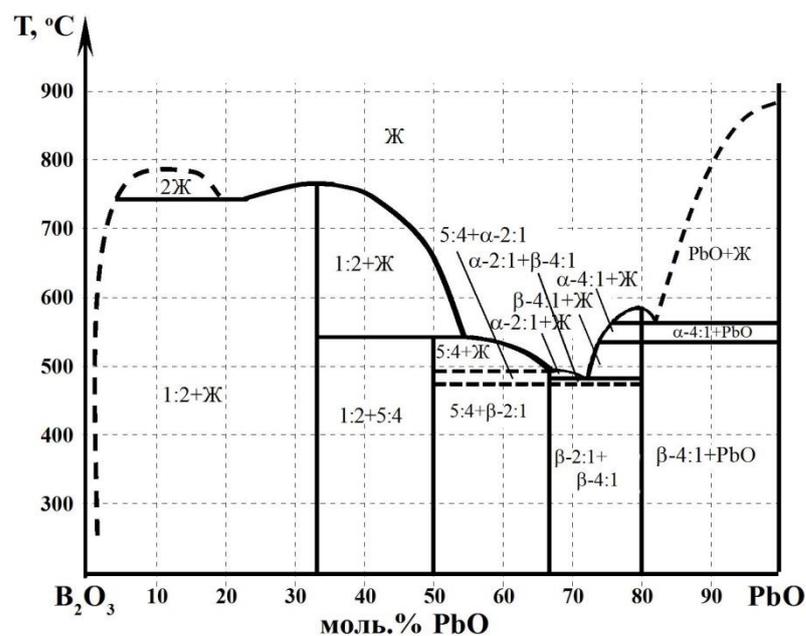


Рис. 1.71. Диаграмма состояния системы $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ [по данным 88].

Стекла в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ исследовались довольно давно, как материалы, которые могут быть использованы в микроэлектронике, в вакуумной и электронной технике [138]. Данные по относительно новым исследованиям стекол в данной бинарной системе приведены в табл. 1.32.

Таблица 1.32 – Некоторые данные по исследованиям стекол в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Ссылка, год	Состав (моль.% PbO)	Условия получения	Измерения
[139] 1995	25	Плавление в корундовом тигле при 1250°C . Отлив в медную изложницу. Легирование Nd_2O_3 от 0 до 40 мол.%	Спектры комбинационного рассеяния
[140] 1999	33	Плавление в корундовом тигле при 1250°C . Отлив в медную изложницу. Легирование Nd_2O_3 от 0 до 40 мол.%.	Спектры в видимой и ИК-области
[141] 2002	70-30	Плавление в платиновом тигле при 1000°C в течение 15 мин.	T_g
[142] 2004	30	Плавление в платиновом тигле. Отлив в медную изложницу.	Электрические свойства.
[143] 2004	0-80	Плавление в платиновом тигле при $800-1200^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Отлив в графитовую из-	Плотность.

Ссылка, год	Состав (моль.% PbO)	Условия получения	Измерения
		ложницу.	
[144] 2005	50	Плавление в корундовом тигле при 1200-1400°C с помешиванием. Охлаждение между двумя стальными пластинками.	Плотность, удельное электрическое сопротивление.
[145] 2005	7 -35	Получение по золь-гель технологии из $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$, $B(OCH_3)_3$ и CH_3COOH	Спектры ИК-поглощения, микроструктура, кристаллизация
[138] 2007	57,5...85 Масс %	Плавление в платиновых тиглях, с досыпкой шихты, без механического перемешивания стекломассы. Температура варки 900...1200°C, 30...120 мин. Отливали в графитовые или стальные формы или на плиту из нержавеющей стали.	Диэлектрические потери ($tg\delta$) проницаемость, кристаллизационную способность, T_g , размягчения ($t_{разм}$), начала, максимальной скорости и интенсивности процесса кристаллизации ($t^{кр.нач}$, $t^{кр.мах}$, высота пика), а также температуру плавления ($t_{пл}$)
[145] 2007	10 -80	Плавление при 700–1000°C	Спектры ИК-поглощения, микроструктура, кристаллизация
[147] 2008	30 -50	Плавление при 900°C а платиновом тигле, отлив в графитовую изложницу.	Спектры поглощения, ширина энергетической щели, радиационная стойкость при дозах облучения до 50 кГр.

Из данных таблицы видно, что стекла получены в диапазоне составов от 0 до 80 мол.%. На рис. 1.72. представлены обобщенные литературные данные по температуре стеклования в данной системе.

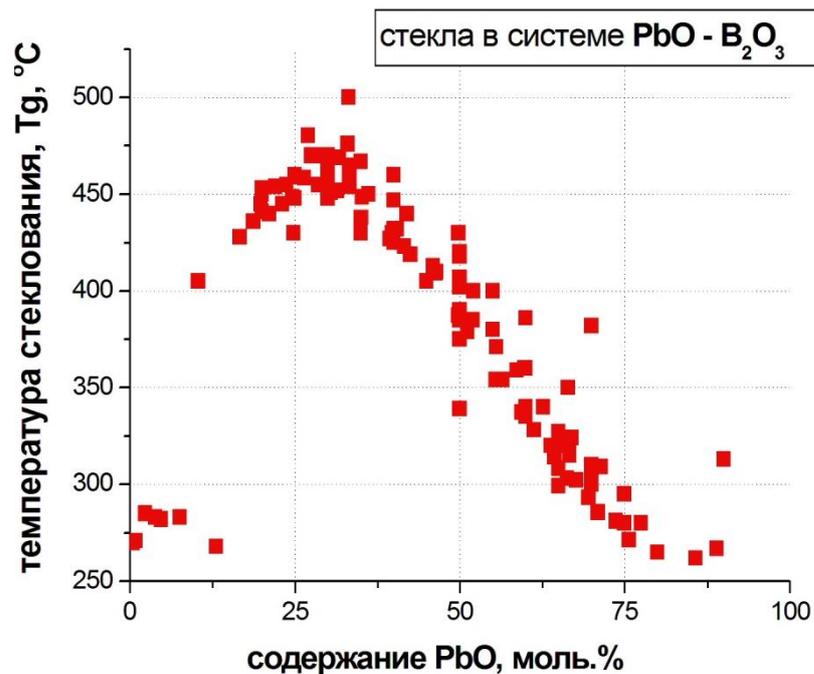


Рис. 1.72. Обобщенные литературные данные по температуре стеклования в системе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ по базе SciGlass 6.7.

Максимальная температура стеклования соответствует 30мол.% PbO .

В системе $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ обнаружено одно соединение Pb_2OF_2 [148] (рис. 1.73)

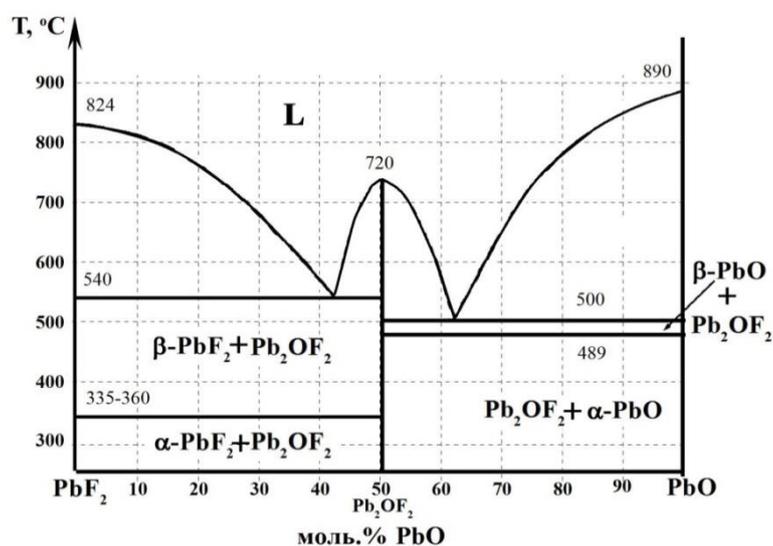


Рис. 1.73. Фазовая диаграмма $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ [по данным 148]

Стеклование в системе $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ изучено гораздо менее подробно (табл. 1.33).

Таблица 1.33 – Обобщенные данные по исследованиям стеклования в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO}$

Ссылка, год	Состав (моль.% PbO)	Условия получения	Измерения
[149], 1988	30-80	не указаны	Плотность, T_g
[150], 2007	30-80	Плавление в кварцевом тигле при 900-1000К в течение 2-3 мин. Охлаждение между двумя стальными пластинками.	Плотность, удельная теплоёмкость, микротвердость, электрическое сопротивление

Из данных таблицы видно, что стекла получены в диапазоне составов от 20 до 70 мол.% PbF_2 , при этом необходимы более высокие скорости охлаждения, чем в случае стеклования в системе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. На рис. 1.74 представлены обобщенные литературные данные по температуре стеклования в данной системе.

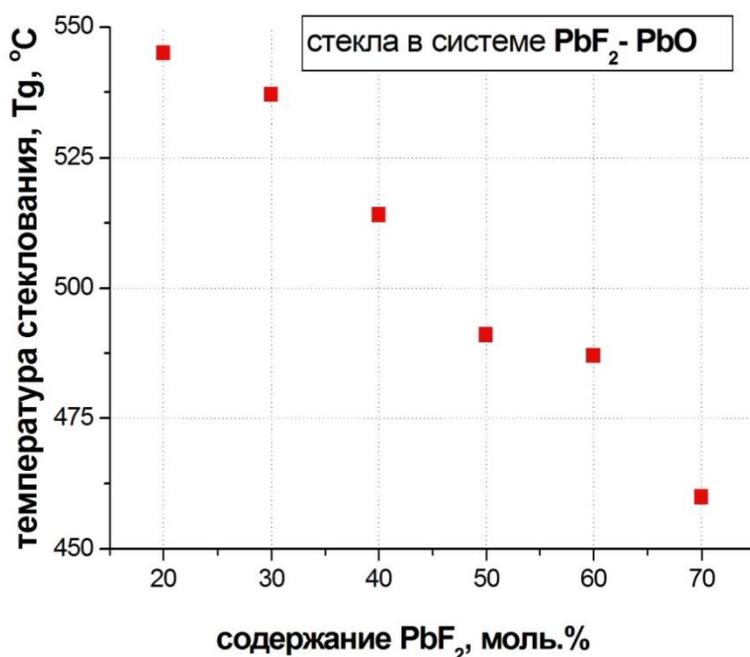


Рис. 1.74. Обобщенные литературные данные по температуре стеклования в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO}$ по базе SciGlass 6.7.

С ростом содержания PbF_2 температура стеклования монотонно уменьшается.

Фазовой диаграммы бинарной системы $V_2O_3 - PbF_2$ в доступной литературе обнаружить не удалось. Данные по различным исследованиям стеклования приведены в табл. 1.34.

Таблица 1.34 – Обобщенные данные по исследованиям стеклования в системе $V_2O_3 - PbF_2$

Ссылка, год	Состав (моль.% PbF_2)	Условия получения	Измерения
[151], 1989	40-75	не указаны	T_g
[152], 1994	25-80	Плавка в кварцевом тигле температуре на 100 К выше T_m . Охлаждение между двумя нержавеющими стальными пластинами.	Плотность, T_g , удельное электрическое сопротивление (частота 10 Гц-100 Гц, золотые напыленные электроды)
[153], 1998	50	не указаны	T_g
[154], 2002	50-70	не указаны	не указаны

На рис. 1.75 представлены обобщенные литературные данные по температуре стеклования в данной системе.

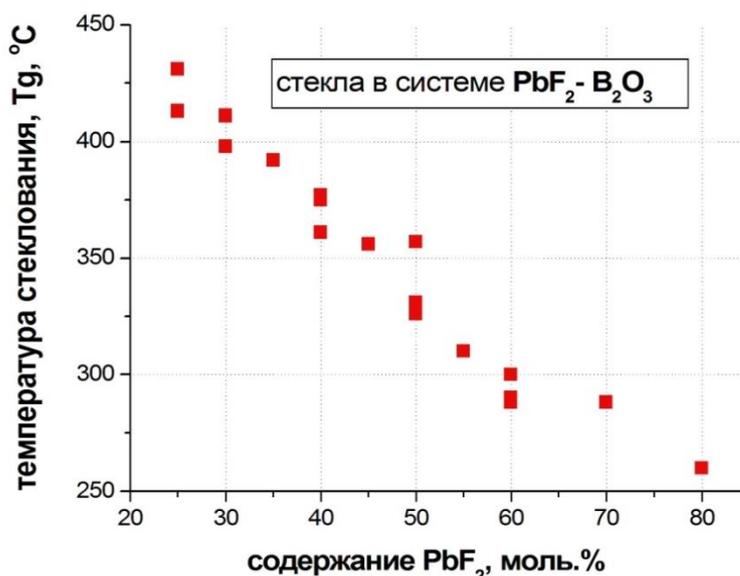


Рис. 1.75. Обобщенные литературные данные по температуре стеклования в системе $PbF_2 - B_2O_3$.

С ростом содержания PbF_2 температура стеклования монотонно уменьшается.

Таким образом, тройная система $PbF_2 - PbO - B_2O_3$ характеризуется широкими областями стеклования во всех трех двойных системах:

- в системе $B_2O_3 - PbO$ стеклуются составы с содержанием PbO до 80 мол.%
- в системе $B_2O_3 - PbF_2$ стеклуются составы с содержанием PbF_2 до 80 мол.%
- в системе $PbF_2 - PbO$ стеклуются составы с содержанием PbF_2 20 - 70 мол.%

Данные по различным исследованиям стекол приведены в табл. 1.33.

Таблица 1.35 – Некоторые данные по исследованиям стекол в системе $B_2O_3 - PbF_2 - PbO$

Ссылка, год	Состав (моль.%)		Условия получения	Измерения
	PbF_2	PbO		
[155], 1974	0-60	0-70	Плавление в кварцевом тигле при 600-900 °С в течение 3-20 мин. Отливка на стальную пластинку при комнатной температуре. Отжиг при T_g в течение 30 мин. и медленное охлаждение при комнатной температуре.	Плотность, КТР, T_g , электрическое сопротивление.
[156], 1978	40-52	36-47	Не указаны	Плотность
[157], 2002	0 - 25	15- 40	Плавление в фарфоровом тигле при 800-900 °С в течение 0.5 часа. Отливка в медную форму. Отжиг в течение 1 часа при температуре $\sim T_g$.	Плотность, величина упругости (методом ультразвуковой пульсации при частоте 5 МГц).
[18], 2004	0-80	20-80	Плавление в платиновом тигле при 850-1250 °С в атмосфере сухого аргона. Отливка в предварительно нагретую медную форму.	Вязкость, способность стеклообразования.
[19], 2005	0-20	30-50	Плавление в платиновом тигле при 780 °С в течение 30 мин, отливка в форму, отжиг при 250 °С, 4,5 ч.	Плотность, T_g , электрические свойства

На рис. 1.76 приведена область стеклования в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--PbF}_2\text{--PbO}$, видно, что область очень широкая, стекла не получены только в небольших участках с высоким содержанием оксида или фторида свинца. Для этой системы характерна относительно низкая температура плавления, поэтому ее применяют как компонент флюсов при выращивании монокристаллов из растворов в расплаве, как в виде бинарных композиций $\text{PbF}_2\text{--PbO}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{--PbF}_2$ так и более сложных [51, 148].

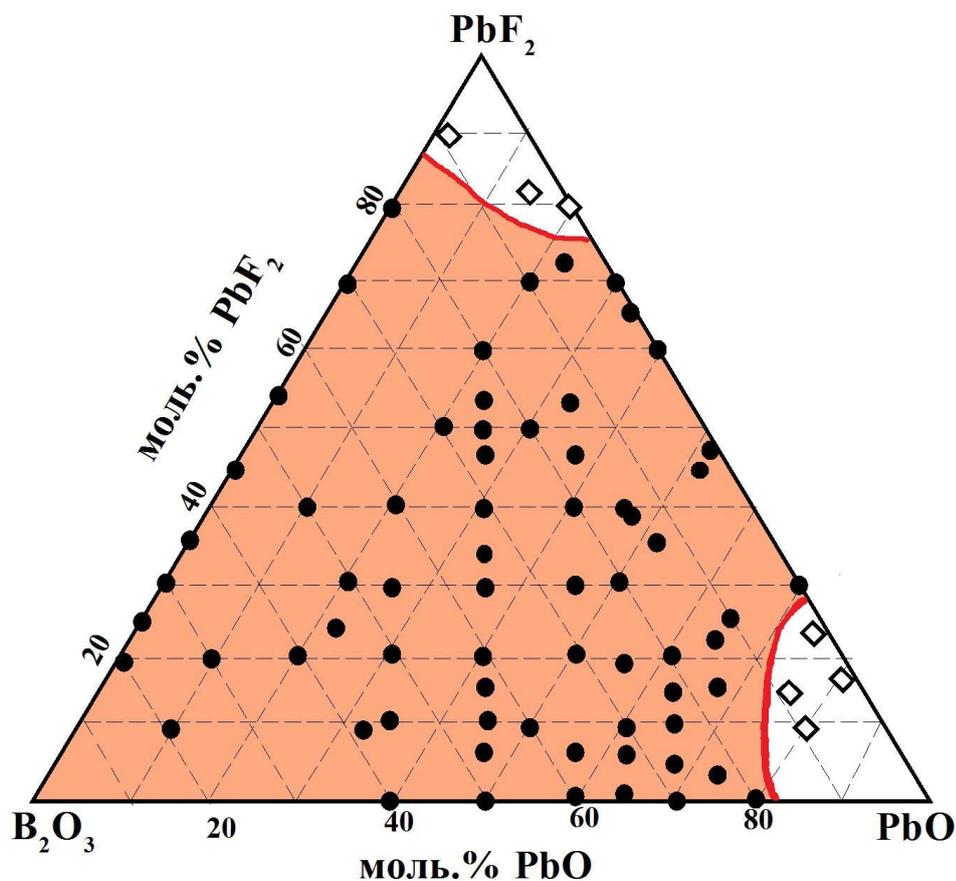


Рис. 1.76. Проекция области стеклования в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--PbF}_2\text{--PbO}$ на треугольник составов.

● – составы стекла, ◇ - не стеклующиеся составы по базе SciGlass 6.7.

1.4.1. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные Nd^{12,13,14,15,16}

В данной работе был синтезирован ряд стекол в системе PbF₂–PbO–B₂O₃–NdF₃, при этом применялась фторирующая атмосфера, закрытые корундовые тигли и различные формы для отливок расплава.

Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: B₂O₃ (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), PbO (ос.ч. 5-3), PbF₂ (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), NdF₃ (ос.ч., ТУ 48-4-378-76).

Наибольший интерес как люминесцентные материалы и как прекурсоры для получения СКМ представляют стекла, содержащие большую долю фторида (табл. 1.36).

Таблица 1.36 – Условия и результаты синтеза стекол в системе PbF₂–PbO–B₂O₃

№	Состав	Условия синтеза			Результат
		Температура синтеза, °С	Время, часы	Форма	
1	50PbO – 50B ₂ O ₃ – 0,2 NdF ₃	860	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло сиреневого цвета. Без признаков кристаллизации.
2	40PbF ₂ – 27PbO –	860	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло лимонного цвета. Без при-

¹² Petrova O.B., Anfimova T.V., Kuznetsov E.V., Voronko Yu.K., Popov A.V., Shukshin V.E. Lead fluoroborate glasses and transparent glass ceramics doped with Nd³⁺. // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2010» St.Petersburg, Russia June 28-02 July, 2010, p. 80

¹³ Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. Активированные ионами Nd³⁺ свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе. // Оптический журнал, т. 78, №10, 2011, стр. 30-35

¹⁴ Petrova O., Sevostjanova T., Khomyakov A., Avetissov I. Luminescent Glass-Ceramics Based on Nanoparticles of Ba_xRE_{1-x}F_{2+x} and Pb_xRE_{1-x}F_{2+x} Solid Solutions into Fluoroborate // Phys. Status Solidi A. 2018. P. 1700446 (1 of 6)

¹⁵ Петрова О.Б., Щукина В.Е., Чередниченко А.Г., Шукшин В.Е. Свинцовофтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные ионами Nd³⁺. // Материалы XVIII всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 20-26 сентября 2012 г., с. 118-122.

¹⁶ Петрова О.Б., Щукина В.Е. Фтороборатные стеклокристаллические материалы с большой концентрацией фторида свинца, активированные ионами Nd³⁺. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXVI. 2012. №. 11, с. 50 – 55

№	Состав	Условия синтеза			Результат
		Температура синтеза, °С	Время, часы	Форма	
	33B ₂ O ₃				знаков кристаллизации.
3	40PbF ₂ – 27PbO – 33B ₂ O ₃ – 1NdF ₃	860	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло сиреневого цвета. Без признаков кристаллизации.
4	50PbF ₂ – 30PbO – 20B ₂ O ₃ – 1NdF ₃	860	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло сиреневого цвета без признаков кристаллизации.
5	35PbF ₂ – 37PbO – 28B ₂ O ₃ – 1NdF ₃	860	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло сиреневого цвета без признаков кристаллизации.
6	50PbF ₂ – 30PbO – 20B ₂ O ₃ – 0,33NdF ₃	838	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло с немного лимонным оттенком.
7	35PbF ₂ – 37PbO – 28B ₂ O ₃ – 0,33NdF ₃	842	0,5	Стальная форма	Прозрачное стекло с немного лимонным оттенком.
8		850	0,5	Стекло-углеродная форма	Частично закристаллизовалось, полупрозрачные тонкие чешуйки
9	70 PbF ₂ 20 PbO	850	0,5	Стальная форма	Практически полностью закристаллизовалось
10	10 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	900	0,75	Стальная форма, охлажденная до -5°C	Практически полностью закристаллизовалось
11		900	0,5	Алюминиевая форма	Полностью закристаллизовалось
12		850	0,5	Стальная форма	
13	70 PbF ₂ 10 PbO 20 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	930	0,75	Стальная форма, охлажденная до -5°C	Светло-фиолетовое прозрачное стекло
14		900	0,5	Алюминиевая форма	

№	Состав	Условия синтеза			Результат
		Температура синтеза, °С	Время, часы	Форма	
15	70 PbF ₂ 10 PbO 20 B ₂ O ₃	850	0,5	Стальная форма	Прозрачное слегка желтоватое стекло
16		850	0,75	Стальная форма, охлажденная до -5°С	
17	70 PbF ₂ 30 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	850	0,5	Стальная форма, охлажденная до -5°С	Светло-фиолетовое прозрачное стекло
18		850	0,5	Алюминиевая форма	
19	80 PbF ₂ 20 B ₂ O ₃ 1 NdF ₃	850	0,5	Стальная форма, охлажденная до -5°С	Светло-фиолетовое прозрачное стекло
20		850	0,5	Алюминиевая форма	

Состав 70PbF₂–20PbO–10B₂O₃–1NdF₃ кристаллизовался во всех испытанных условиях, поликристаллический материал был исследован методом РФА. Все пики на рентгенограмме (рис. 1.77) соответствуют низкотемпературной модификации α-PbF₂.

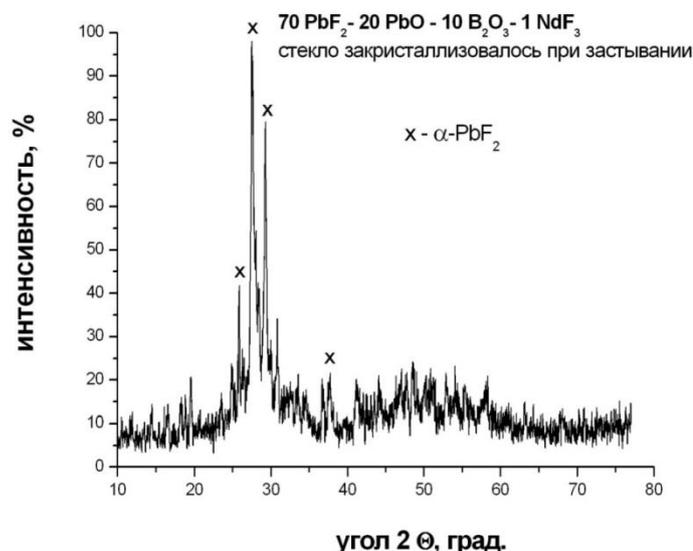


Рис. 1.77. РФА закристаллизованного при отливке состава 70 PbF₂ – 20 PbO - 10 B₂O₃ – 1 NdF₃.

Основные свойства стекол представлены с табл. 1.37.

Таблица 1.37 – Основные свойства стекол в системе $\text{PbF}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$

Состав шихты, мол. %			Характеристические температуры, °C ± 5		Свойства		
PbO	B ₂ O ₃	Галогенидный агент - PbF ₂	T _G	T _G	ρ ±0,05 г/см ³	n ±0,02	H, ±10 кг/мм ²
50	50	-			5,61	1,93	580
65	30	5	202	380	5,61	1,95	325
60	30	10	205	381	5,78	1,92	332
57	29	14			5,78	2,12	184
55	25	20	207	376	5,63	2,06	230
53	26	21			5,43	2,16	240
50	25	25	190	255, 372	5,80	2,03	235
48	24	28	192	255, 370	5,78	1,88	203
46	30	24			4,88	2,13	281
42	21	37			5,83	2,00	206
37	28	35	272	410, 502	6,02	1,83	312
31	16	53	217		5,57	2,02	207
30	20	50	259	390, 461	6,02	1,86	227
30	30	40			6,62	1,95	470
27	33	40	282	435, 510	6,50	1,81	365
10	20	70	157		5,56	1,96	285
-	30	70	235	370, 418	5,42	1,87	235
-	20	80	225	345, 445	6,13	1,92	262

Для нахождения характеристических температур стекла использовались дифференциально-термический анализ (рис. 178) и дилатометрический метод.

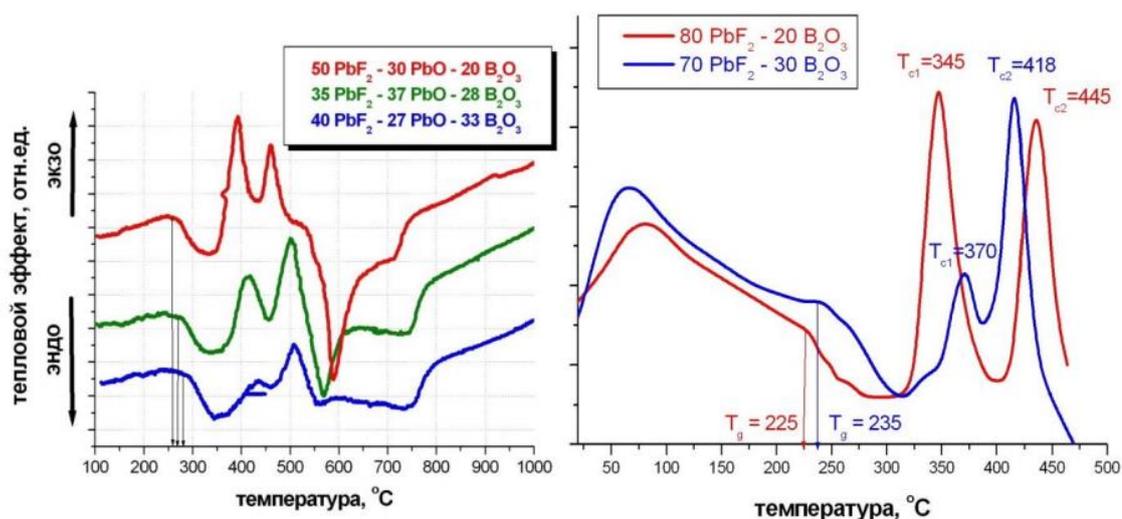


Рис. 1.78. Дериватограммы стекол в системе $V_2O_5 - PbF_2 - PbO$

Температура стеклования T_g для свинцово-боратных стёкол лежит в области $150-290^\circ C$. Исходя из этого, можно выбрать режим отжига для снятия термических напряжений. Критерий устойчивости ($\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ C$) показывает, что стекла очень устойчивы к кристаллизации. На дериватограмме стекол есть по два пика кристаллизации, т.е. может выделяться не менее двух кристаллических фаз.

Увеличение концентрации фтора в системе способствует снижению твердости. Показатель преломления стекол тем выше, чем больше общее содержание свинца в системе. При этом замена оксида на фторид заметно снижает значения показателей преломления, как и в [14]. Введение добавки 1 мол.% фторида неодима мало сказывается на показателях преломления, все отличия лежат в пределах погрешности измерения методом Лодочникова [160].

Для наиболее перспективных составов с наибольшим содержанием фторида свинца была определена дисперсия показателя преломления с помощью трех светофильтров, позволяющих проводить измерения для красной (619 нм), желтой (540 нм) и синей (488 нм) линий спектра. Показатели преломления в других областях спектра были рассчитаны по формуле Зельмейера:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = A - \frac{B}{\lambda^2}, \quad (6)$$

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

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

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c}. \quad (7)$$

На рис. 1.79 представлены зависимости показателя преломления стекол от длины волны. Закрашенными значками и сплошной линией показаны измеренные значения, пунктиром – рассчитанные.

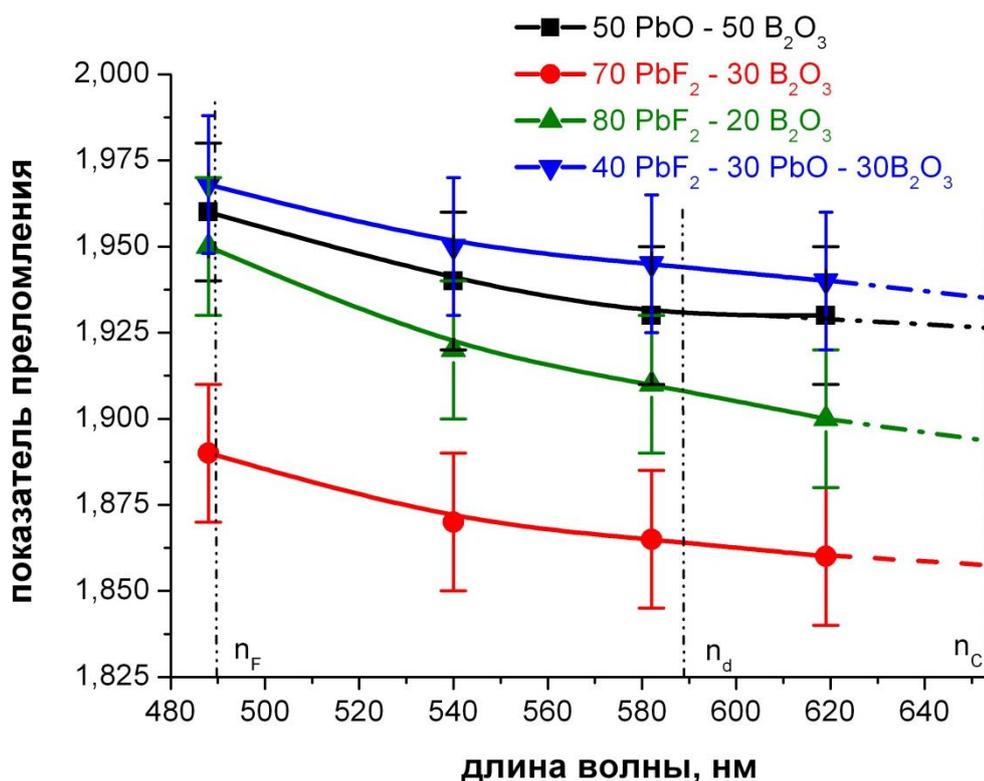


Рис. 1.79. Зависимость показателя преломления стекол в системе $B_2O_3 - PbF_2 - PbO$ от длины волны

Значение параметров уравнения Зельмейера и дисперсия показаны в табл. 1.38. Показатели преломления стекол выше, чем у β - PbF_2 , однако, т.к. их дисперсия существенно выше, то в районе рабочих длин волн (1,05 мкм) показатели преломления будут близки, что обеспечит наименьшие потери в этом оптическом диапазоне.

Таблица 1.38 - Показатели преломления стекол.

	Состав стекла			
	80PbF ₂ - 20B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	70PbF ₂ - 30B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	40PbF ₂ - 30PbO - 30B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	40PbF ₂ - 30PbO - 30B ₂ O ₃
Измеренные показатели преломления				
n, при $\lambda=540$ нм $\pm 0,02$	1,92	1,87	1,95	1,95
n, при $\lambda=582$ нм $\pm 0,02$	1,91	1,86	1,95	1,95
n, при $\lambda=619$ нм $\pm 0,02$	1,90	1,85	1,93	1,94
n_F , при $\lambda=488$ нм	1,95	1,89	1,96	1,96

		Состав стекла			
		80PbF ₂ - 20B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	70PbF ₂ - 30B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	40PbF ₂ - 30PbO - 30B ₂ O ₃ - 1NdF ₃	40PbF ₂ - 30PbO - 30B ₂ O ₃
±0,02					
Параметры уравнения Зельмейера	A	0,426±0,004	0,4317±0,0004	0,365±0,006	0,397±0,007
	B	16350±134	28679±15	18929±202	28917±231
Рассчитанные показатели преломления					
n _F , при λ=488 нм ±0,03		1,95	1,89	1,96	1,96
n _d , при λ=587 нм ±0,03		1,91	1,86	1,95	1,95
n _c , при λ=653 нм ±0,03		1,89	1,85	1,93	1,93
n, при λ=1,05 мкм ±0,03		1,85	1,83	1,90	1,90
Средняя дисперсия (n _F -n _c)×10 ⁵		6000	4000	3000	3000
Коэффициент дисперсии (число Аббе)		15	22	32	32

По соотношению показателя преломления и дисперсии полученные стекла относятся к сверхтяжелым флинтам, тяжелым флинтам и тяжелым баритовым флинтам.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использовался для определения реальной концентрации элементов в стеклах (табл. 1.39).

Таблица 1.39 – Результаты элементного анализа стекол в системе PbF₂ - PbO – B₂O₃

Состав шихты	Улетучивание F, отн. %	Улетучивание Pb, отн. %	Вхождение Al, мол. %
50PbO – 50B ₂ O ₃ – 0,2 NdF ₃	-	2±1	2±1
40PbF ₂ – 27PbO – 33B ₂ O ₃ – 1NdF ₃	11±3	6±2	6±1
50PbF ₂ – 30PbO – 20B ₂ O ₃ – 0,33NdF ₃	11±3	6±3	8±1

Состав шихты	Улетучивание F, отн. %	Улетучивание Pb, отн. %	Вхождение Al, мол. %
80 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	15±3	7 ±3	10±1
70 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	14±2	7 ±3	9±1
70 PbF ₂ -10 PbO - 20 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	13±3	4 ±3	9±1

Введение небольших добавок оксида алюминия может способствовать лучшему удержанию фтора в расплаве [14, 77], улучшению механических свойств стекла [158], а также способствовать более равномерному распределению активаторов в стекле [159]. Для многих систем отрицательного влияния на спектрально-люминесцентные свойства стекол не выявлено [158].

Таким образом, из данных элементного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Улетучивается около 14 % F.
2. По изменению соотношения В и Pb, можно сказать, что фторид свинца улетучивается интенсивнее, чем оксид (фторид) бора. Недостаток свинца составляет от 4 до 7% относительно шихты. Таким образом, основной механизм улетучивания из расплава - улетучивание непосредственно фторида свинца, который превосходит как обменный механизм $B_2O_3 + 3 PbF_2 = 2 BF_3 \uparrow + 3 PbO$, так и пиролиз и улетучивание оксида бора.

Коротковолновый край пропускания стекла (рис. 1.80), легированного Nd³⁺, лежит в районе 360 нм, небольшое поглощение в районе 440-490 нм, обеспечивающее слабо-желтоватый цвет стекол, связан, видимо, с ионами Pb²⁺.

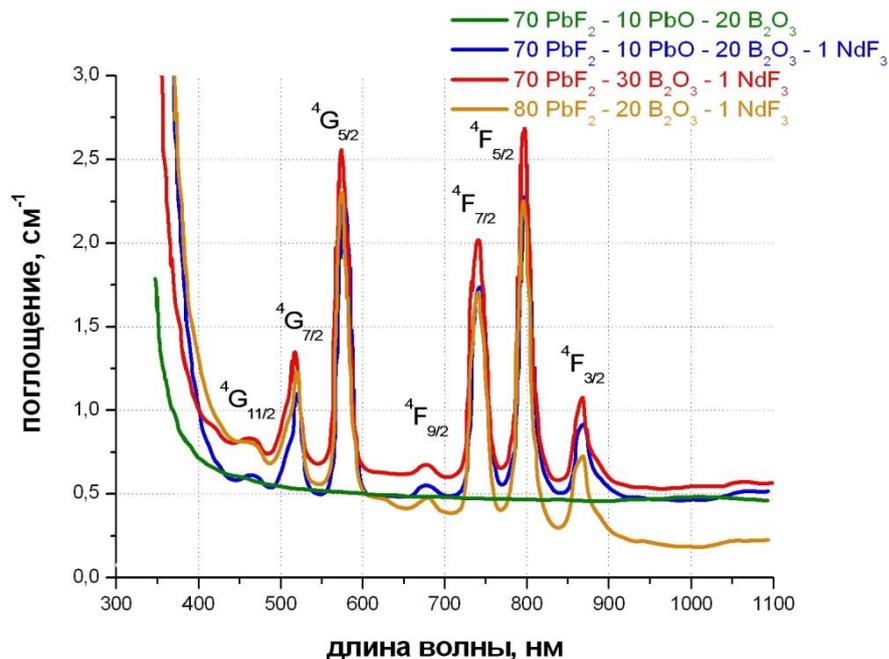
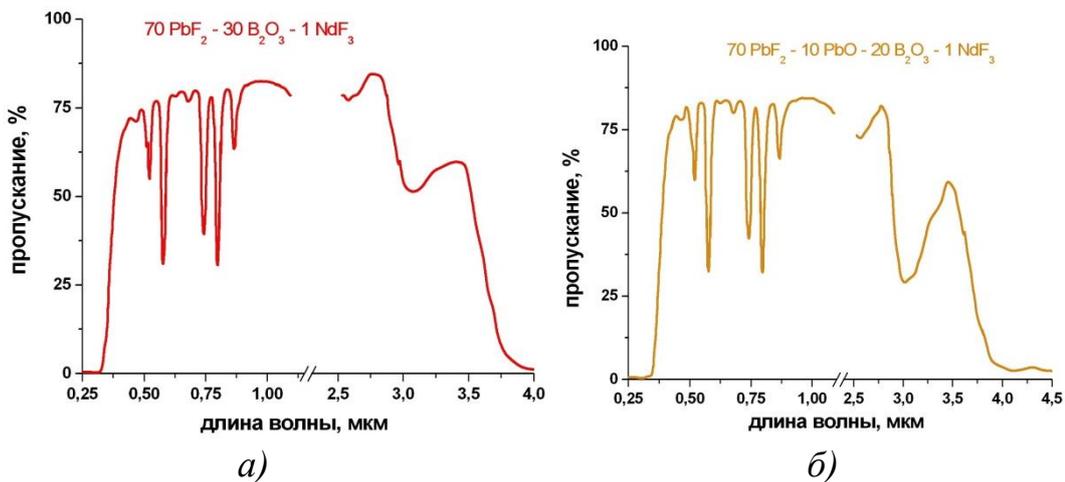


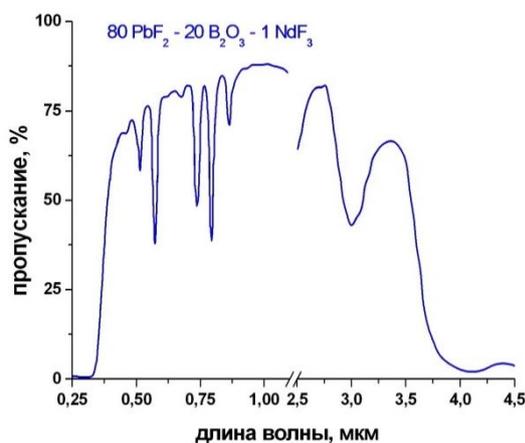
Рис. 1.80. Спектры поглощения стекол в системе $V_2O_5 - PbF_2 - PbO$

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

Небольшое различие в поглощении обусловлено качеством стекол.

На рис.1.81 приведены обзорные спектры пропускания стекол в видимом и ИК диапазонах.





в)

Рис. 1.81. Спектры пропускания стекол:

- а) $70 \text{ PbF}_2 - 30 \text{ B}_2\text{O}_3 - 1 \text{ NdF}_3$ толщина 1,5 мм
- б) $70 \text{ PbF}_2 - 10 \text{ PbO} - 20 \text{ B}_2\text{O}_3 - 1 \text{ NdF}_3$ толщина 1,8 мм
- в) $80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3 - 1 \text{ NdF}_3$ толщина 1,7 мм

На спектрах видны все типичные полосы поглощения для стекол, легированных Nd^{3+} , линии поглощения на спектрах образованы электронными переходами с основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ иона Nd^{3+} на возбужденные уровни, подписанные на рис.1.75.

Полоса на 2900-3100 нм (рис. 1.81) не относится к поглощению ионов Nd^{3+} . По данным [140], она связана со структурой стекла и отвечает колебаниям между боратными группировками. Однако, более вероятно, что в этой области наблюдается поглощение ОН-групп [137], неизбежно присутствующих в боратных стеклах, если не проводились специальные мероприятия по удалению вода и ее производных.

Длинноволновый край пропускания стекол существенно смещен в ИК-область с увеличением содержания фторида свинца: от 2,75 мкм (стекло $33\text{PbO}-67\text{B}_2\text{O}_3$ [140]) до 3,7 мкм в $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$.

Была исследована люминесценция стекол разного состава, легированных Nd^{3+} на переходе $^4\text{F}_{3/2}-^4\text{I}_{11/2}$ (рис.1.82).

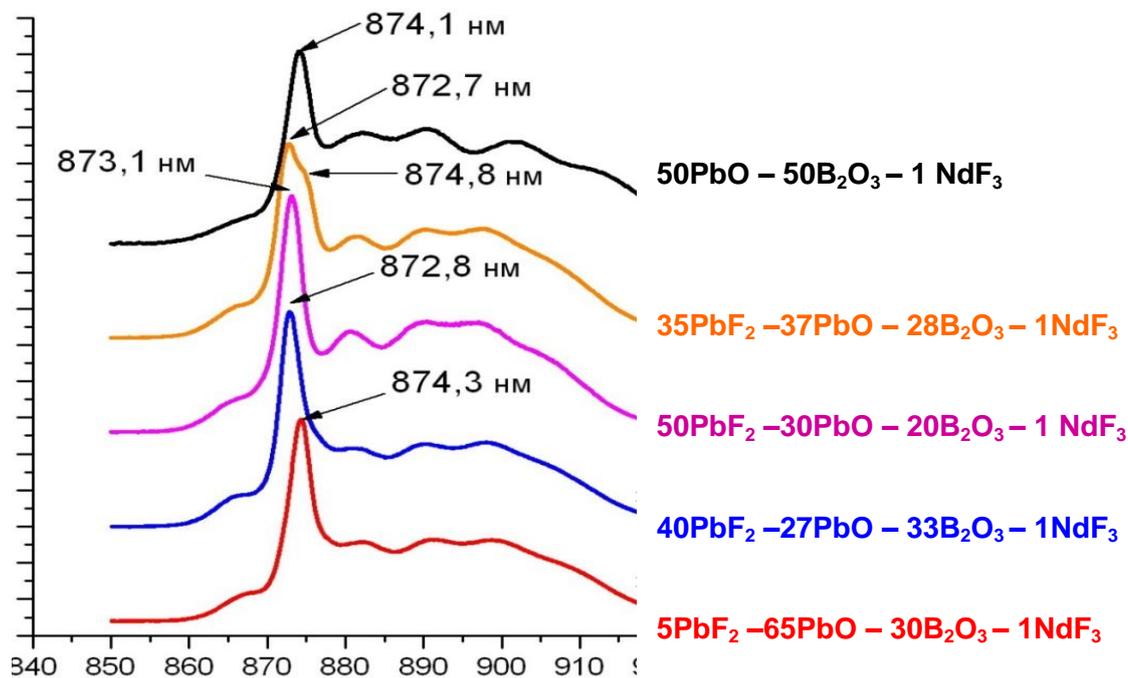
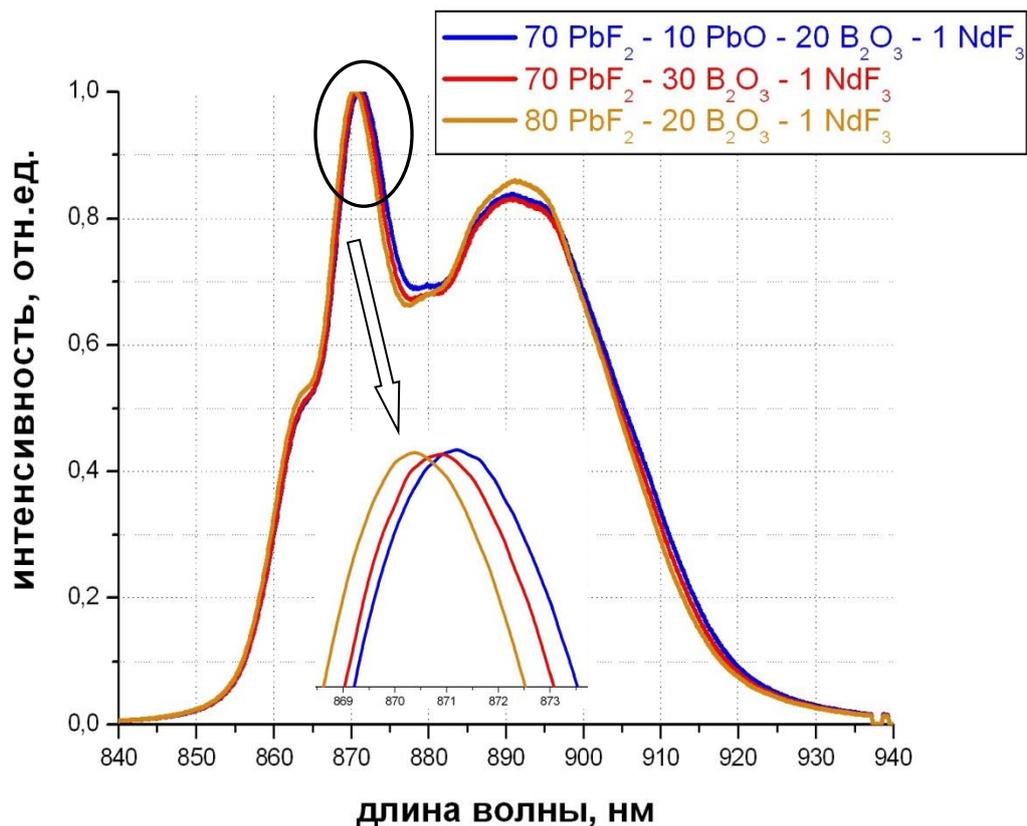


Рис. 1.82. Спектры люминесценции стекол в системе B₂O₃ – PbF₂ – PbO.
 На врезке – укрупненный фрагмент максимума
 межштарковского перехода «0-0»

Контур линий спектров люминесценции ионов Nd³⁺ имеет стандартный для «неодимовых» стекол вид [139] - широкая полоса, состоящая из перекры-

вающихся линий межштарковских переходов между состояниями $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением.

Увеличение концентрации фтора в стеклах системы смещает максимумы спектральных линий основного межштарковского перехода (872-875нм) ионов Nd^{3+} в коротковолновую область.

Спектральная линия, образованная основным межштарковским переходом иона Nd^{3+} для стекла состава $35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-1NdF_3$ возможно является следствием суперпозицией спектральных линий групп оптических центров ионов Nd^{3+} образованных локальным окружением, реализующимся в стеклах состава $5PbF_2-65PbO-30B_2O_3-1NdF_3$ и $50PbF_2-30PbO-20B_2O_3-1NdF_3$.

Для более тщательного анализа спектров люминесценции исследуемых образцов были получены спектры люминесценции поликристалла твердого раствора на основе $\beta-PbF_2$, номинального состава $Pb_{0.99}Nd_{0.01}F_{2.01}$ полученного твердофазным синтезом в течение 2-х часов при $520^\circ C$ во фторирующей атмосфере (рис 1.83).

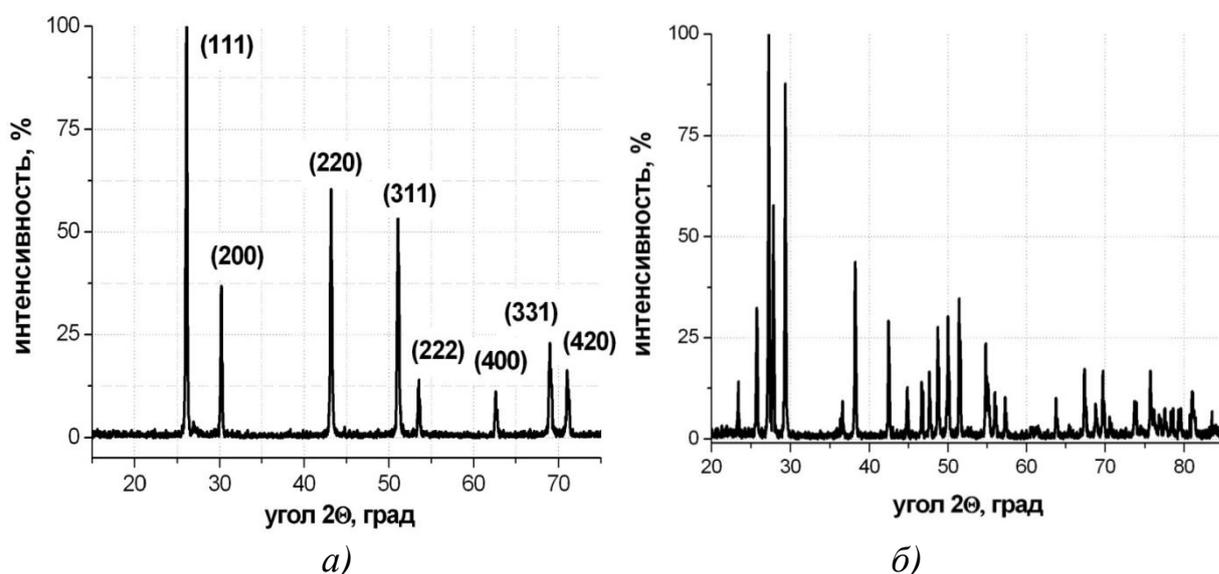


Рис. 1.83. Рентгенограмма порошков: а) $Pb_{0.99}Nd_{0.01}F_{2.01}$ и б) $\alpha-PbF_2$

Все пики на рентгенограмме соответствуют $\beta-PbF_2$. Расчет параметра ячейки по данным РФА показал, что $a = 5,939 \text{ \AA}$. Для чистого $\beta-PbF_2$ параметр ячейки равен $a = 5,940 \text{ \AA}$. Изменение параметра связано с вхождением неодима в структуру с образованием твердого раствора. На рис. 1.83 б все

пики на рентгенограмме соответствуют низкотемпературной модификации α - PbF_2 .

Спектры КРС (рис. 1.84) были сняты с реактива PbF_2 и синтезированного $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$

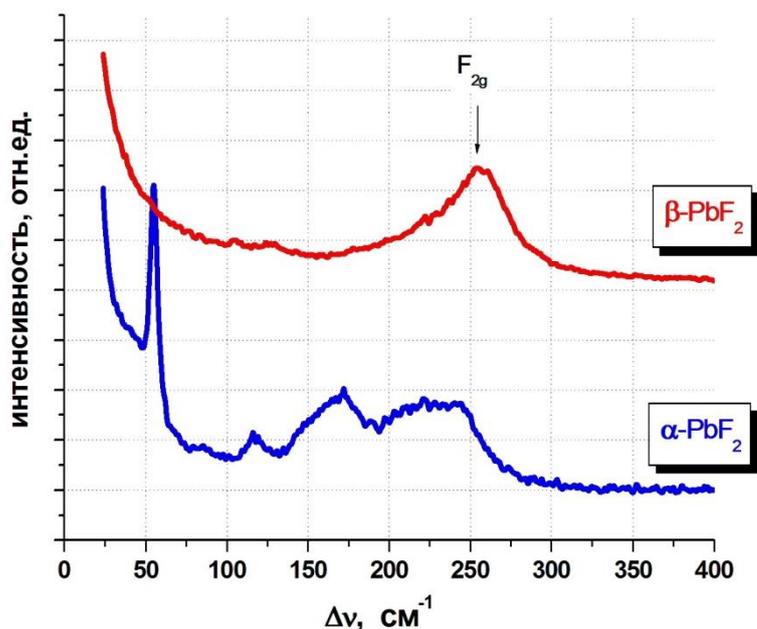


Рис. 1.84. Спектры комбинационного рассеяния света во фторидах свинца

На спектре КРС $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ видна интенсивная полоса с максимумом на 256 см^{-1} , она соответствует трижды вырожденному колебанию флюоритовой структуры, обладающей по [161] полным колебательным представлением

$$\Gamma = F_{1u} (\text{ИК}) + F_{2g} (\text{КР}) \quad (8).$$

В спектре КРС кристаллов неискаженного флюоритового типа будет наблюдаться одна линия, частота этой линии для PbF_2 равна 256 см^{-1} .

Однако в нашем случае полоса несколько размыта, что может быть связано с деформацией структуры, связанной с вхождением ионов неодима в решетку. Для α - PbF_2 характерны полосы с максимумами на $54, 115, 173$ и 230 см^{-1} .

В литературе отсутствует детальное исследование спектроскопических свойств иона неодима в β - PbF_2 . Кристаллическая структура фторида свинца аналогична кристаллической структуре BaF_2 , детальная спектроскопия ионов

Nd^{3+} в которой была проведена в работе [161]. Установлено наличие различных групп оптических центров иона неодима в кристаллах BaF_2 в том числе парные центры.

Спектры люминесценции Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ в твердом растворе $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ (рис. 1.85) довольно сложны. С точки зрения штарковского расщепления нижний уровень ${}^4\text{I}_{9/2}$ расщеплен на 5 подуровней, а верхний ${}^4\text{F}_{3/2}$ - на 2 подуровня. Таким образом, может наблюдаться максимально 10 межштарковских переходов. Однако два близкорасположенных максимума в области 868 и 872 нм наблюдаются и в BaF_2 относятся к одному межштарковским переходу «0-0». Характерно, что оба эти максимума наблюдаются как при комнатной температуре, так и при 77 К практически без изменения длины волны.

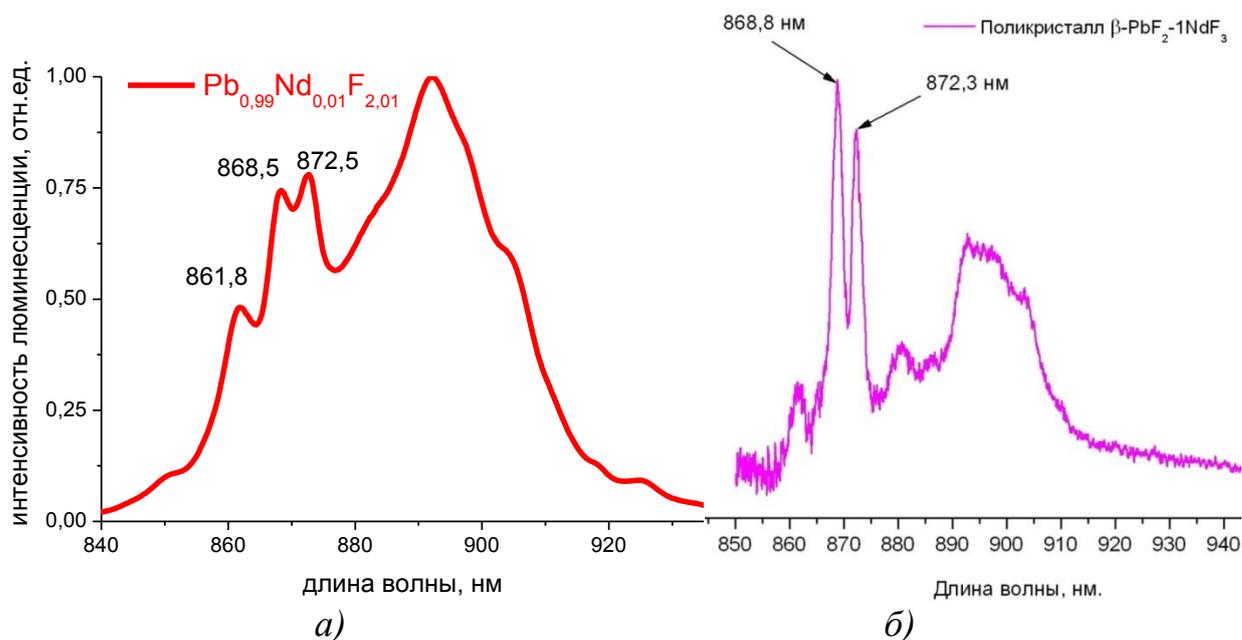


Рис. 1.85. Спектр люминесценции поликристалла номинального состава $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$: а) при 300 К, б) при 77 К¹⁷

По-видимому, наблюдаемые максимумы спектральных линий 868 и 872 нм образованы основными межштарковскими переходами 2х разных оптических центров. Из анализа кинетик затухания люминесценции приведенных на рис. 1.86 можно сделать вывод о том, что на начальном этапе распада

¹⁷ Измерения кинетики люминесценции ионов Nd^{3+} и спектров люминесценции при 77 К проведены в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, автор благодарит сотрудника ИЦЛИТ ИОФ РАН к.ф.-м. н. А.В. Попова

основной вклад вносят оптические центры неодима с малым временем жизни (30 мкс) и сильным тушением люминесценции, что характерно для парных оптических центров.

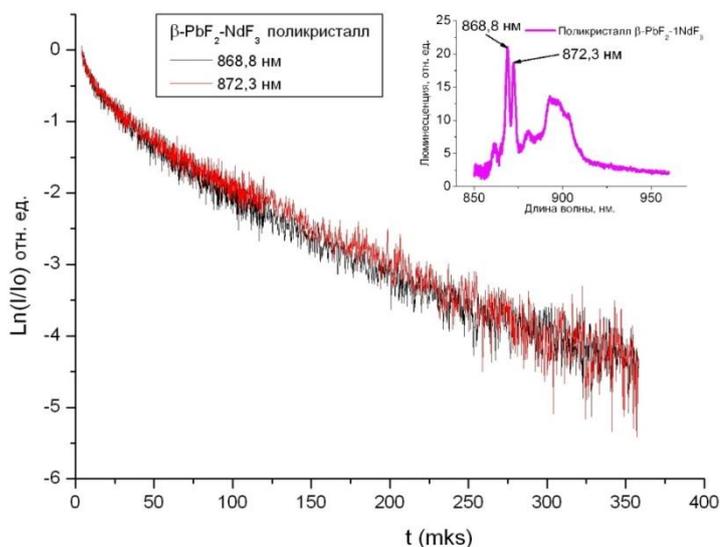


Рис. 1.86. Кинетика люминесценции $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ на длинах волн 868,8 нм и 872,3 нм.

Кинетика люминесценции (рис. 1.86) не моноэкспоненциальна, что говорит о наличии 2-х или более центров люминесценции. Преимущественный вклад в начало кинетики дают парные центры неодима, поэтому из-за явления тушения время жизни равно 30 мкс. В конце кривой распада время жизни 110 мкс.

Отсутствие различий во временах жизни (среднее $\tau_{\text{люм}} = 70$ мкс для обеих кинетик.) для двух разных максимумов люминесценции говорит о том, что оба основных пика люминесценции являются суперпозицией люминесценции быстрых и медленных центров, образуя, таким образом, люминесцентную группу.

С увеличением количества фторида свинца в стекле максимумы спектральных линий смещаются в коротковолновую область (рис. 1.82), также как и в силикатных системах (рис. 1.50). Видно, что изменение длины волны не линейно (рис. 1.87). На первом участке (при малых концентрациях фтора) ближайшее окружение иона неодима кислородное, и уменьшение длины волны происходит медленно. Затем в районе 50% PbF_2 в первой координацион-

ной сфере начинает преобладать фтор, и уменьшение длины волны идет эффективней.

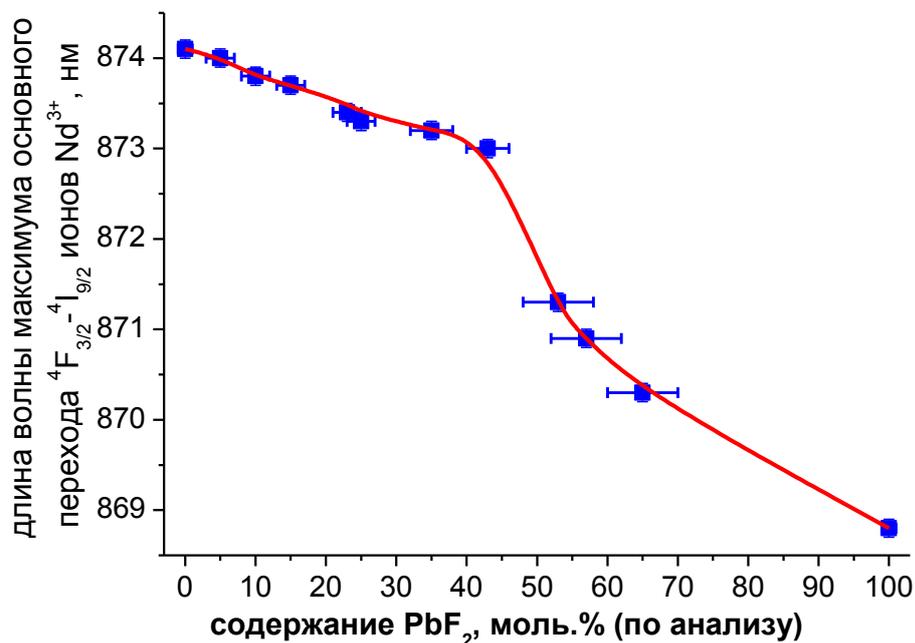


Рис. 1.87. Зависимость длины волны максимума основного перехода Nd³⁺ от содержания PbF₂ в стеклах системы PbF₂–PbO–B₂O₃

Эта зависимость может служить основой экспресс-методики определения концентрации фторида свинца в стеклах системы PbF₂–PbO–B₂O₃–NdF₃. Получение спектра люминесценции с помощью приборов типа QE65000 Ocean Optics, а также пробоподготовка, гораздо проще и быстрее, чем использование РСМА.

Термообработка стекол

На первом этапе температуры термообработок выбирались из данных ДТА (рис. 1.78), как температуры пиков кристаллизации. Затем, исходя из результатов кристаллизации на первом этапе, были выбраны дополнительные температуры обработки. Режимы термообработок представлены на схемах (рис. 1.88).

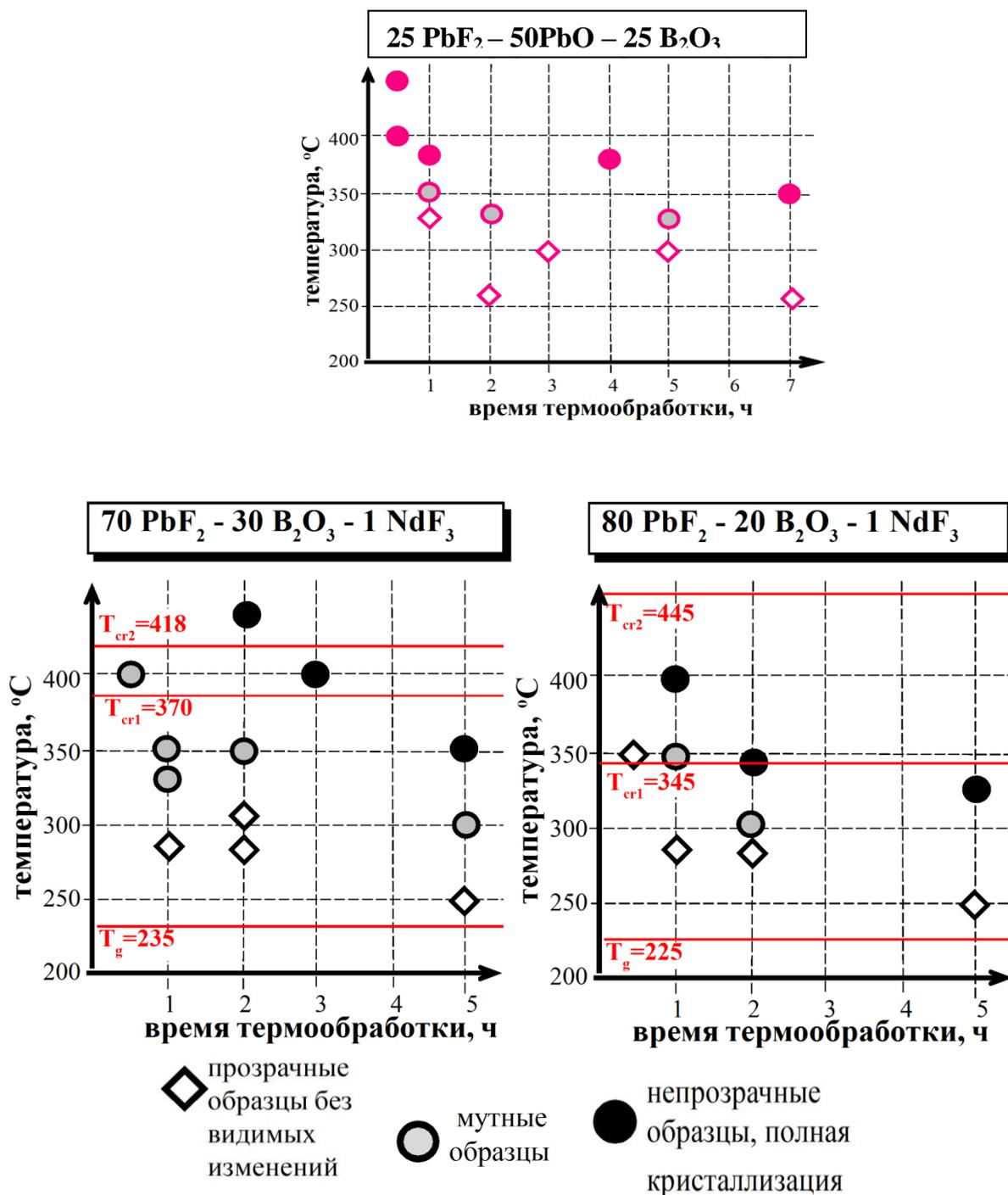


Рис. 1.88. Поведение стекол системы PbF₂ - PbO - V₂O₃ при термообработках.

Из схем видно, что стекла выдерживают длительный перегрев выше температуры стеклования без видимых изменений. Затем следует область, в которой образцы оплавливались и помутнели.

Фотографии стекол до и после термообработки представлены на рис. 1.89.

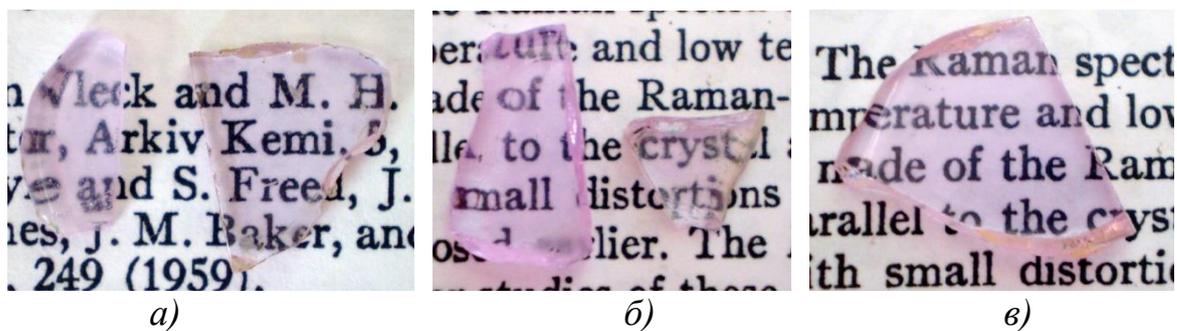
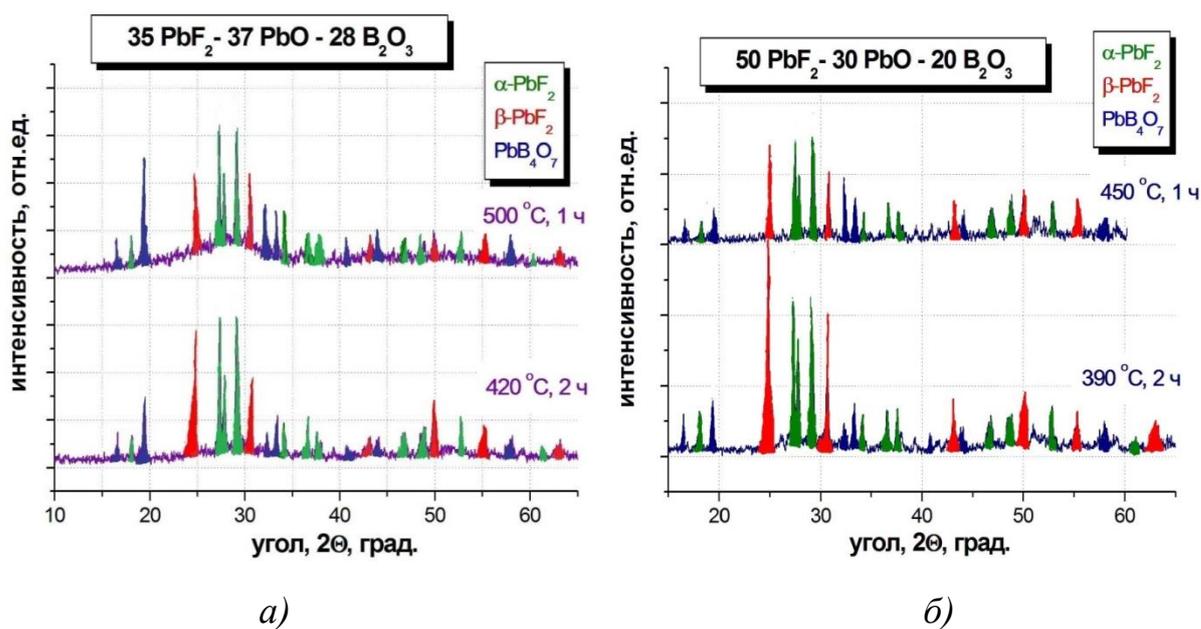


Рис. 1.89. Внешний вид стекол
 а) $70\text{PbF}_2 - 10\text{PbO} - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{NdF}_3$
 до (справа) и после (слева) термообработки при 270°C .
 б) $70\text{PbF}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{NdF}_3$
 до (слева) и после (справа) термообработки при 300°C .
 в) $80\text{PbF}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{NdF}_3$ после термообработки при 270°C .

Для определения кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах после термообработки, был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 1.90).



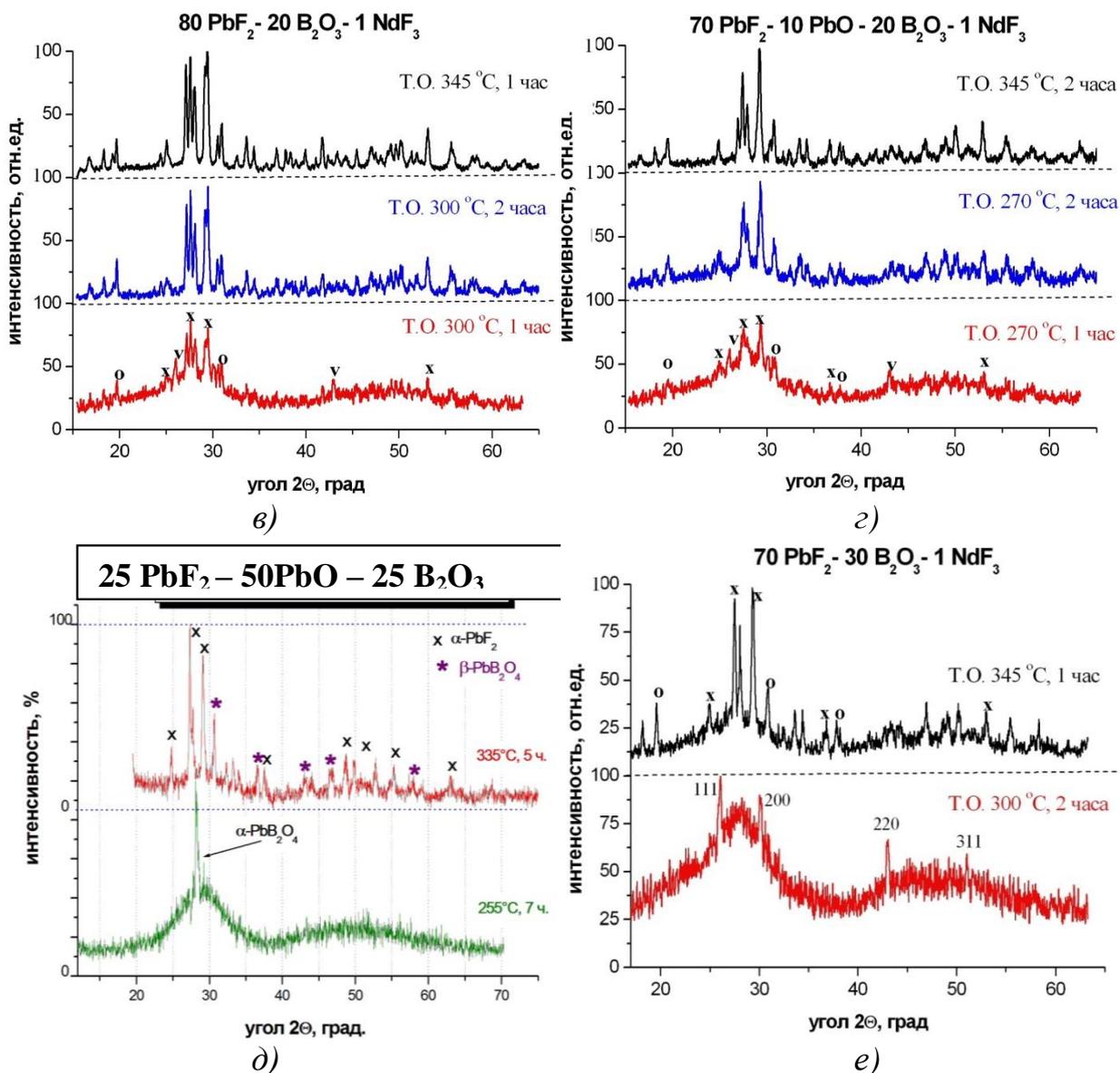


Рис. 1.90. Результаты РФА термообработанных стёкол:

- а) 35 PbF₂ - 37 PbO - 28 B₂O₃
- б) 50 PbF₂ - 30 PbO - 20 B₂O₃
- в) 80 PbF₂ - 20 B₂O₃ - 1NdF₃
- г) 70PbF₂ - 10PbO - 20B₂O₃ - 1NdF₃
- д) 25 PbF₂ - 50 B₂O₃ - 25 B₂O₃
- е) 70 PbF₂ - 30 B₂O₃ - 1NdF₃

Рентгенограммы закристаллизованных при высоких температурах стекол похожи, преобладает α -PbF₂, образуются также бораты, в основном, PbV₄O₇ (менее интенсивные пики относятся к α -Pb₂V₂O₅, и PbV₂O₄).

При более низких температурах увеличивается объем аморфной фазы, но состав кристаллических фаз практически не меняется. Низкотемпературный пик отвечает за кристаллизацию фторидных, а высокотемпературный –

боратных фаз. Так как низкотемпературный пик лежит ниже температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ (335°C), то выделение низкотемпературной фазы $\alpha\text{-PbF}_2$ вполне объяснимо.

Однако, на рентгенограммах стекол, закристаллизованных при низкой температуре и меньшем времени выдерживания, можно наблюдать пички и $\beta\text{-PbF}_2$. Можно предположить, что первой начинает кристаллизоваться в неравновесных условиях именно эта фаза, а потом она трансформируется в термодинамически равновесную при данной температуре низкотемпературную модификацию.

В стекле $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при низкотемпературной кристаллизации (300°C) получен СКМ, в котором наблюдается одна фаза $\beta\text{-PbF}_2$, которая является наиболее выгодной для целей спектроскопии. Надо обратить внимание на то, что температура (300°C) ниже температуры фазового перехода во фториде свинца, и значительно ниже пика кристаллизации в этом стекле (370°C) и близко к температуре стеклования. Мы предполагаем, что в связи с этим, в условиях термообработки вязкость стекла была велика и препятствовала переходу $\beta \rightarrow \alpha$ в зарождающейся кристаллической фазе.

Значения параметра решетки $\beta\text{-PbF}_2$ в этом СКМ соответствует $5,921\text{\AA}$, что соответствует твердому раствору состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ (уравнения Вегарда для твердых растворов $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3$ из [51]). Таким образом, эффективный коэффициент распределения неодима между стеклом и кристаллитами значительно больше 1. Оценочные значения размера кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера соответствуют 10 нм.

С закристаллизованных стёкол был снят спектр КРС. Результаты представлены на рис. 1.91.

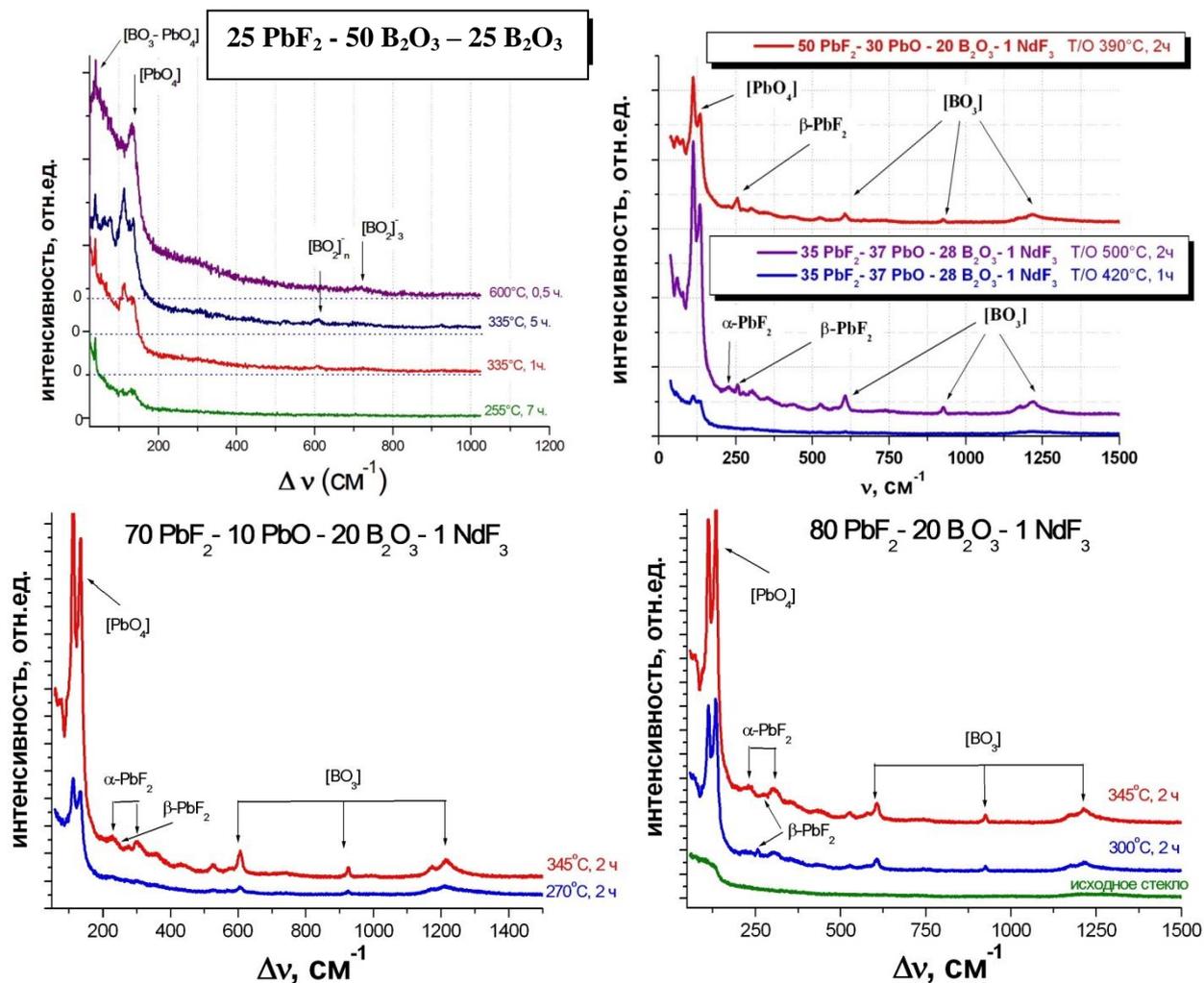


Рис. 1.91. Спектры комбинационного рассеяния света в закристаллизованных при различных режимах термообработки стеклах

На спектре КРС закристаллизованного стекла $25\text{PbF}_2\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3$ имеются следующие полосы: наиболее интенсивные и узкие на 112 , 135 и 40см^{-1} , и широкие и менее интенсивные полосы на 620 и 720см^{-1} . Линия 620см^{-1} относится к колебаниям метаборатной группировки цепочечного типа, а линия на 710см^{-1} - метаборатной группировки кольцевого типа (борк-сольного кольца либо подобных группировок с большим числом членов). Эти группировки являются основными элементами свинцово-боратных фаз. Линия 112см^{-1} может относиться как к колебаниям Pb-O в непиримидальных структурах [18] так к колебаниям Pb-F в некубической модификации фторида свинца (рис. 1.84).

Структура метаборатов свинца составлена из пирамид PbO_4 и метаборатных группировок. Пирамида PbO_4 существует в обеих модификациях ок-

сида свинца. Расстояния Pb - O составляют 2,31 Å (для низкотемпературной модификации) и 2,36 Å (для высокотемпературной модификации).

На спектрах КРС закристаллизованных стекол с большим содержанием фторида свинца имеются полосы: на 114, 135, 230, 256, 310, 606, 928 и 1223 см⁻¹.

Линия 114 см⁻¹ также как и 112 см⁻¹ может относиться как к колебаниям Pb-O или Pb-F в некубической модификации фторида свинца.

Линия 135 см⁻¹ относится к колебаниям пирамиды [PbO₄].

Линия 230 см⁻¹ и 310 см⁻¹ относится к колебаниям α-PbF₂

Линия 256 см⁻¹ – колебания флюоритовой фазы β-PbF₂

Три линии 606, 928 и 1223 см⁻¹ относятся к колебаниям изолированного треугольника [BO₃]: типичной группировки ортоборатов, 928 см⁻¹ дышащее колебание A_{1g}, 606 и 1223 см⁻¹ – колебания E_g. На спектре видно, что интенсивность центрального колебания ниже интенсивности боковых. Такой вид характерен для соединений с большой долей ковалентности связи между анионом (изолированным треугольником [BO₃]) и катионом. Очевидно, что связь Pb - [BO₃] более ковалентна, чем связь La - [BO₃] в ортоборатах РЗЭ.

Таким образом, данные КРС и РФА указывают на одинаковые кристаллические фазы, выделяющиеся в стекле при кристаллизации.

Изменение свойств стекол после кристаллизации показано в табл. 1.40

Таблица 1.40 – Изменение свойств стекол после термообработки.

Свойство	До Т.О.	После Т.О.	% изменения
25 PbF₂ - 50 B₂O₃ - 25 B₂O₃ - 1NdF₃			
Плотность, г/см ³ ±0,05	5,82	6,59	12
Показатель преломления (λ=582 нм) ±0,02	2,00	2,07	3
Микротвердость, кг/мм ² ±10	206	292	29
70 PbF₂ - 10 PbO - 20 B₂O₃ - 1NdF₃			
Плотность, г/см ³ ±0,05	5,30	5,70	8
Показатель преломления (λ=582 нм) ±0,02	2,05	1,95	- 5
Микротвердость, кг/мм ² ±10	285	300	5
Пропускание, см ⁻¹ (λ=1050 нм)	0,49	0,84	70

Свойство	До Т.О.	После Т.О.	% изменения
70 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 1NdF ₃			
Плотность, г/см ³ ±0,05	5,42	6,27	16
Пропускание, см ⁻¹ (λ=1050 нм)	0,53	0,62	17
80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ - 1NdF ₃			
Плотность, г/см ³ ±0,05	6,13	6,68	9
Показатель преломления (λ=582 нм) ±0,02	1,91	1,87	- 2
Микротвердость кг/мм ² ±10	262	320	22
Пропускание, см ⁻¹ (λ=1050 нм)	0,14	0,21	50

После термообработки плотность увеличилась, что можно объяснить формированием кристаллических фаз с большей плотностью (плотность β-PbF₂ 7,7 г/см³, α-PbF₂ - 8,24 г/см³). Термообработка приводит к увеличению средней микротвёрдости, следовательно, стёкла после термообработки частично закристаллизовались. После термообработки произошло увеличение показателя преломления. Это также является признаком произошедших в стекле структурных изменений. При этом показатель преломления падает, что связано с показателями преломления выделяющихся фаз (β-PbF₂ 1,77)

Поглощение стекол состава 70PbF₂-30B₂O₃-1NdF₃ и 80PbF₂-20B₂O₃-1 NdF₃ после термообработки при 300°C практически не изменилось, в то время как при 400°C значительно возросло. В стекле состава 70PbF₂-10PbO-20B₂O₃-1NdF₃ произошли незначительные изменения в сторону увеличения интенсивности поглощения термообработанных стекол. Такие изменения можно объяснить рассеянием света на кристаллитах в СКМ (рис. 1.92).

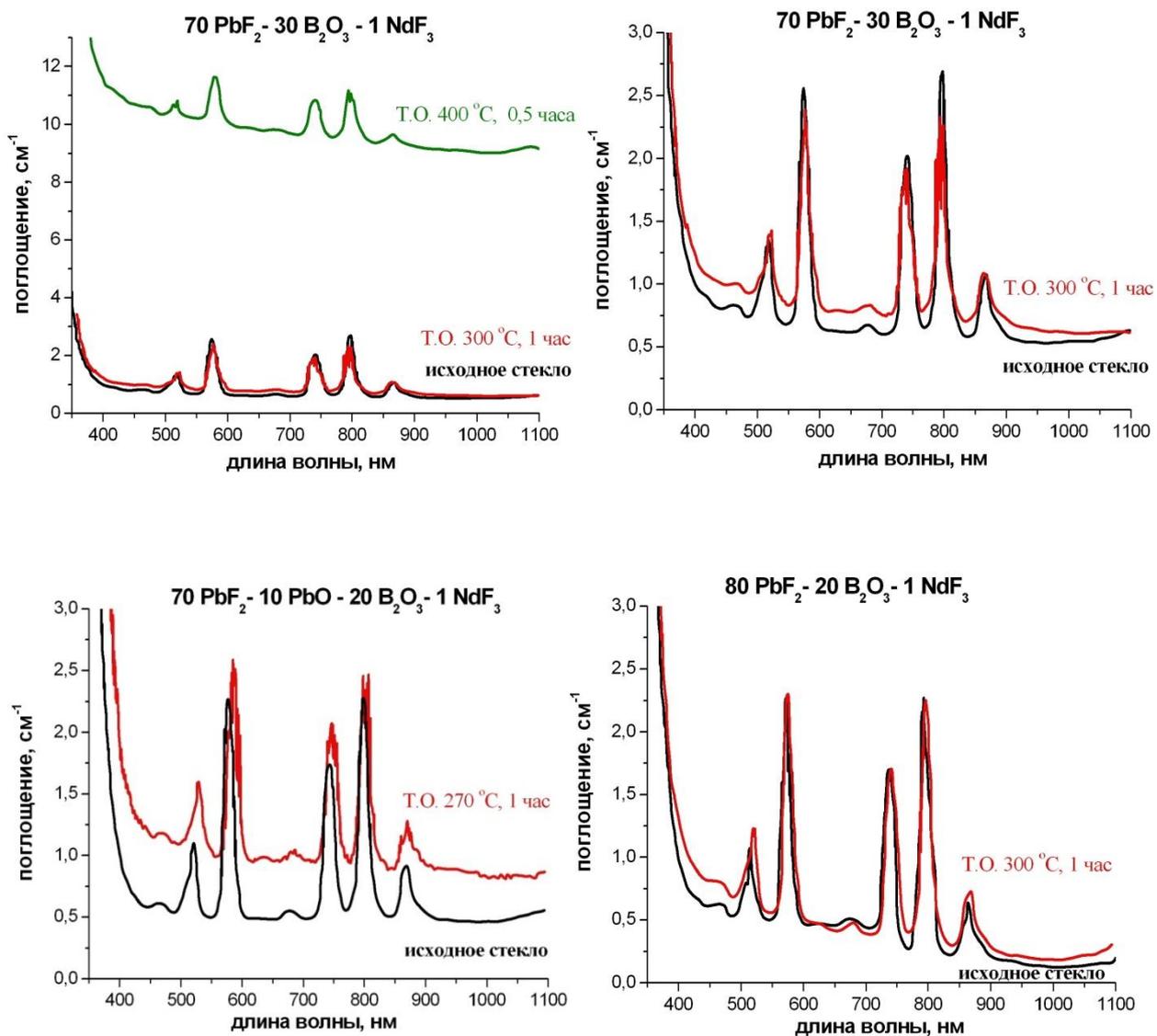


Рис. 1.92. Спектры поглощения термообработанных стекол.

Из-за малой информативности и однообразности, спектры поглощения на отдельных переходах за вычетом вклада рассеяния (рис. 1.93) показаны только для состава $25\text{PbF}_2-50\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$.

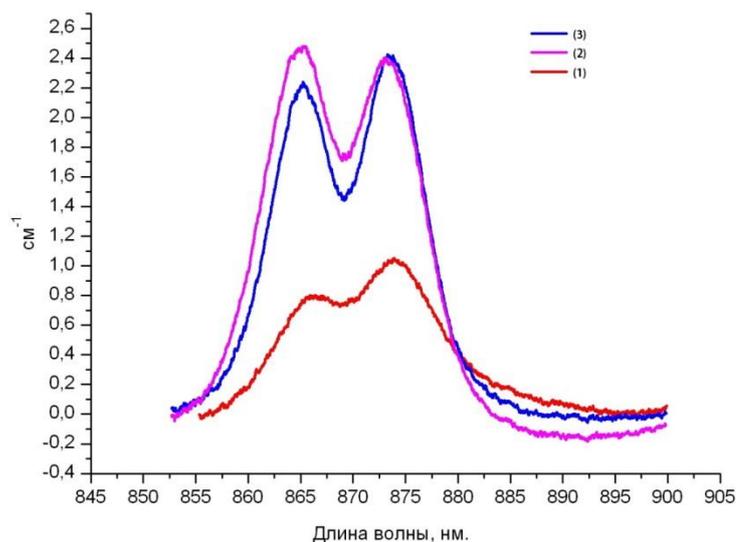


Рис. 1.93. Спектры поглощения состава $25\text{PbF}_2\text{-}50\text{PbO}\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$:
 (1) - стекло при 300К;
 (2) - стекло при 77К;
 (3) - СКМ Т.О.=300°С при 77К

Контур линий сохраняет характерный для стекол вид – две сильно неоднородно уширенные полосы, вызванные переходами с уровня $^4\text{I}_{9/2}$ на два штарковских подуровня $^4\text{F}_{3/2}$. При переходе от стекла к СКМ вид спектра практически не изменился. Вид спектра при 300 К говорит о размытии линий за счет температурных колебаний решетки.

Исследование изменений спектров люминесценции стекол после частичной кристаллизации в сравнении со спектрами поликристаллических образцов фаз, которые могут формироваться в СКМ, показаны на рис. 1.94 - 1.98.

По характеру спектра поликристаллического образца $50\text{PbO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ (рис. 1.94) можно заключить, что ионы Nd^{3+} входят как в кристаллическую фазу, так и в аморфную фазу, представленную границей раздела зерен. Спектр СКМ является суперпозицией спектров стеклянного и поликристаллического образцов, причем доля неодима в стеклофазе намного больше, что связано с малым коэффициентом распределения неодима между кристаллической и стеклофазой при неравновесной кристаллизации из стекла.

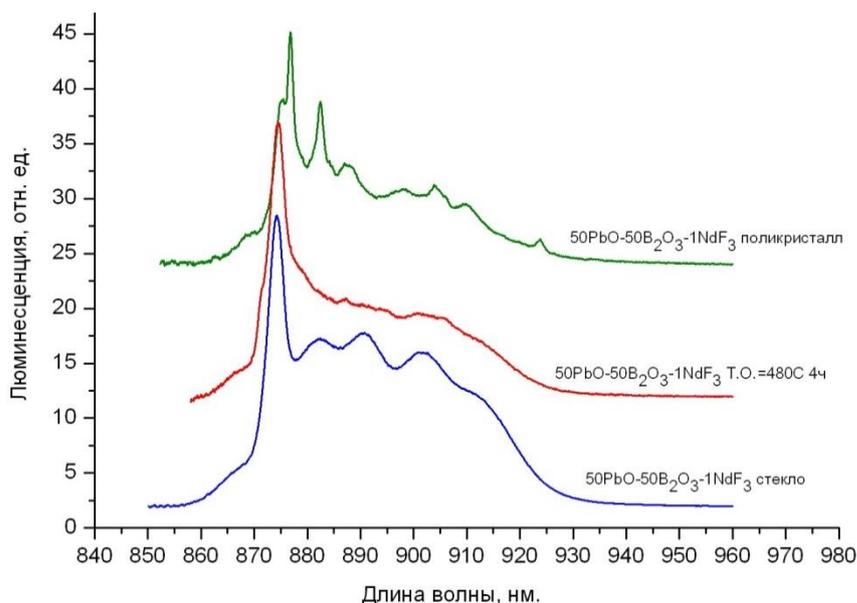


Рис. 1.94. Спектры люминесценции образцов номинального состава $50\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ при 77 К

По данным КРС и РФА при 300°C в стеклах состава $25\text{PbF}_2-50\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ образуется только $\alpha\text{-PbF}_2$. Линия образца (рис. 1.95) после Т.О.= 300°C образована разными группами центров иона Nd^{3+} , поэтому можно наблюдать смещение в коротковолновую область, что может свидетельствовать об изменении окружения неодима.

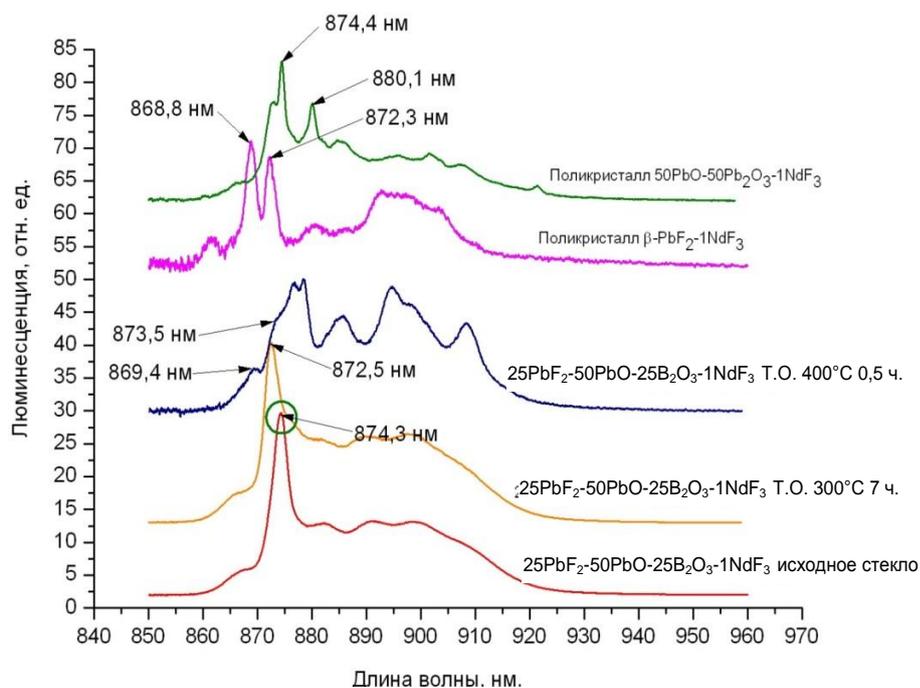


Рис. 1.95. Спектры люминесценции образцов состава $25\text{PbF}_2-50\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ при 77 К

Вид спектра СКМ, полученного при Т.О.=400°C, имеет сложный вид, образованный суперпозицией линий ионов неодима, образованных оксидными свинцово-боратными фазами (874,4 и 880,1 нм).

Вид спектра СКМ состава $24\text{PbF}_2\text{-}48\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при Т.О.=335 С аналогичен спектру СКМ состава $25\text{PbF}_2\text{-}50\text{PbO}\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при Т.О.=400°C.

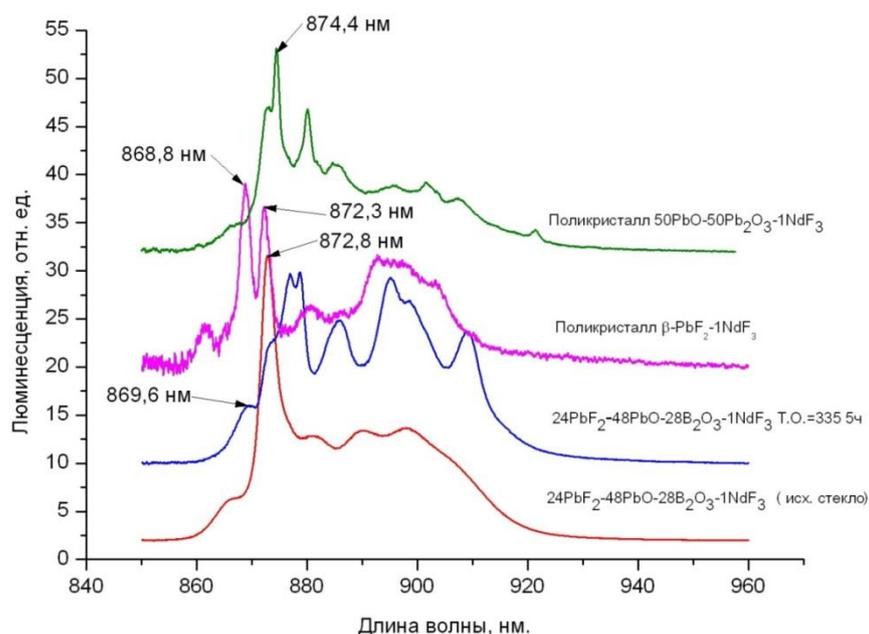


Рис. 1.96. Спектры люминесценции образцов состава $24\text{PbF}_2\text{-}48\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при 77 К

Для материалов состава $35\text{PbF}_2\text{-}37\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ спектральная линия, образованная основным межштарковским переходом исходного стекла (рис. 1.82, 1.97) не симметрична, что крайне не свойственно «стеклянным» спектрам. Это говорит о том, что основная линия является суперпозицией как минимум 2-х спектральных центров, что в свою очередь свидетельствует о вхождении неодима в несколько разных типов окружений. Такое явление может наблюдаться, если в стекле есть микроликвация, и стекло состоит, по сути, из двух стекол разных составов. Высокая прозрачность такого образца говорит о том, что показатели преломления этих двух стекол очень близки.

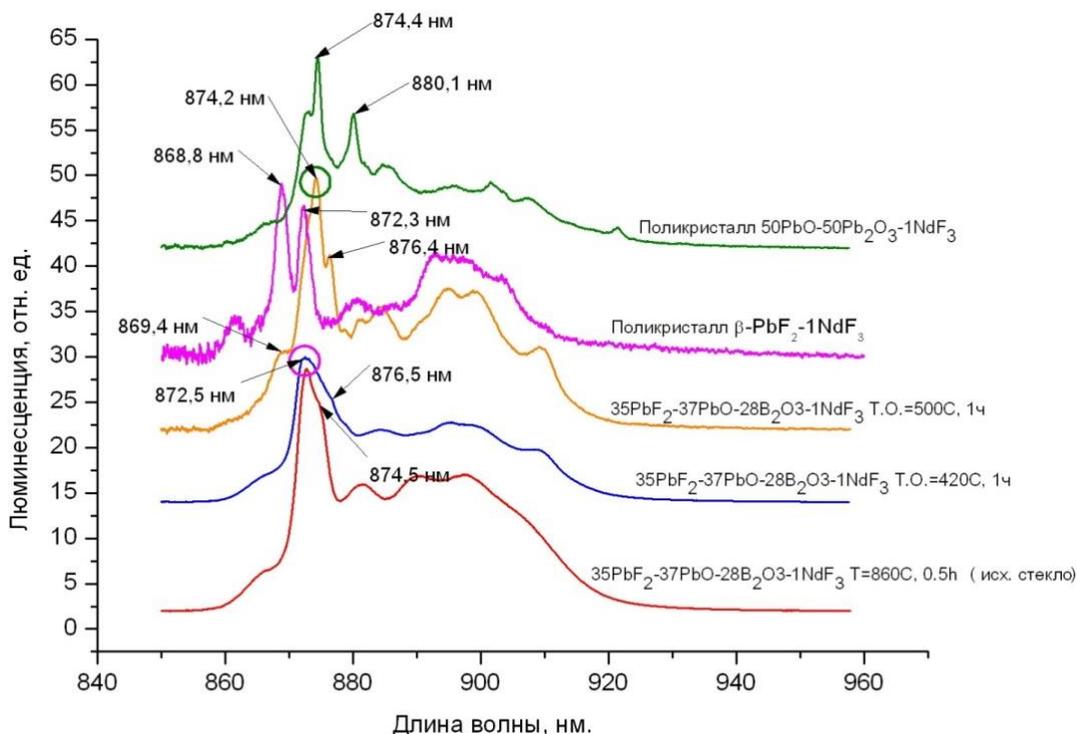


Рис. 1.97. Спектры люминесценции образцов состава $35\text{PbF}_2\text{-}37\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при 77 К

В образце СКМ с Т.О.=420°C большая часть неодима остается в стекле. Имеется уширенный (ширина на полувысоту у СКМ и исходного стекла соответственно равны: 9 и 7 нм.) основной межштарковский переход, смещенный в коротковолновую область. Причиной этому может служить частичное вхождение ионов Nd^{3+} в $\beta\text{-PbF}_2$.

В образце СКМ с Т.О.=500°C Nd^{3+} преимущественно входит в боратную фазу, что подтверждается наличием пика на 874,2 нм (не смотря на то, что по КРС и РФА основную долю кристаллической фазы составляют фториды свинца).

Наиболее интересным образцом оказался состав $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ (рис. 1.98) термообработанный при 390°C в течении 1ч. В спектре четко прослеживаются оба пика, характерные для ионов Nd^{3+} в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$. При этом также можно наблюдать пики характерные для боратных фаз.

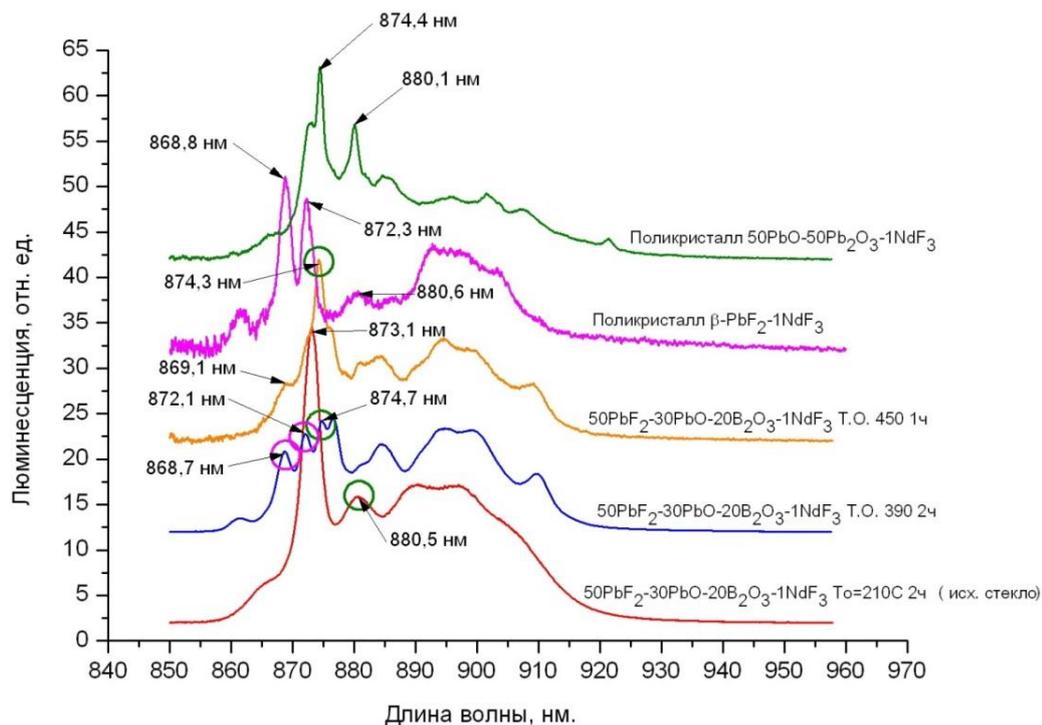


Рис. 1.98. Спектры люминесценции образцов состава $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при 77 К

Следует также отметить аналогичность спектров СКМ $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ Т.О.=450°C и $35\text{PbF}_2\text{-}37\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ Т.О.=500. Очевидно, что в обоих спектрах доминирует люминесценция неодима, вошедшего в боратное окружение.

Тушение люминесценции в стеклах было оценено по разнице кинетик затухания люминесценции стекло, активированных 1 и 0,33 мол.% NdF_3 (рис. 1.99).

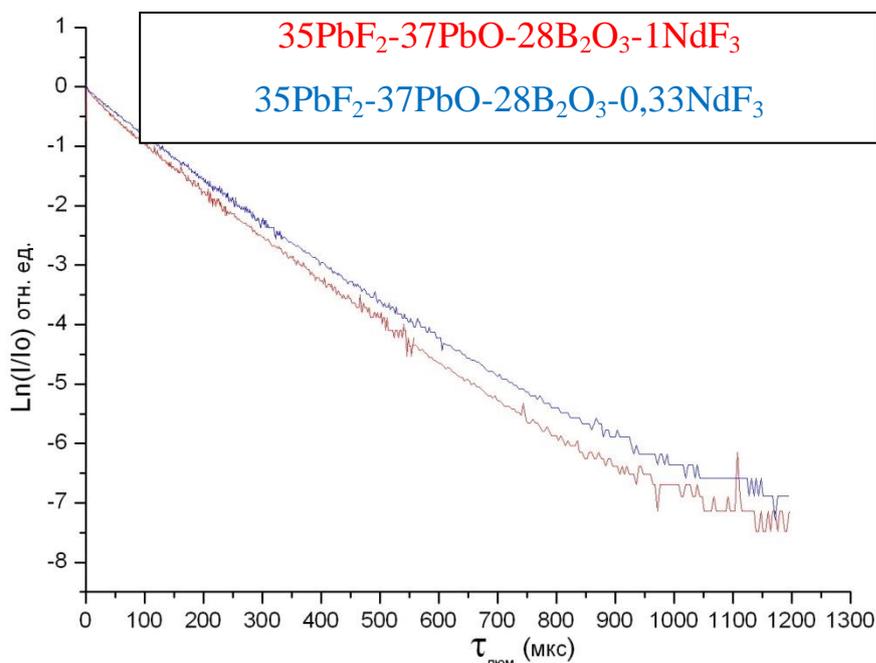


Рис. 1.99. Кинетики люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ -образцов состава $35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-1NdF_3$ и $35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-0,33NdF_3$

Время жизни люминесценции в образце с меньшей концентрацией неодима оказалось больше, что говорит о наличии явления концентрационного тушения в образце с большей концентрацией. Времена жизни показаны в табл. 1.41.

Таблица 1.41 – Время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ в стеклах

Состав	Времена жизни, мкс в начале распада
$35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-1NdF_3$	$\tau_e=119$
$35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-0,33NdF_3$	$\tau_e=163$

Численно оценить эффективность тушения можно посчитав величину эффективности безызлучательной передачи энергии за счет процесса кросс-релаксации:

$$\eta ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) = 1 - \frac{\tau_{1\%}}{\tau_{0,33\%}} \quad (9)$$

$$\eta_c \cong 1 - \frac{119}{163} \cong 0,27$$

Среднее время жизни для кинетик затухания люминесценции СКМ номинального состава $35PbF_2-37PbO-28B_2O_3-1NdF_3$ (рис. 1.100) при регистра-

ции на длинах волн 877, 874,2 и 869 нм соответственно равно: 95, 95 и 105 мкс. Разность во временах жизни говорит о разном окружении неодима в СКМ. Возможно, увеличенное время жизни коротковолнового максимума связано с вхождением неодима в β - PbF_2 (хотя по результатам анализа РФА в данном образце содержание PbF_2 незначительно, что объясняется низкой Т.О. образца.)

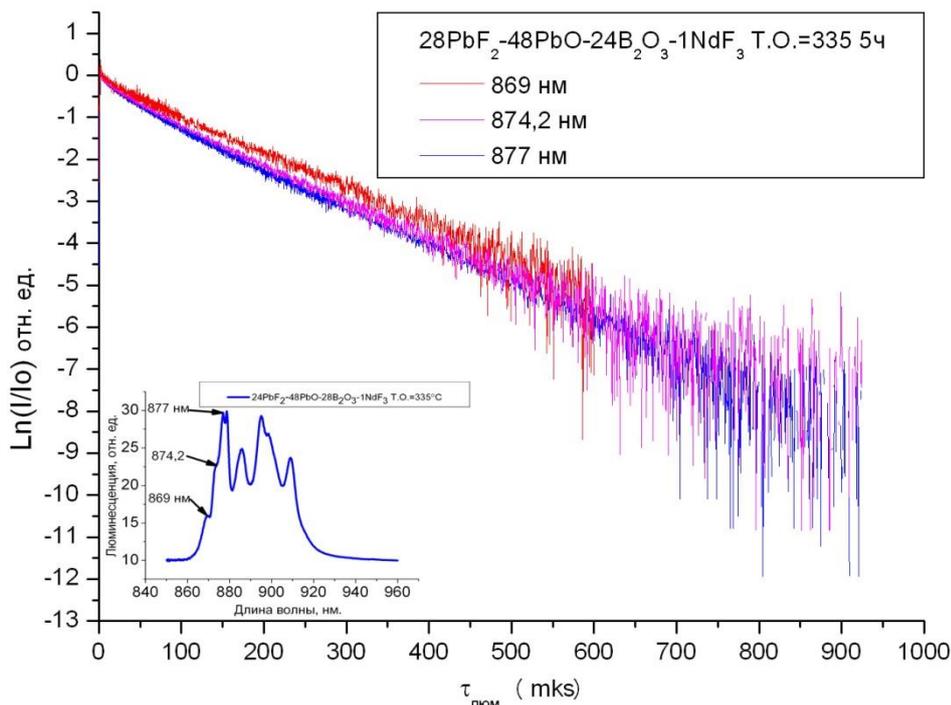


Рис. 1.100. Кинетика люминесценции СКМ состава $24\text{PbF}_2\text{-}48\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ для разных длин волн.

Максимумы на длинах волн 877 и 874,2 нм принадлежат ионам Nd^{3+} в боратной фазе, что согласует с выводами из спектров люминесценции состава $24\text{PbF}_2\text{-}48\text{PbO}\text{-}28\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ (рис. 1.96)

Кинетики люминесценции образцов состава $50\text{PbO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ (рис. 1.101) для группы основных линий (875, 882,4 и 876,8 нм) межштарковского перехода одинаковы. Время жизни равно $\tau_c=75$ мкс. Такой результат говорит о наличие одного оптического центра, являющегося результатом вхождения ионов Nd^{3+} в боратное окружение при температурной обработке.

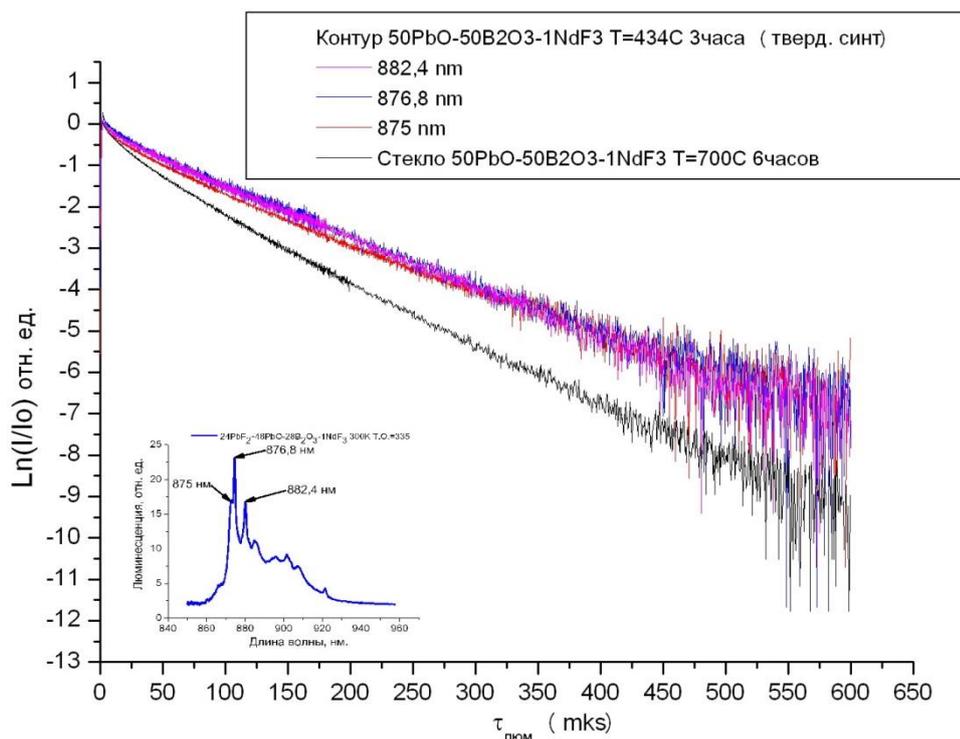


Рис. 1.101. Кинетика люминесценции СКМ и исходного стекла состава $50\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ для разных длин волн.

Существенное отличие времен жизни исходного стекла ($\tau_c=50$ мкс) и СКМ, а также узость спектральных линий на кривой люминесценции (рис. 1.94) говорит о высоком уровне вхождения неодима в кристаллическую фазу при Т.О., и делает возможным анализ спектров проведенных в предыдущих частях (сравнивая спектры исследуемых образцов со спектром СКМ состава $50\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$).

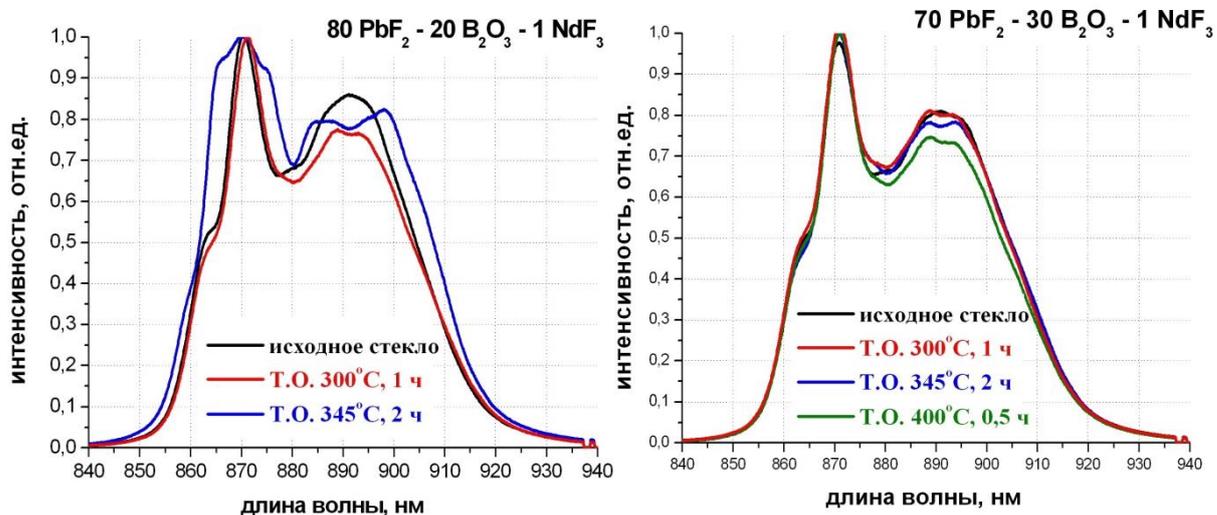
Таблица 1.42 – Обобщение данных по времени жизни материалов в системе $\text{PbF}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NdF}_3$

Состав	Длина вол-ны, нм	$\tau_{\text{люм}}$, мкс среднее
$\beta\text{-PbF}_2\text{-NdF}_3$, Поликристалл	868,8	70
	872,3	70
$50\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}$, Поликристалл	882,4	75
	876,8	75
	875	75
$50\text{PbO}-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}$, Стекло	874,3	50
$35\text{PbF}_2-37\text{PbO}-28\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$, Стекло	877	133
$35\text{PbF}_2-37\text{PbO}-28\text{B}_2\text{O}_3-0,33\text{NdF}_3$, Стекло	877	163
$25\text{PbF}_2-50\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ Т.О.=300°C	879,4	103

Состав	Длина вол-ны, нм	$\tau_{\text{люм}}$, мкс среднее
24PbF ₂ -48PbO-28B ₂ O ₃ -1NdF ₃ Стекло	872,8	119
24PbF ₂ -48PbO-28B ₂ O ₃ -1NdF ₃ , Т.О.=335°С	877	95
	874,2	95
	869	105

Таким образом, наименьшее время жизни наблюдается в оксидном стекле (табл. 1.42), что говорит о наибольшем тушении люминесценции в этом материале. Если сравнивать время жизни в стекле и СКМ одного состава, то в СКМ на разных максимумах это время может быть как больше, так меньше, чем в исходном стекле. Однако, для коротковолнового максимума (869 нм), связанного с вхождением неодима в фазу твердого раствора на основе β -PbF₂ время жизни падает, что соответствует меньшему времени жизни в твердом растворе.

Спектры люминесценции стекол с большим содержанием фторида свинца претерпели значительные изменения при термообработке (рис. 1.102).



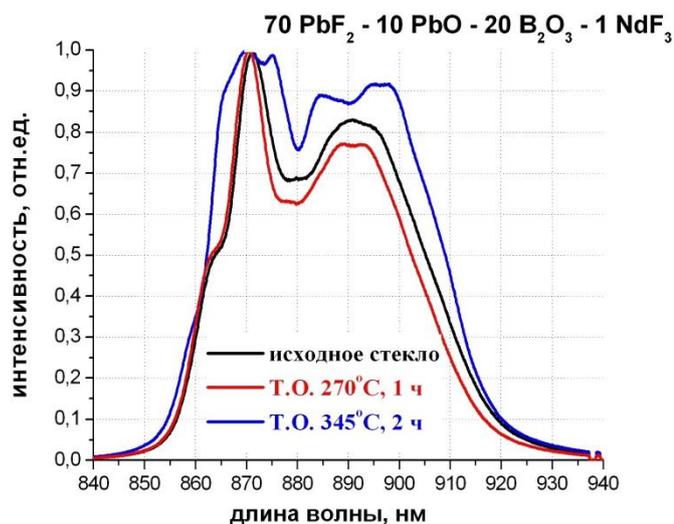


Рис. 1.102. Спектры люминесценции термообработанных стекол в сравнении с исходными, при 300 К

При низкотемпературных термообработках вид спектров меняется незначительно, можно отметить только небольшое сужение линий люминесценции, которое связано с упорядочением окружения ионов неодима. В этом случае доля аморфной фазы и неодима в ней высока. При высокотемпературных кристаллизациях спектр меняется радикальнее – происходит расщепление полос спектра, особенно хорошо видное в области основного перехода. Один пик, наблюдаемый в стекле, разделяется на два характерных для кристаллического твердого раствора на основе β -PbF₂. Наиболее хорошо это видно на спектрах СКМ номинального состава 80PbF₂-20B₂O₃-1NdF₃:

- в стекле один пик с $\lambda^{\max}=870,5$ нм,
- в СКМ пик с тремя локальными максимумами 868, 870 и 873 нм,
- в твердом растворе два пика с максимумами 868,5 и 872,5 нм.

Таким образом, область основного межштарковского перехода в СКМ представляет собой суперпозицию перекрывающихся линий от оптических центров Nd³⁺ в стекле и в кристаллическом твердом растворе состава Pb_{0.95}Nd_{0.05}F_{2.05} (рис. 1.103).

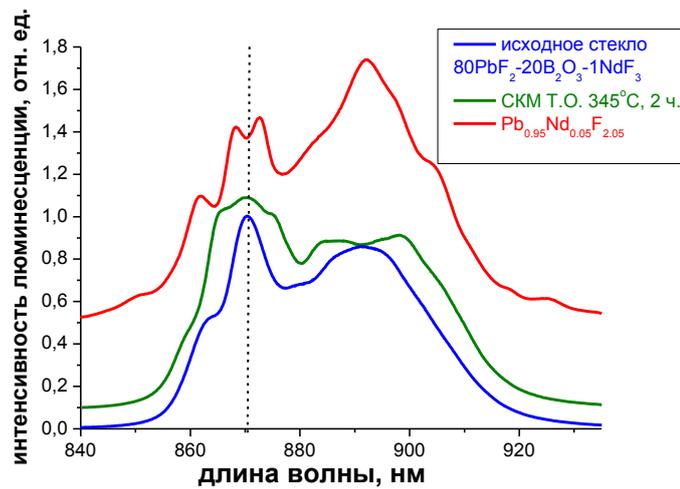


Рис. 1.103. Укрупненный фрагмент спектра материалов номинального состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ и $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$

При этом интенсивность максимумов сравнима, что подтверждает эффективное вхождение неодима в фазу твердого раствора на основе $\beta\text{-PbF}_2$.

1.4.2. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные Eu^{18,19,20,21,22}

Активированные Eu³⁺ стекла и СКМ интересны как люминофоры и лазерные материалы с красным цветом свечения и узкими линиями спектра. Структура уровней иона Eu позволяет ему быть хорошим зондом для исследования структуры окружения РЗ иона люминесцентными методами [163, 164, 165, 166, 167].

В качестве прекурсоров для получения СКМ были выбраны составы с наибольшей концентрацией фторида свинца (табл. 1.43). Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: В₂О₃ (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), РbО (ос.ч. 5-3), РbF₂ (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), EuF₃ (ос.ч.).

Стекла высокого оптического качества получали при использовании шихты с содержанием РbF₂ до 85 мол.% и EuF₃ до 5 мол.%. при больших концентрациях при застывании происходит частичная кристаллизация с выделением довольно крупных (до 2 мкм) кристалликов.

¹⁸ Sevostjanova T.S., Zhukova E.V., Khomyakov A.V., Petrova O.B. Eu³⁺-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics // IEEE Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg. Russia. 27 June – 1 July 2016. P. R9-17

¹⁹ Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе РbF₂–EuF₃ и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu³⁺ // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734-744

²⁰ Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Горохова Е.О., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства оксифторидных нанокристаллических материалов, активированных ионами Eu³⁺. // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов», 26-27 ноября 2015 г., Москва, с. 180-181

²¹ Anurova M., Sevostjanova T., Khomyakov A., Petrova O. Fluoroborate glasses and glass-ceramic doped Eu³⁺ // The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, St Anne's College, Oxford, 24-28 July 2017, P. 115-116

²² Petrova O.B., Sevostjanova T.S., Khomyakov A.V., Mayakova M.N., Voronov V.V. PbF₂:Eu³⁺ nanopowders and transparent fluoroborate glass-ceramics // ABSTRACT BOOK 13th Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 4-8 Dec 2017, Fryazino, Russia, P. 32

Таблица 1.43 – Свойства стекол в системе $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-EuF}_3$

Состав шихты, мол. %	Результат синтеза	Состав стекла, ат. %		Плотность, г/см^3 , $\pm 0,02$	T_g , °C, ± 5	Микротвердость, кг/мм^2 , ± 10	n , $\pm 0,02$, $\lambda = 540$ нм	
		шихта	анализ					
79 PbF_2 20 B_2O_3 1 EuF_3	бесцветное чистое стекло	Pb F B O Al Eu	23.2 47.2 11.7 17.6 - 0.3	22.7±0. 225.9± 1.210.5 ±0.928. 3±0.71 3.4±0.1 0.2±0.1	5.49	255	19\5	1.88
78 PbF_2 20 B_2O_3 2 EuF_3	бесцветное чистое стекло	Pb F B O Al Eu	22.8 47.4 11.7 17.5 - 0.6	22.1±1. 324.6± 0.610.4 ±2.728. 8±0.71 3.7±0.7 0.4±0.1	5.46	260	194	1.86
75 PbF_2 20 B_2O_3 5 EuF_3	бесцветное чистое стекло	Pb F B O Al Eu	21.7 47.8 11.6 17.4 - 1.4	23.1±0. 525.5± 0.410.2 ±2.226. 6±1.11 2.9±0.4 1.6±0.1	5.47	264	202	1.86
70 PbF_2 20 B_2O_3 10 EuF_3	частичная кристаллизация, выделяется фаза твердого раствора на основе кубического PbF_2 (состав $\text{Pb}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{F}_{2.16}$)							
84 PbF_2 15 B_2O_3 1 EuF_3	бесцветное чистое стекло	Pb F B O Al Eu	25.4 51.7 9.1 13.6 - 0.3	17.0±0. 535.1± 0.711.2 ±2.525. 2±0.91 0.6±0.3 0.2±0.1	5.74	216	223	2.03
89 PbF_2 10 B_2O_3 1 EuF_3	частичная кристаллизация, выделяется фаза ромбического PbF_2							
94 PbF_2 5 B_2O_3 1 EuF_3	практически полная кристаллизация, выделяются фазы ромбического PbF_2 и $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$							

Таким образом, оценена максимальная концентрация EuF_3 в стеклах номинального состава $(80-x)\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-x\text{EuF}_3$ и максимальная концентрация PbF_2 в стеклах номинального состава $(79+y)\text{PbF}_2-(20-y)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$, позволяющая получать в условиях нашего эксперимента оптически качественные стекла. Плотность и показатель преломления растут, а температура стеклования и твердость падают с ростом концентрации фторида свинца. Твердость всех стекол соответствует 4 по шкале Мооса.

Были изучены спектры поглощения стекол с разными концентрациями Eu (рис. 1.104). На спектрах есть характерные линии переходов с основного уровня на возбужденные, сечения переходов низкие. Коротковолновый край поглощения стекол лежит в районе 360 нм.

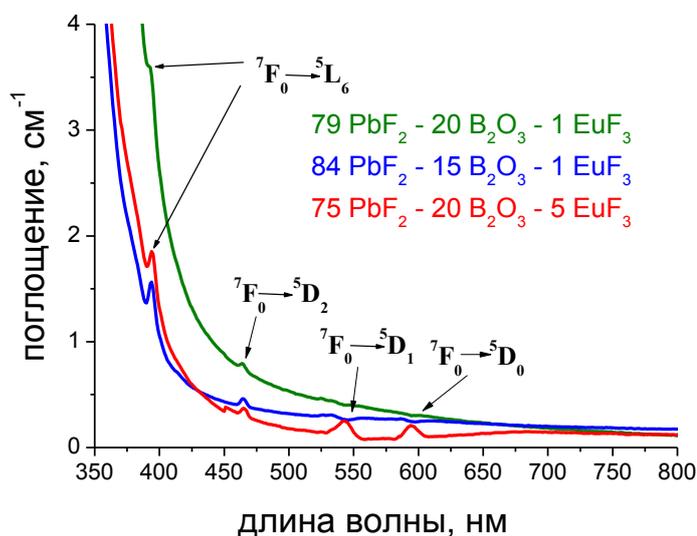


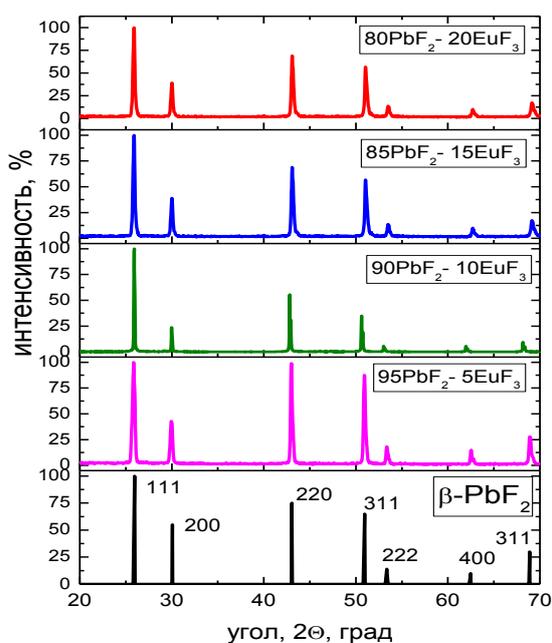
Рис. 1.104. Спектры поглощения стекол в системе $\text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{EuF}_3$

Для сравнения люминесцентных свойств выделяющихся кристаллитов были синтезированы возможные кристаллические фазы – высокотемпературная и низкотемпературная фазы фторида свинца, активированные Eu.

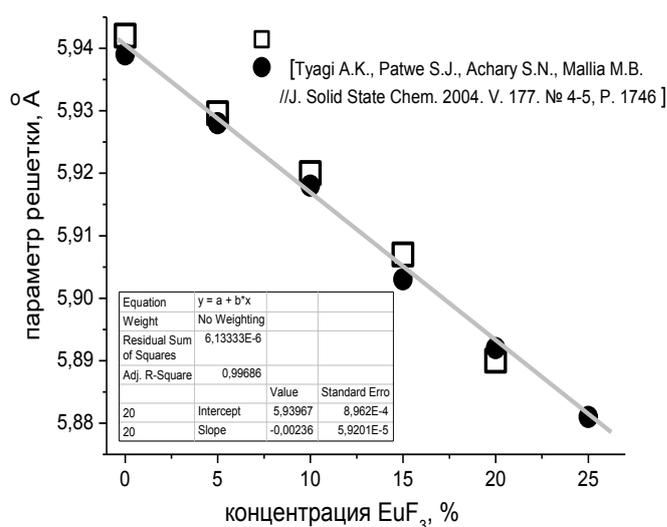
Согласно фазовой диаграмме системы $\text{PbF}_2-\text{EuF}_3$, построенной интерполяцией [51], в ней предполагается широкая область кристаллизации кубической фазы флюоритового типа (более 20 мол.% при 700°C), однако данных о синтезе и параметрах таких твердых растворов на основе кубического PbF_2 и EuF_3 , в отличие от других РЗЭ, не приводится. Область существования низкотемпературной фазы не описана и для других систем фторида свинца с

фторидами РЗЭ. Граница существования твердых растворов на основе кубической фазы PbF_2 в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ при 650°C определена в [54] как 25 мол.% фторида европия.

Поликристаллические образцы твердых растворов на основе кубической фазы PbF_2 , с содержанием EuF_3 5, 10, 15 и 20 мол.% были синтезированы методом твердофазного синтеза в несколько этапов с перетиранием спеченной смеси. Синтез проводили в температурном диапазоне $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Для предотвращения пирогидролита в печи создавали фторирующую атмосферу, помещая в рабочую камеру расходные фторопластовые пластины (фторопласт-4). Однофазный состав и соответствие флюоритовой структуры образцов были подтверждены с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Из рентгенограмм видно, что синтез прошел полностью, получены однофазные порошки (рис. 1.105 а). По рентгенограммам были рассчитаны параметры соответствующей флюоритовой решетки (рис. 1.105 б). Видно, что все значения подчиняются правилу Vegarda, что подтверждает образование твердых растворов. Значения параметров хорошо соответствуют полученным ранее для этой системы [54].



а)



б)

Рис. 1.105. а) Штрих-рентгенограмма $\beta\text{-PbF}_2$ и рентгенограммы препаратов, полученных из шихты состава $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{EuF}_3$
 б) Параметры решетки твердых растворов состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$

Параметр кристаллической решетки твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ зависит от содержания Eu^{3+} в соответствии со следующим уравнением (рис. 1.100 б):

$$a = 5.940 - 0.237 \cdot x \text{ (Å)}, \quad (10)$$

здесь 5.940 Å - параметр решетки чистого кубического PbF_2 ,

x - мольная доля Eu^{3+} .

Образцы фторидов в низкотемпературной области синтезировали методом соосаждения из водных растворов [168, 169, 171]²³.

Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: $Pb(NO_3)_2$ (х.ч. 99,5%, ГОСТ 4236-77, ООО Логосиб), $Eu(NO_3)_2$ (х.ч. 99,5%), 40 вес.% водная фтороводородная кислота HF(TECH System). В первую очередь готовили растворы нитратов бария и свинца в бидистиллированной воде, затем растворы смешивали и покапельно добавляли в раствор фтороводородной кислоты при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат ионы и высушивали на воздухе при температуре 40-50°C.

Заметим что твердый раствор $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$, синтезированный при комнатной температуре, находится в неравновесном состоянии. При этом результаты синтеза образцов в системе PbF_2 - EuF_3 отличается по фазовому составу от порошков, синтезированных аналогичным образом в системах MF_2 - RF_3 ($M=Ba, Sr$; $R - PЗЭ$) [168, 168, 169, 171]. Отличие связано с отсутствием у фторидов бария и стронция низкотемпературных ромбических модификаций.

Твердый раствор на основе кубического фторида свинца получен из раствора с номинальным содержанием европия $x=0.1$ (рис. 1.106).

²³ Автор благодарит сотрудника НЦИМТ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН М.Н. Маякову за помощь в осуществлении растворных синтезов.

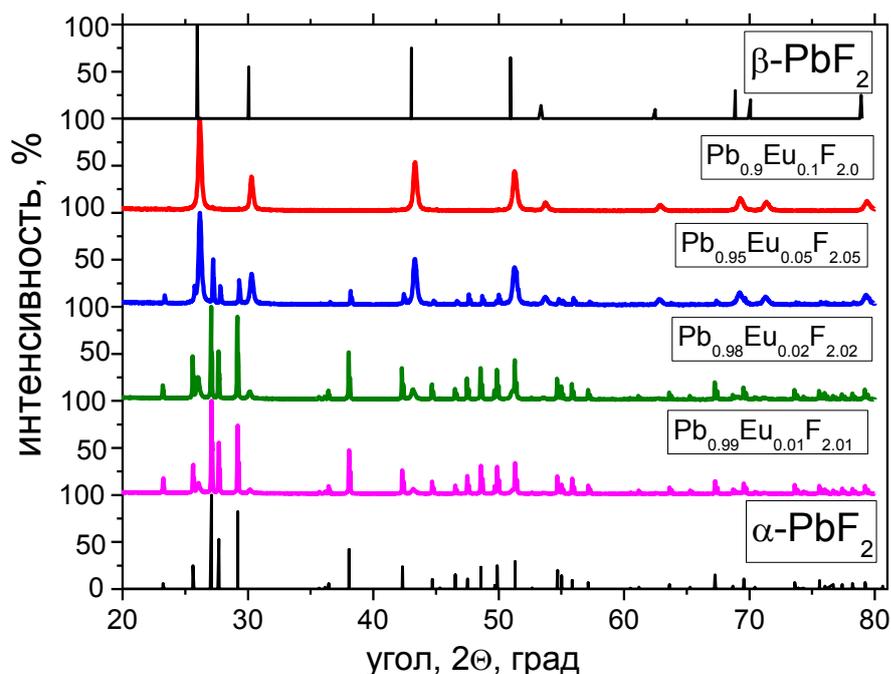


Рис. 1.106. Штрих-рентгенограммы α -PbF₂ и β -PbF₂ и рентгенограммы образцов, синтезированных методом соосаждения из водных растворов.

Рентгенограмма проиндцирована в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 5.9168(1) \text{ \AA}$, что практически точно соответствует составу $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$. Образцы с меньшим содержанием европия в исходном растворе двухфазные и содержат твердый раствор на основе β -PbF₂ и α -PbF₂ (пр.гр. $Pnma$). Параметр решетки твердого раствора на основе β -PbF₂ для всех двухфазных образцов составил $a = 5.9240 \pm 0.0005$, что соответствует составу $\text{Pb}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{F}_{2.07}$, в случае однофазного твердого раствора на основе β -PbF₂ параметр решетки несколько меньше и составил $a = 5.9168(1) \text{ \AA}$. Параметр решетки α -PbF₂ незначительно монотонно убывает с уменьшением его доли в двухфазном образце (параметры решетки приведены в табл.1.44).

Таблица 1.44 - Параметры порошков номинального состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$, полученных методом соосаждения из водных растворов

Номинальный состав	Параметры решетки		
	PbF ₂ (пр.гр. $Pnma$) $a; b; c, \text{ \AA}$	Pb _{1-x} Eu _x F _{2+x} (пр.гр. $Fm\bar{3}m$)	
		$a, \text{ \AA}$	D, нм
Pb _{0.99} Eu _{0.01} F _{2.01}	6.4448(1); 3.9012(1); 7.6535(1)	5.924(1)	21 ± 1

Номинальный состав	Параметры решетки		
	PbF ₂ (пр.гр. <i>Pnma</i>) <i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> , Å	Pb _{1-x} Eu _x F _{2+x} (пр.гр. <i>Fm3m</i>)	
		<i>a</i> , Å	<i>D</i> , нм
Pb _{0.98} Eu _{0.02} F _{2.02}	6.4445(1); 3.9010(1); 7.6532(1)	5.924(5)	26 ± 1
Pb _{0.95} Eu _{0.05} F _{2.05}	6.4438(2); 3.9004(1); 7.6527(2)	5.924(1)	37 ± 2
Pb _{0.9} Eu _{0.1} F _{2.1}	—	5.9168(1)	34 ± 1

Размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов твердого раствора на основе кубического фторида свинца составляют примерно от 20 до 40 нм. Уширения линий относящихся к α -PbF₂ на рентгенограмме не наблюдается, что говорит о крупных микронных размерах частицах.

В спектрах люминесценции порошков твердых растворов Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x} полученных твердофазным синтезом (рис. 1.107 а) и растворным методом (рис. 1.107 б) можно увидеть характерные переходы Eu³⁺ с уровней ⁵D₀: ⁵D₀→⁷F₀ (575-578 нм), ⁵D₀→⁷F₁ (дублет 591, 596 нм, линии частично перекрыты), ⁵D₀→⁷F₂ (полоса 610-620 нм, тоже перекрытая), ⁵D₀→⁷F₃ (652 нм), ⁵D₀→⁷F₄ (700 нм).

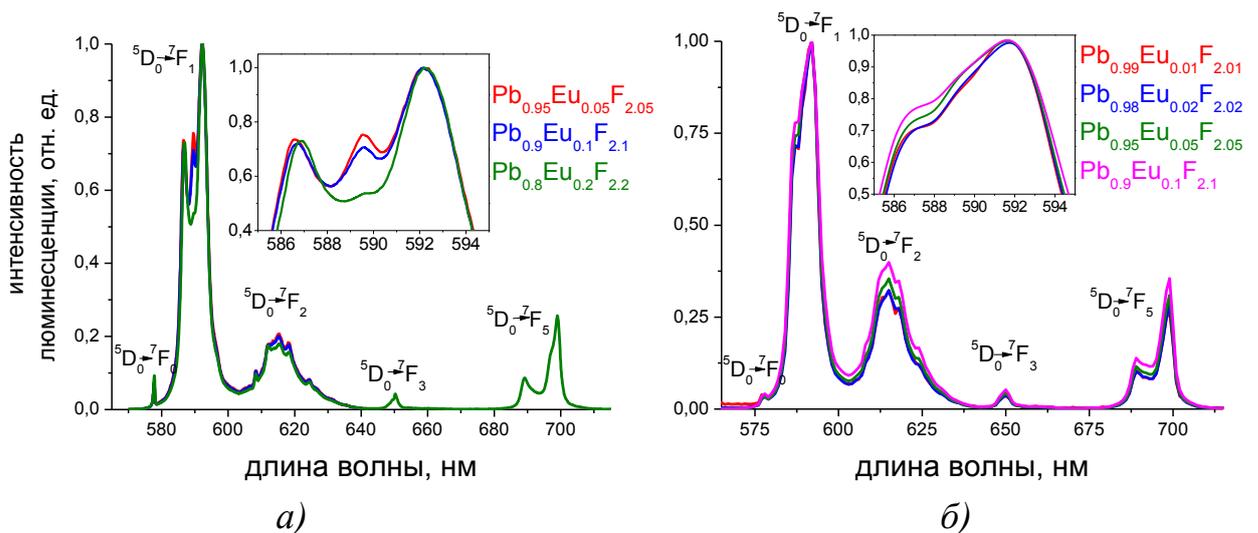


Рис. 1.107. Спектры люминесценции поликристаллических препаратов полученных: а) твердофазным синтезом; б) полученных растворным методом.

На врезках – укрупненный фрагмент максимума перехода ⁵D₀→⁷F₁.

Энергетические уровни 5D_0 и 7F_0 являются вырожденными, поэтому у них нет расщепления на штарковские подуровни, а возможное расщепление в линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ может быть вызвано наличием нескольких различных положений ионов европия в кристаллической решетке. Т.к. расщепления линий не наблюдается, то можно заключить, что в полученных порошках все ионы Eu^{3+} находятся в одинаковом локальном окружении.

Симметрия кристаллического поля иона Eu^{3+} определяет отношение интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ магнитный дипольный (MD) слабо зависит от симметрии окружения и кристаллического поля среды, в то время как переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ электронный дипольный (ED) и сверхчувствителен к симметрии кристаллического поля. При наличии центра симметрии переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~ 580 нм) является более интенсивным, в противном случае ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переход (~ 612 нм) является доминирующим [15].

В спектрах ФЛ порошков твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ (рис.1.106) наиболее интенсивная полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. как и во фториде лантана [165], а не ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. как и в европиевых стеклах [166]. Таким образом, окружение Eu^{3+} близко к центросимметричному.

В порошках, полученных соосаждением, отношение интенсивностей ED и MD возрастает при увеличении доли твердого раствора на основе кубического фторида свинца в двухфазных образцах с 0,32 до 0,35 и достигает значения 0,40 для однофазного твердого раствора на основе кубического фторида свинца с номинальным составом $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{F}_{2,1}$. Мы связываем это с влиянием на симметрию европиевых центров люминесценции в частицах твердого раствора на основе кубического фторида свинца окружения частицами ромбического фторида свинца. Это влияние может быть заметным в силу значительного превосходства размеров микронных частиц ромбического фторида свинца над наноразмерными частицами твердого раствора на основе кубического фторида свинца.

Стекла были подвергнуты термообработке при различных температурно-временных режимах (рис. 1.108).

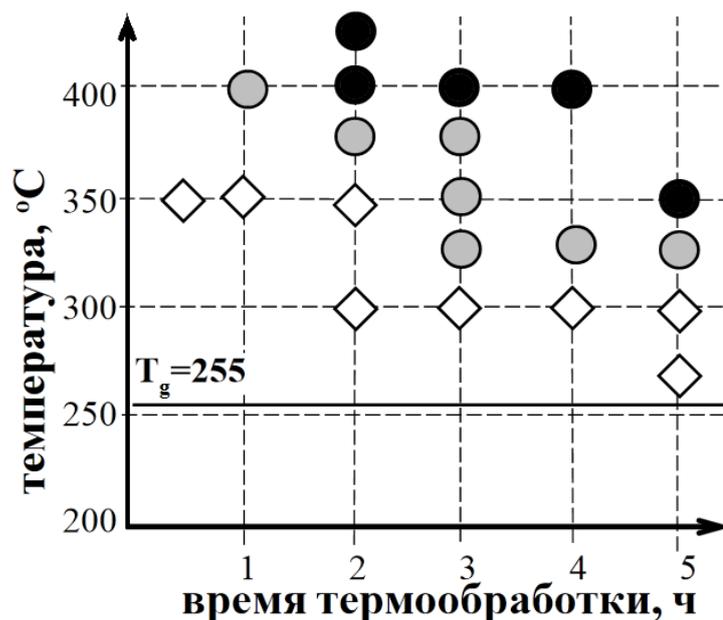


Рис. 1.108. Схема поведения стекла состава 79 PbF₂ - 20 B₂O₃ - 1 EuF₃ при термообработках в разных температурно-временных условиях:

◇ - прозрачные образцы без видимых изменений;

○ - мутные образцы;

● - непрозрачные образцы, полная кристаллизация.

Кристаллические фазы в СКМ при разных температурах обработки соответствуют либо кубическому, либо ромбическому фториду свинца (рис.1.109). При этом рефлексы кубической фазы смещены относительно данных для чистого фторида свинца, что свидетельствует о вхождении ионов европия в твердые растворы, рефлексы ромбической фазы не смещены, т.е. ионы Eu³⁺ не встраивается в кристаллиты ромбического α-PbF₂. Согласно расчету параметров решетки в СКМ EuF₃ встраивается в кристаллиты кубического PbF₂ в концентрациях 12-13 мол.% (x=0.12-0.13). Размер кристаллитов кубических твердых растворов оценивали по формуле Шеррера, он составлял около 50 нм.

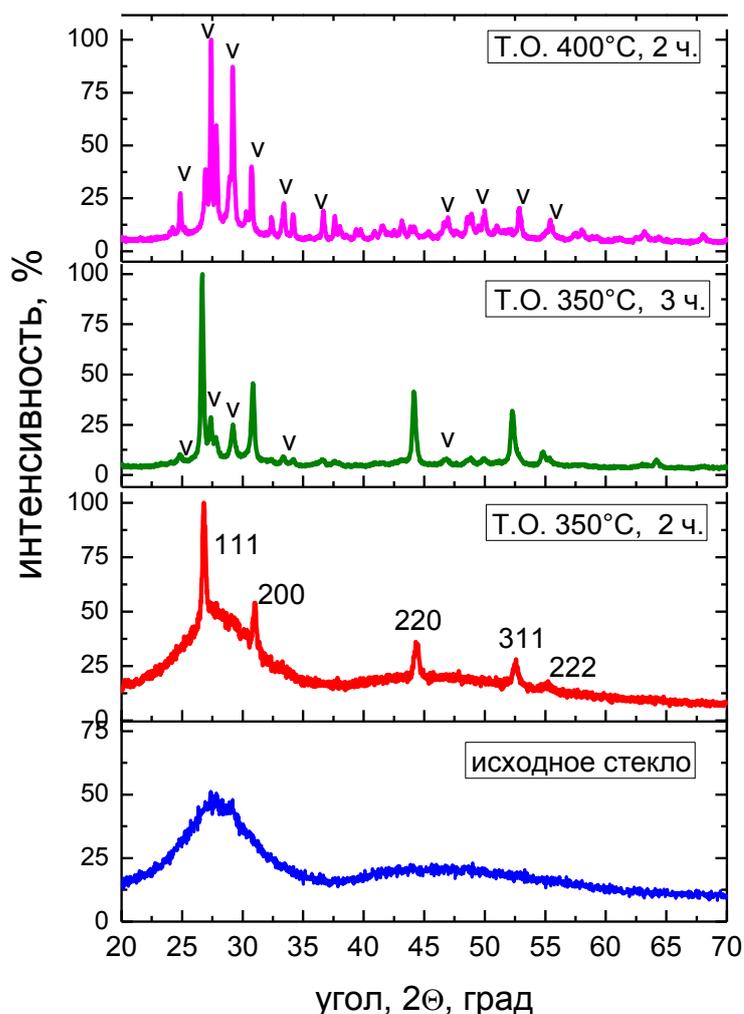


Рис. 1.109. Рентгенограммы материалов на основе стекла состава $79 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3 - 1 \text{EuF}_3$. Рефлексы, относящиеся к твердым растворам на основе кубического фторида свинца, обозначены соответствующими индексами; рефлексы, относящиеся к орторомбическому фториду свинца, обозначены **V**.

В спектрах люминесценции стекол и СКМ (рис. 1.110), активированных Eu^{3+} , наблюдали типичные переходы с уровня $^5\text{D}_0$ на нижележащие уровни. После частичной кристаллизации стекла, мы наблюдали увеличение относительной интенсивности перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в спектре ФЛ.

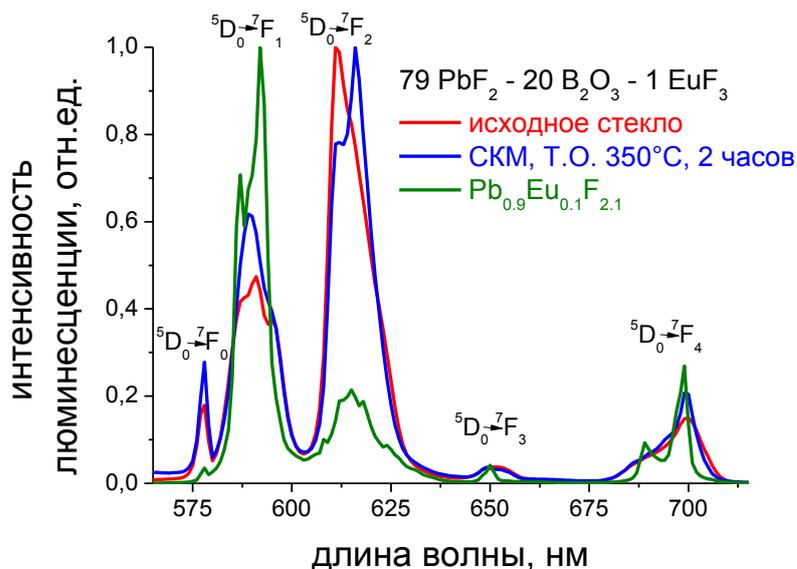


Рис. 1.110. Спектры фотолюминесценции материалов состава $79 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3 - 1 \text{EuF}_3$ - исходного стекла, СКМ, полученного на его основе термообработкой при 350°C , в течение 2 часов и поликристаллического порошка состава $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$

Снижение относительной интенсивности электронного дипольного перехода свидетельствует об увлечении степени запрещенности этого перехода и, соответственно, увеличении симметрии окружения Eu^{3+} . Возрастание доли центров с высокой симметрией в СКМ по сравнению с исходным стеклом (табл. 1.45) подтверждает, что ионы Eu^{3+} эффективно встраиваются в кристаллическую фазу.

Таблица 1.45 – Отношение интенсивностей ED и MD переходов в ионе Eu^{3+} в разных материалах

Материал (номинальный состав)	$I_{\text{ED}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I_{\text{MD}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$
стекло $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$	2,11
стекло $78 \text{PbF}_2- 20 \text{B}_2\text{O}_3- 2 \text{EuF}_3$	2,05
стекло $75 \text{PbF}_2- 20 \text{B}_2\text{O}_3- 5 \text{EuF}_3$	1,88
СКМ ($79 \text{PbF}_2- 20 \text{B}_2\text{O}_3- 1 \text{EuF}_3$, Т.О. 350°C , 2 часа)	1,62
СКМ ($79 \text{PbF}_2- 20 \text{B}_2\text{O}_3- 1 \text{EuF}_3$, Т.О. 400°C , 2 часа)	1,12
порошок $\text{Pb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ твердофазный синтез	0,20
порошок $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ твердофазный синтез	0,19
порошок $\text{Pb}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.25}$ твердофазный синтез	0,17
порошок $\text{Pb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ твердофазный синтез	0,15
порошок $\text{Pb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ растворный синтез	0,32

Материал (номинальный состав)	$I_{ED}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I_{MD}(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
порошок $Pb_{0.98}Eu_{0.02}F_{2.02}$ растворный синтез	0,32
порошок $Pb_{0.95}Eu_{0.05}F_{2.05}$ растворный синтез	0,35
порошок $Pb_{0.9}Eu_{0.1}F_{2.1}$ растворный синтез	0,40

Таким образом, установлено, что увеличение концентрации фторида европия при соосаждении способствует кристаллизации высокотемпературной кубической фазы твердых растворов на основе фторида свинца. Для стабилизации высокотемпературной фазы достаточно около 7 мол.% фторида европия. Люминесцентные центры Eu^{3+} в твердых растворах, полученных твердофазным синтезом, обладают большей симметрией, чем полученные соосаждением из водных растворов. При кристаллизации стекла номинального состава $79PbF_2-20B_2O_3-1EuF_3$ сначала кристаллизуется кубический твердый раствор на основе фторида свинца с содержанием EuF_3 12-13 мол.%, а затем начинает формироваться ромбический фторид свинца. Таким образом, как при кристаллизации из растворов, так и из стеклофазы фторид европия входит в твердый раствор на основе кубического фторида свинца и стабилизирует эту фазу даже при низких температурах.

1.4.3. Свинцово-боратные оксогалогенидные системы, активированные Er, Er/Yb^{24,25}

Среди всех легирующих добавок-лантанидов, ион Er³⁺ признан одним из самых популярных и эффективных ионов для получения ап-конверсионных лазеров, 1,5 мкм усилителей и 3D-дисплеев, так как он имеет богатую структуру энергетических уровней и может быть эффективно возбужден полупроводниковым лазером 980 нм (LD) [4].

Часто применяется дополнительное легирование иттербием, благодаря его широкой очень эффективной полосе поглощения, лежащей в диапазоне работы мощных GaAs диодов. Ионы Yb³⁺ служат в качестве сенсбилизаторов (частиц, передающих энергию между различными уровнями ионов, служащих для генерации) [172].

Иттербий-эрбиевые волоконные оптические усилители диапазона 1.5 мкм имеют ряд достоинств по сравнению с обычными эрбиевыми усилителями. Концентрация ионов эрбия в сердцевине Yb³⁺-Er³⁺ световода может быть порядка 10²⁵ м⁻³ и выше без заметного снижения энергетической эффективности работы усилителя ввиду слабости процесса ап-конверсии. Кроме того, иттербий за счет безызлучательного переноса возбуждения эффективно передает энергию эрбию. Ионы иттербия имеют широкую линию поглощения от 850 до 1100 нм (линия поглощения ионов эрбия в районе 980 нм заметно уже и менее интенсивна).

Несомненно, основным лазерным переходом иона Er³⁺ является переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. На нём осуществляется генерация и усиление, как в кристаллах, так и в стёклах во множестве разнообразных устройств фотоники. Самым важным применением является использование в усилителях волоконно-

²⁴ Петрова О.Б., Хомяков А.В., Шукина В.Е. Свинцово-фтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные Er³⁺ и Yb³⁺. // Сборник трудов 12-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», 1-4 октября 2013 г. Саранск, с. 99.

²⁵ Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Петрова О.Б., Хомяков А.В. Влияние концентрации Er и термообработки на эффективность ап-конверсии в свинцовых оксифторидных системах. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXIX. 2015, № 3(162). С. 64-67

оптической связи. В зависимости от химического состава стекла длина волны генерации меняется в пределах 1,53 и 1,6 мкм.

Типичная схема накачки эрбиевых лазеров состоит в использовании полосы поглощения 0,9–1 мкм, соответствующей переходу ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Хотя накачка 1,45 мкм в штарковские компоненты перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ также применяется часто. Время жизни метастабильного уровня ${}^4I_{13/2}$ составляет 8–10 мс. Прямая накачка в полосу поглощения 0,9–1 мкм не достаточно эффективна ввиду того, что эта полоса имеет небольшую силу осциллятора, а концентрация эрбия не может быть существенно увеличена, чтобы избежать ряда процессов тушения. Проблема увеличения накачки эффективно решается путём введения дополнительного активатора – ионов (Yb^{3+}). Ионы Yb^{3+} эффективно поглощают свет 980 нм и затем передают возбуждения ионам эрбия на уровень ${}^4I_{11/2}$. Далее всё происходит как и в случае оптического возбуждения: с уровня ${}^4I_{11/2}$ возбуждения безызлучательным образом попадают на метастабильный уровень. Сенсбилизация эрбия иттербием хорошо себя зарекомендовала как в объёмных, так и в волоконных усилителях и лазерах.

Свойства ионов Er^{3+} чрезвычайно сильно зависят от максимальной частоты колебательного спектра матрицы (фононного спектра). Например, во фторидных матрицах, у которых частота фононов существенно меньше, чем в оксидных, наблюдается люминесценция с ряда уровней, которые практически полностью потушены в оксидных материалах. Это обстоятельство позволило реализовать во фторидных материалах целый ряд разнообразных схем накачки и генерации, которые невозможны в оксидных матрицах.

Ап-конверсия является процессом, который можно рассматривать как обратный по отношению к кросс-релаксации (процессом передачи энергии, при котором энергия донора делится между донором и акцептором). Ап-конверсионные лазеры называют антистоксовыми, так как длина волны излучения меньше, чем длина волны накачки. Ап-конверсия используется в тулий-, эрбий- и празеодим/иттербий-легированных лазерных средах [32].

В случае, когда исходные возбуждения создаются в результате поглощения света, возможен процесс последовательного поглощения фотонов, который имеет внешне похожие черты с процессом ап-конверсии. Принципиальное различие между этими двумя процессами состоит в том, что ап-конверсия зависит от взаимодействия двух или более оптических центров. Этот эффект вызван парным взаимодействием близкорасположенных в матрице ионов (рис. 1.111), одновременно находящихся в возбужденном состоянии ${}^4I_{13/2}$, результатом которого является безызлучательная релаксация одного из них в основное состояние ${}^4I_{15/2}$ и возбуждение другого на более высокий энергетический уровень ${}^4I_{11/2}$ [11]. Она имеет место только в концентрированных материалах.

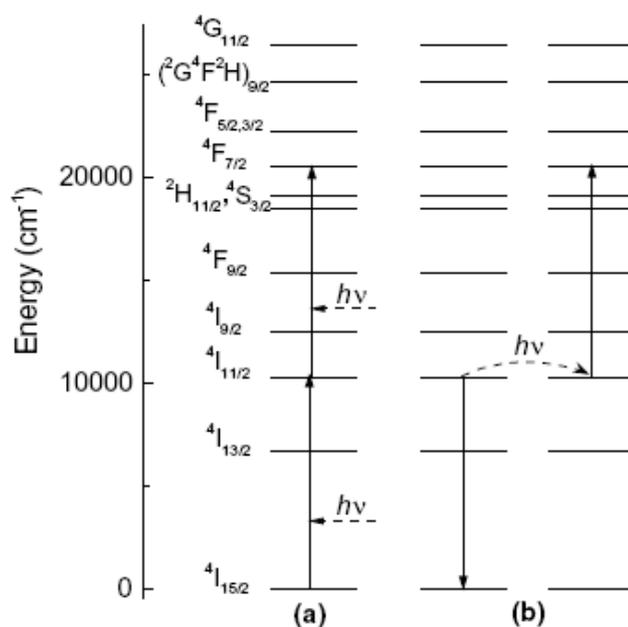


Рис. 1.111. Возможные механизмы люминесценции Er^{3+}
а) поглощение из возбужденного состояния, б) ап-конверсия.

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

Дальнейшая судьба образовавшегося в результате ап-конверсии возбуждения с большой энергией зависит от соотношения значений вероятностей излучательных и безызлучательных переходов с уровня, который ока-

зался возбуждённым. В зависимости от этого соотношения ап-конверсия выступает или как дополнительный канал тушения, или как способ накачки уровней с высокой энергией.

Благодаря сложной схеме энергетических уровней иона Er^{3+} в концентрированных эрбиевых материалах возможны разнообразные процессы передачи возбуждений. Например, на спектрально-люминесцентные параметры эрбиевых материалов сильно влияют процессы ап-конверсии, когда в начальном состоянии два иона находятся на метастабильном уровне $^4\text{I}_{13/2}$, а в конечном состоянии один ион переходит в основное состояние, а другой – в высокоэнергетическое состояние $^4\text{I}_{9/2}$ [8].

На рис. 1.112 представлена схема взаимодействия энергетических уровней эрбия и иттербия.

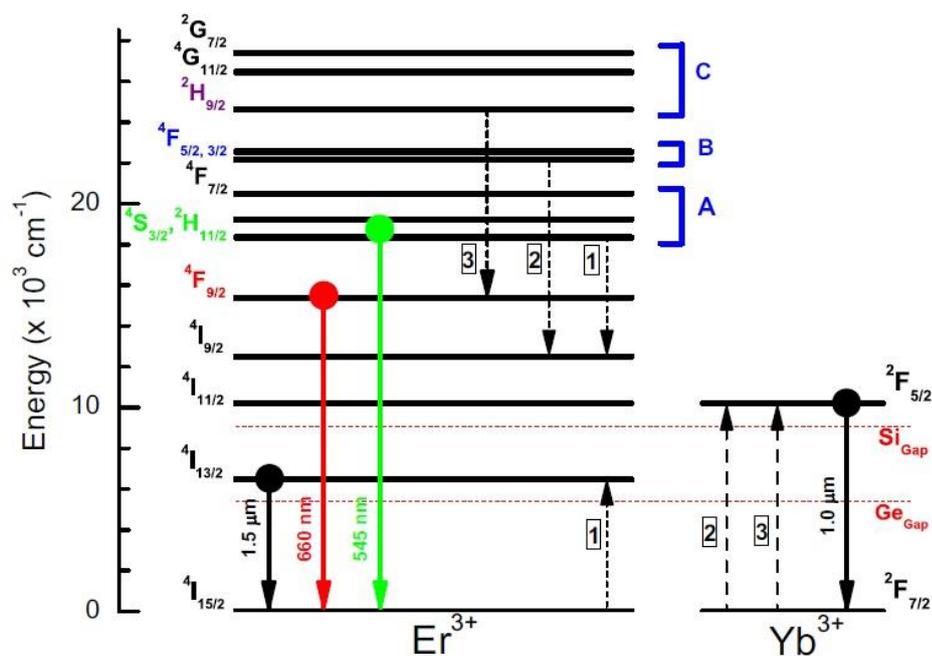


Рис. 1.112. Диаграмма энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . Скобки указывают три группы уровней Er^{3+} с одинаковым механизмом распада. Механизмы передачи энергии показаны пунктирными стрелками. Основные переходы Er^{3+} и ионов Yb^{3+} обозначены непрерывными стрелками, вместе с соответствующей длиной волны. Красные горизонтальные линии обозначают края поглощения кремния и германия.[173]

Спектр поглощения со-легированного $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ СКМ показан на рис.1.113, самые сильные полосы поглощения на 1000 нм соответствуют

${}^2F_{7/2}$ - ${}^2F_{5/2}$ переходу Yb^{3+} . Это свидетельствует о способности этих ионов выступать в качестве акцептора для передачи энергии от возбужденных ионов Er^{3+} .

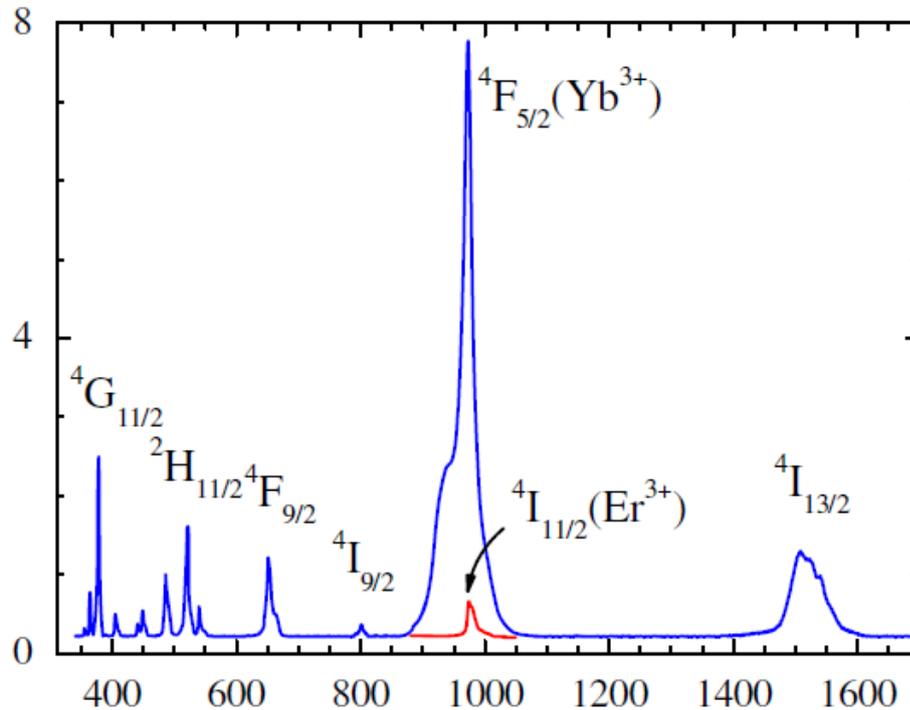


Рис. 1.113. Спектр поглощения (cm^{-1}) от длины волны (нм) солегирированного Er^{3+} - Yb^{3+} СКМ с отношением $Er^{3+}/Yb^{3+}=6$ (синяя кривая). Переход ${}^4I_{15/2}$ - ${}^4I_{11/2}$ в СКМ, легированном Er^{3+} , с такой же концентрацией (красная кривая)

Для получения СКМ, активированных Er и соактивированных Er и Yb были выбраны стекла с наибольшим содержанием фторида свинца и для сравнения образцы оксидных стекол состава $50PbF_2$ - $50B_2O_3$. Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: B_2O_3 (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), PbO (ос.ч. 5-3), PbF_2 (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), YbF_3 (ТУ 48-0531-348-88), ErF_3 (ос.ч., МРТУ-6-09-3335-66).

На спектрах поглощения видны все типичные полосы поглощения для стекол, легированных Er^{3+} . Линии поглощения на спектрах образованы электронными переходами с основного состояния ${}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} на возбужденные уровни, подписанные на рис.1.114. Широкая полоса в области 2950 нм (3400 cm^{-1}) связана с поглощением ОН групп. Причем в фтороборатных стеклах полоса изначально меньше, что может быть связано с уменьшением со-

держания гидроксильных групп в результате улетучивания при взаимодействии с фторидами, а также с меньшей вязкостью фтороборатных расплавов, что способствует улетучиванию паров воды.

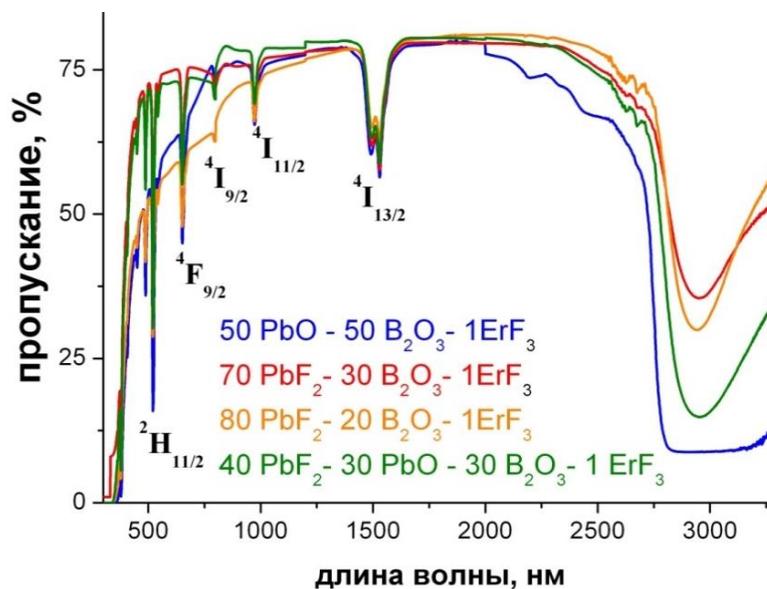
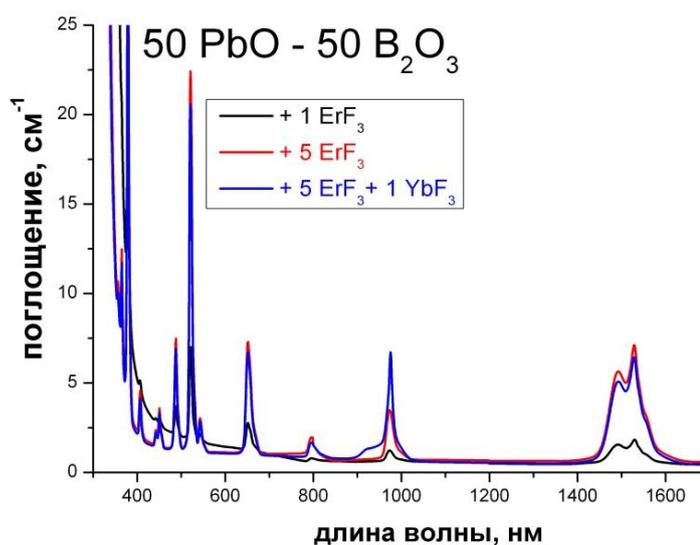


Рис. 1.114. Спектры пропускания стекол в системе $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ErF}_3$

Ниже представлены спектры поглощения и сечения поглощения образцов с различной концентрацией легирующих примесей (1.115-1.118). Хорошо видна зависимость интенсивности полос поглощения от концентрации примеси.



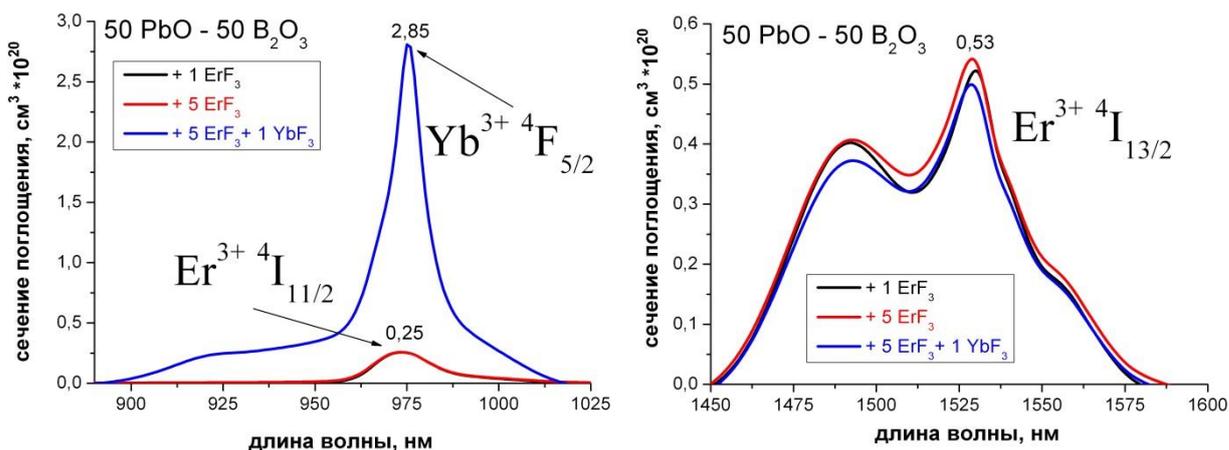


Рис. 1.115. Спектр поглощения (сверху) и сечения поглощения для образцов состава 50 PbO-50B₂O₃, легированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺.

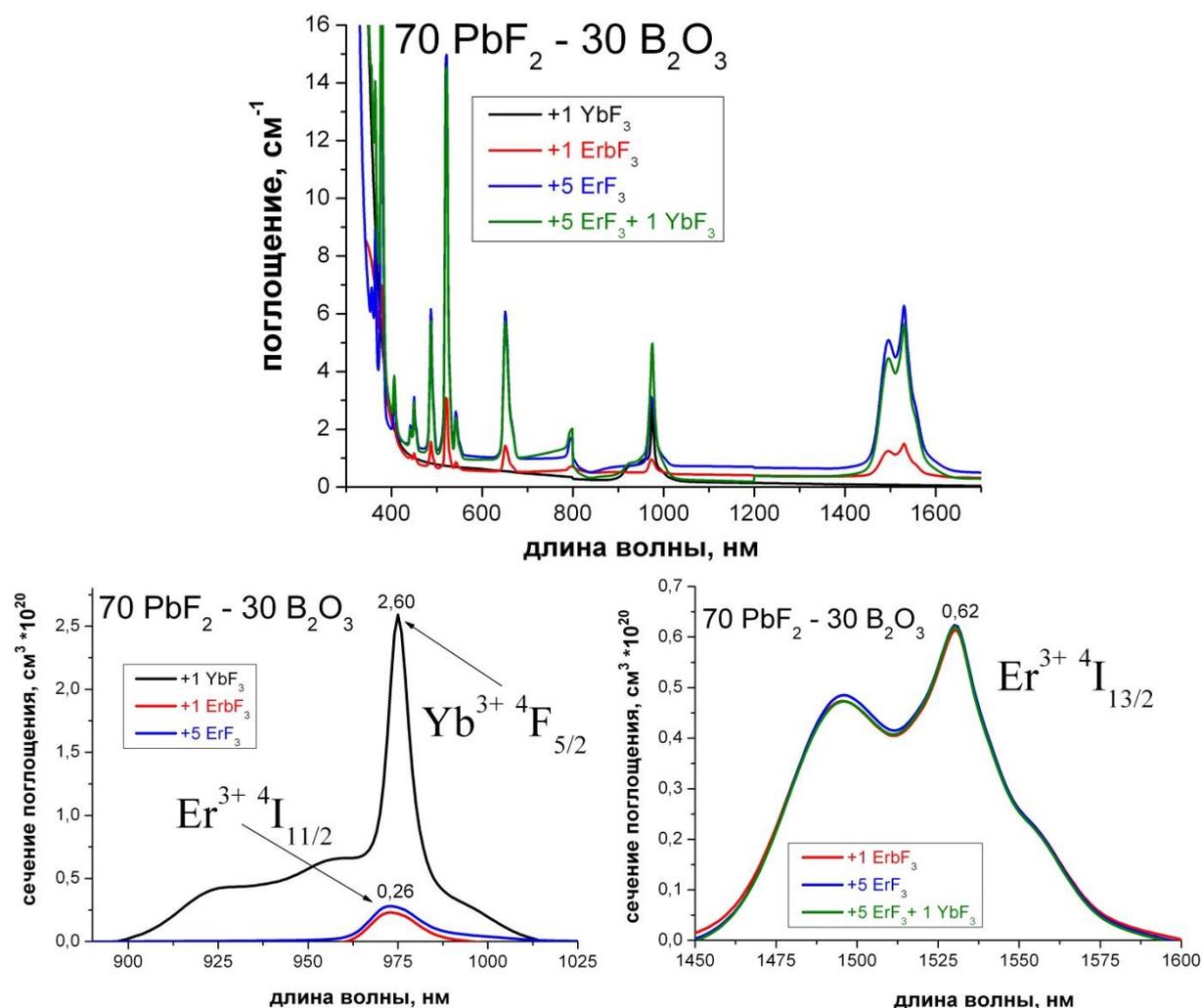


Рис. 1.116. Спектр поглощения (сверху) и сечения поглощения для образцов состава 70 PbF₂-30B₂O₃, легированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺.

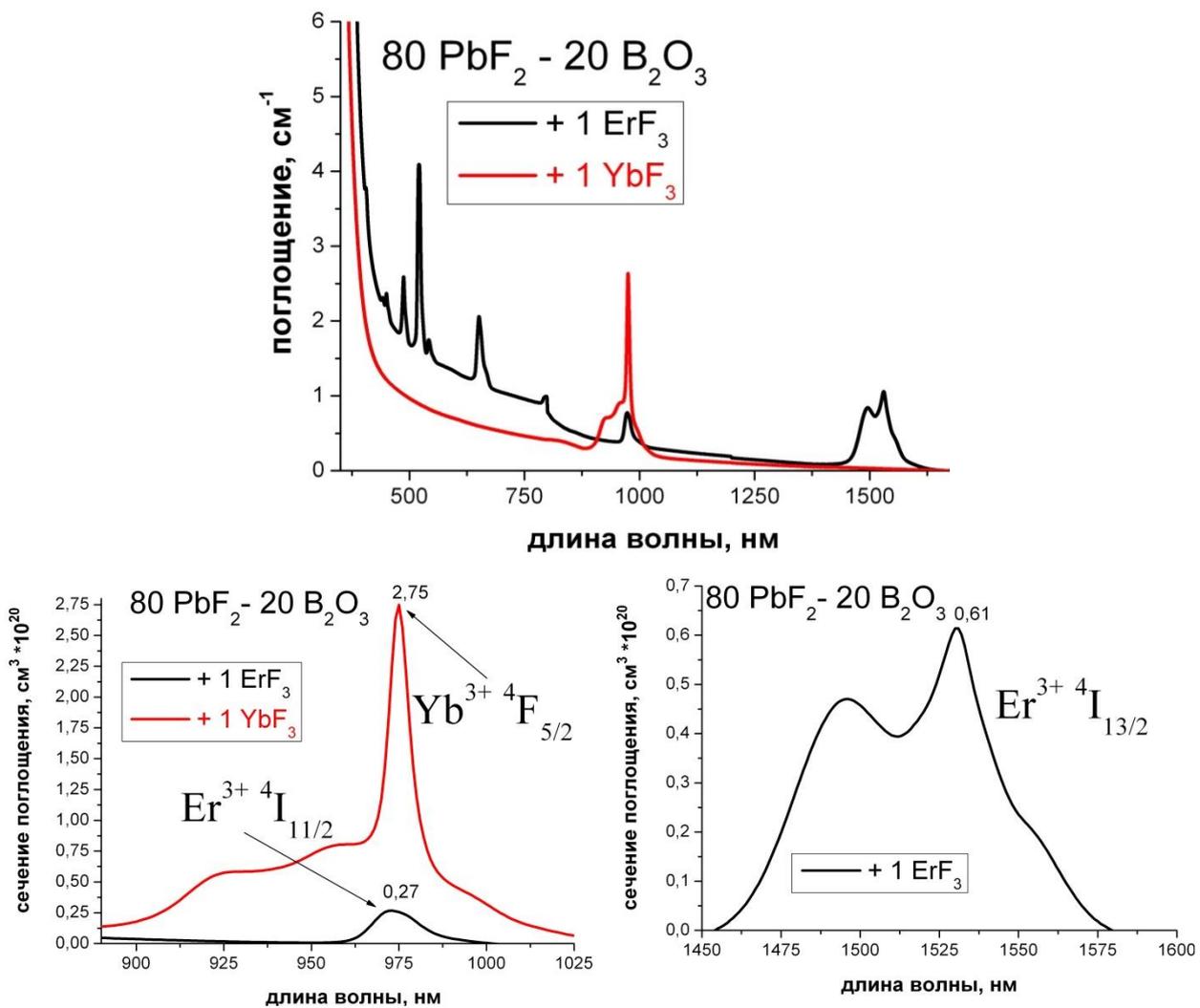
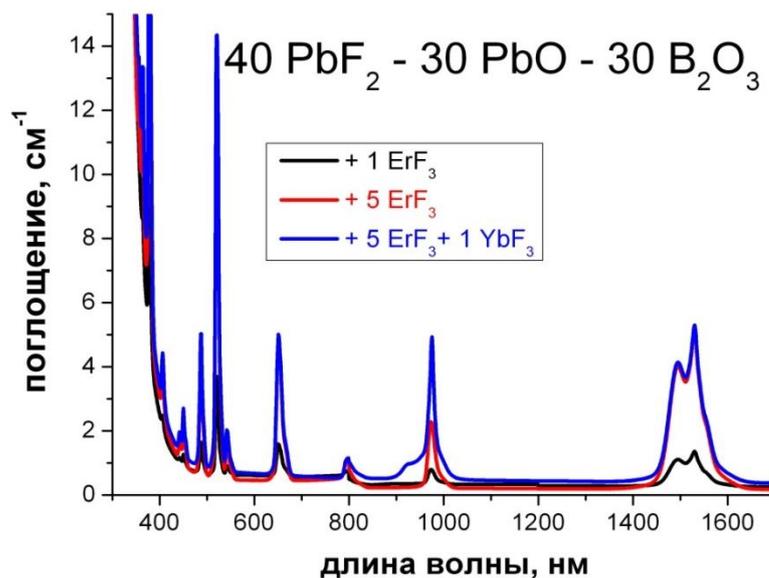


Рис. 1.117. Спектр поглощения (сверху) и сечения поглощения для образцов состава 80 PbF₂-20B₂O₃, легированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺.



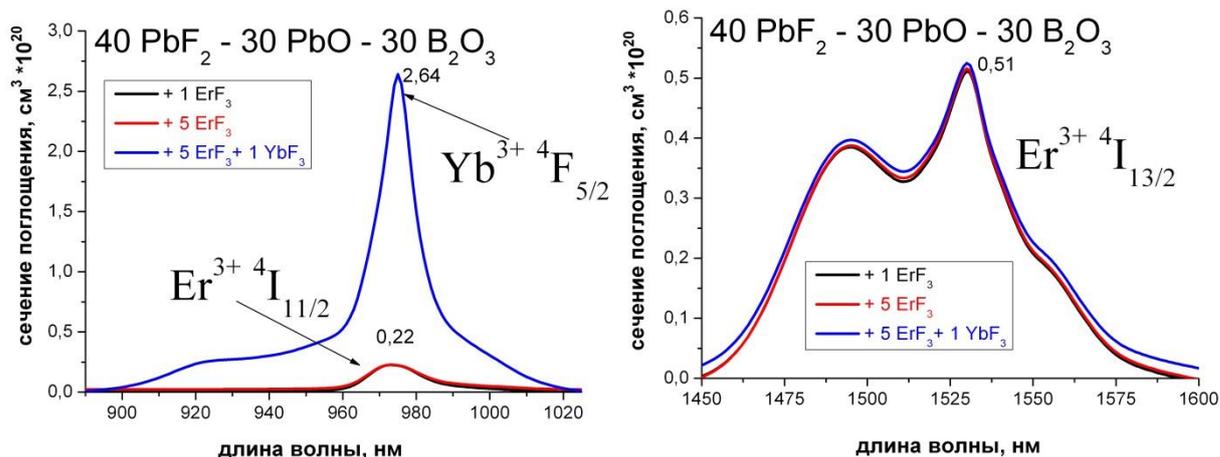
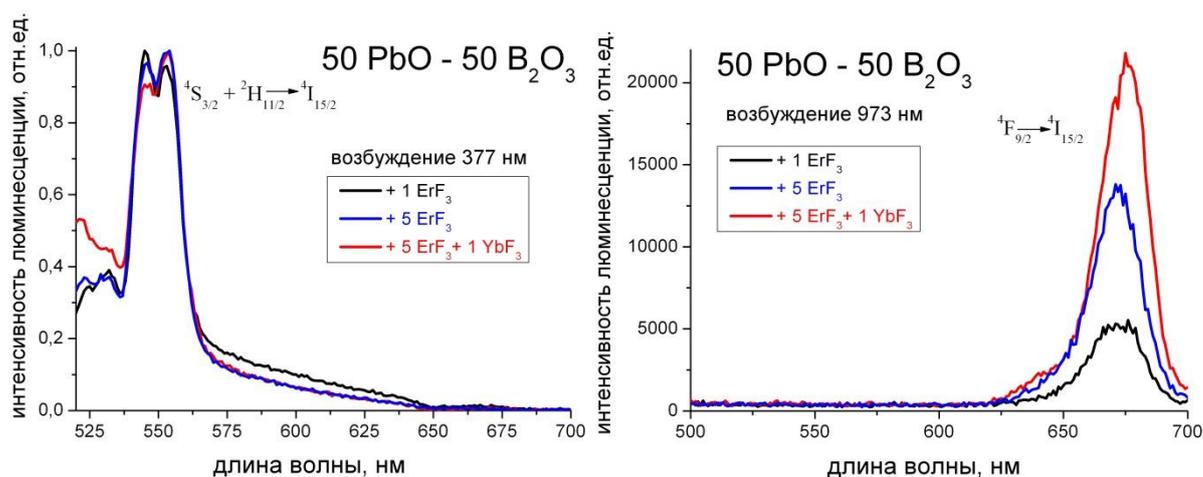


Рис. 1.118. Спектр поглощения (сверху) и сечения поглощения для образцов состава $40\text{PbF}_2\text{-}30\text{PbO}\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3$, легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} .

Во всех случаях, как в области 980 нм, так и 1500 нм, величины сечения переходов в ионе Er^{3+} при различной концентрации совпали. Сечение поглощения в области 980 нм иона Yb^{3+} более чем в 10 раз выше, чем иона Er^{3+} (рис. 1.115-1.118), что позволяет при солегировании намного более эффективно поглощать свет с соответствующей длиной волны.

Люминесценция стекол, активированных Er^{3+} , исследовалась в двух спектральных областях – видимой и ИК-области и с двумя длинами волн возбуждения – 377 нм и 973 нм (рис.1.119-1.120).

В видимой области:



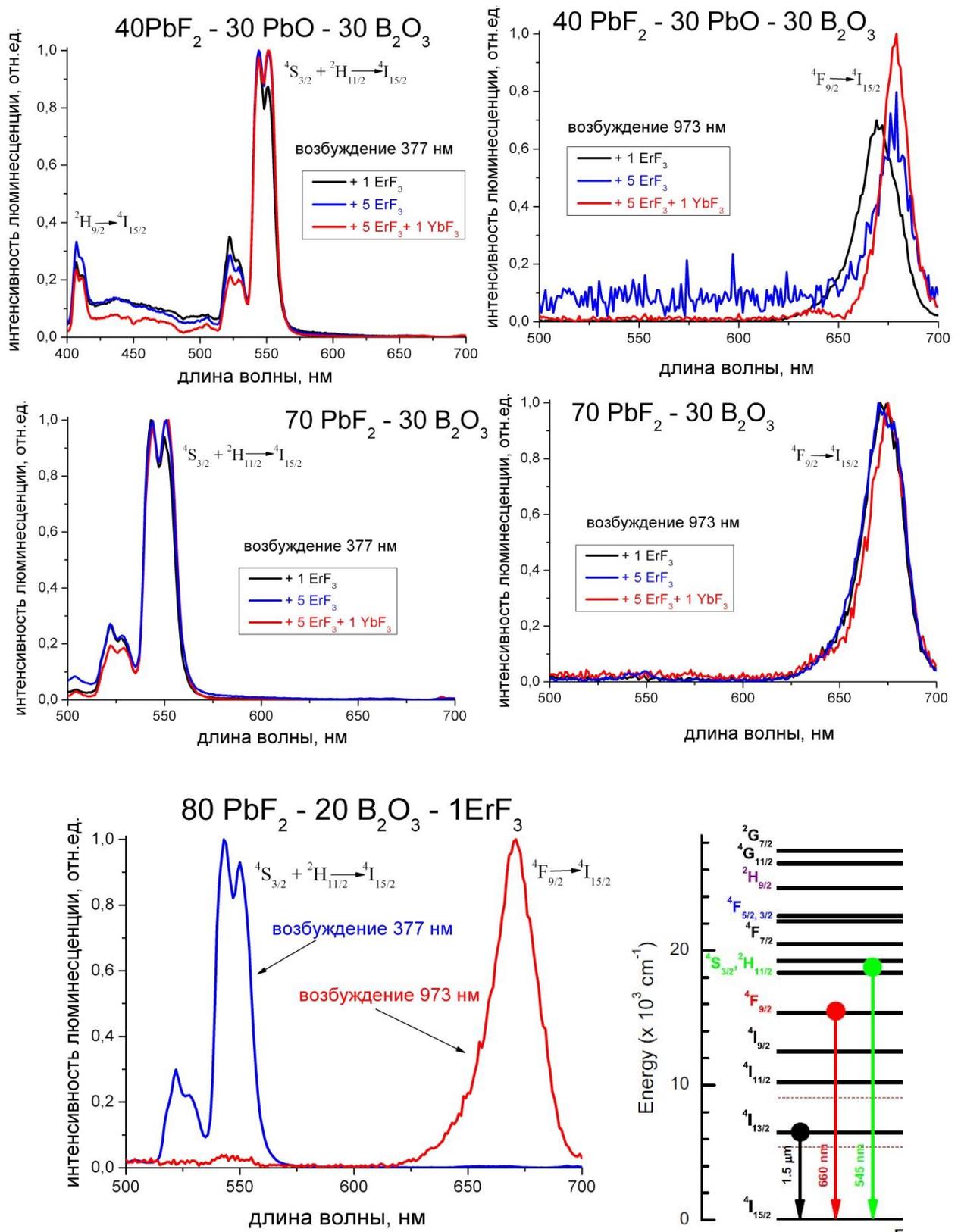


Рис. 1.119. Спектры люминесценции стекол в видимой области. Слева – при прямом возбуждении 377 нм; справа – при ап-конверсионном возбуждении 973 нм. Внизу приведена схема уровней Er^{3+}

Спектры стекол всех составов похожи. При прямом возбуждении происходит заселение уровня ${}^2\text{H}_{9/2}$, откуда происходит безызлучательная релак-

сация (в некоторых стеклах наблюдается малоинтенсивная люминесценция прямо с этого уровня) на нижележащие близко расположенные уровни $^4S_{3/2}$ и $^2H_{11/2}$ и оттуда люминесценция с максимумом в районе 550 нм (на схеме показана зеленой стрелкой).

При длинноволновом возбуждении наблюдается слабоинтенсивная апконверсионная люминесценция (рис. 1.120). Ее интенсивность растет с увеличением концентрации эрбия и с добавлением иттербия (наглядно видно на ненормированном спектре для стекла состава $50PbO-50B_2O_3$). При возбуждении 975 нм напрямую могут заселяться уровни $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$, но при парном взаимодействием близкорасположенных в матрице ионов эрбия, одновременно находящихся в возбужденном состоянии, происходит безызлучательная релаксация одного из них в основное состояние $^4I_{15/2}$ и возбуждение другого на более высокий энергетический уровень $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. Переход с уровня $^4F_{9/2}$ в основное состояние сопровождается люминесценцией с максимумом на 665 нм (на схеме показана красной стрелкой).

В ИК-области:

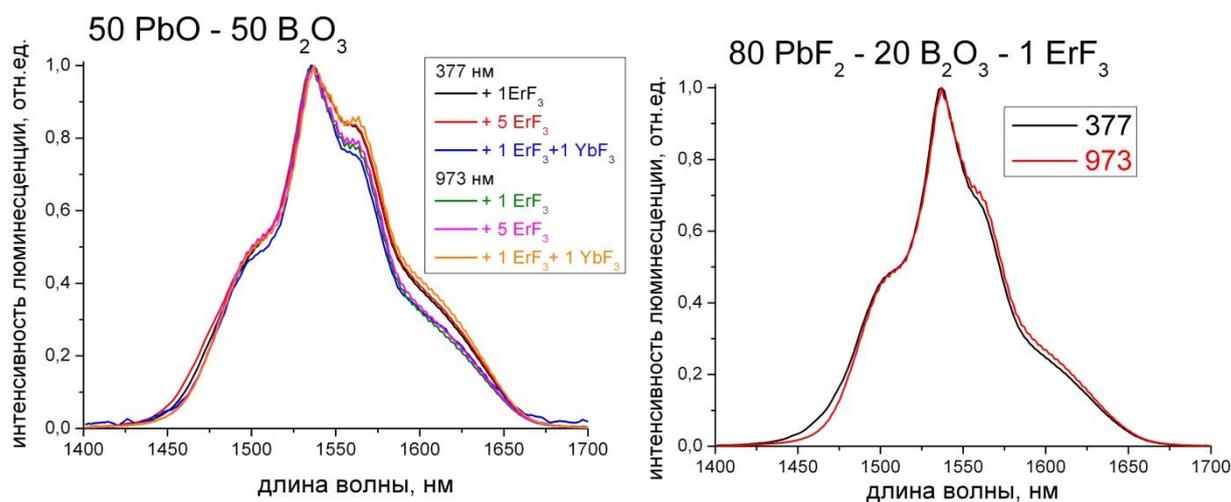


Рис. 1.120. Спектры люминесценции стекол в ИК-области.

Спектры стекол всех составов при разном возбуждении похожи. Как при возбуждении 377 нм, так и 975 нм процесс является стоксовым. При возбуждении 377 происходит безызлучательная релаксация на уровень $^4I_{13/2}$ и

оттуда переход в основное состояние, сопровождающийся люминесценцией с максимумом в районе 1550 нм (на схеме рис. 1.119 показана черной стрелкой).

Температуры кристаллизации выбирались исходя из состава стекол, с учетом данных о характеристических температурах полученных для стекол, активированных Nd. Время термообработки подбиралось эмпирически (табл. 1.46).

Таблица 4.46 – Режимы термообработок стекол в системе $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ErF}_3$

Состав	Условия Т.О.	Результат
70 PbF_2 -30 B_2O_3 -1 ErF_3	300°C, 2 ч	Частично закристаллизовался, слегка помутнел
70 PbF_2 -30 B_2O_3 -5 ErF_3	330°C, 1 ч	Частично закристаллизовался, слегка помутнел
70 PbF_2 -30 B_2O_3 - 5 ErF_3 -1 YbF_3		
70 PbF_2 -30 B_2O_3 -1 YbF_3	330°C, 2 ч	Полная кристаллизация, оплавился
80 PbF_2 -20 B_2O_3 -1 YbF_3 80 PbF_2 -20 B_2O_3 -1 ErF_3	300°C, 1 ч	Практически не изменился
	300°C, 2 ч	Частично закристаллизовался, слегка помутнел
	330°C, 2 ч	Полная кристаллизация, оплавился
50 PbO -50 B_2O_3 - 1 ErF_3	330°C, 1 ч	Без изменений
50 PbO - 50 B_2O_3 - 5 ErF_3	330°C, 2 ч	Слегка помутнел и оплавился
50 PbO - 50 B_2O_3 - 5 ErF_3 -1 YbF_3		
40 PbF_2 -30 PbO - 30 B_2O_3 -1 ErF_3	300°C, 2 ч	Без изменений
40 PbF_2 -30 PbO - 30 B_2O_3 -5 ErF_3	330°C, 2 ч	Слегка помутнел, оплавился
40 PbF_2 -30 PbO - 30 B_2O_3 -5 ErF_3 - 1 YbF_3		

Для определения кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах после термообработки, был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 1.121).

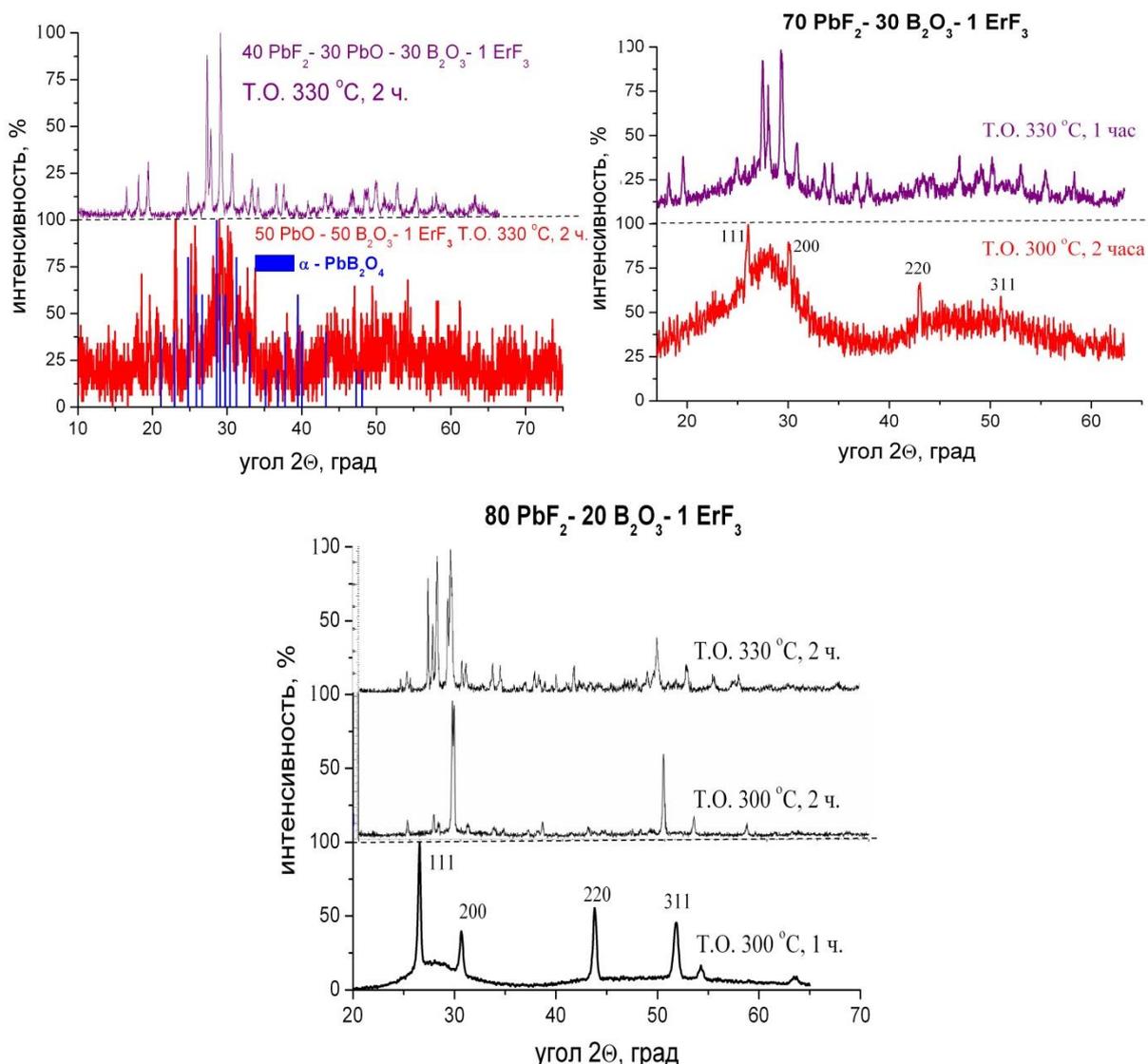


Рис. 1.121. Рентгенограммы закристаллизованных стекол.

Из приведенных рентгенограмм видно, что в стеклах формируются фазы:

- 50PbO-50 B₂O₃ – в основном PbB₂O₄;
- 40 PbF₂-30 PbO -30 B₂O₃ – α-PbF₂ и Pb₂B₂O₇;
- 70 PbF₂-30 B₂O₃ и 80 PbF₂-20 B₂O₃ – β-PbF₂ и α-PbF₂.

Сравнение рентгенограмм СКМ составов 70 PbF₂-30 B₂O₃ и 80 PbF₂-20 B₂O₃ (Т.О. 300°C, 2 ч. и 1 ч. соответственно) с рентгенограммой β-PbF₂ (кубический *Fm3m*, карточка 06-0251) показывает систематический сдвиг рефлексов, что указывает на образование содержащих эрбий твёрдых растворов на основе β-PbF₂. Уточнённый параметр кубической ячейки для СКМ 70PbF₂-30B₂O₃ $a=5,886 \text{ \AA}$ для СКМ 80PbF₂-20B₂O₃ $a=5,894 \text{ \AA}$, что суще-

ственно отличается от параметра ячейки β -PbF₂, равного $a=5,943 \text{ \AA}$. Уменьшение параметра ячейки связано с тем, что ионный радиус Er³⁺ (0,85 \AA) меньше, чем Pb²⁺ (1,26 \AA) [108]. В работе [51] приведены уравнения прямых для параметров ячеек кубического фторида свинца с различными РЗЭ. Таким образом, концентрации Er³⁺ ~ 13 и 12 моль.% соответственно.

Пики рентгенограмм уширены, что связано с малыми размерами кристаллитов. Оценочное значение размера, вычисленное по формуле Шеррера, 30 нм.

Характерно, что при дальнейшей кристаллизации (увеличении времени или температуры) начинает активно формироваться фаза α -PbF₂, при этом ее рефлексы не сдвинуты относительно табличных, что свидетельствует о том, что в эту фазу Er³⁺ не входит.

Спектры люминесценции материалов после термообработки в видимой области при прямом возбуждении 377 нм практически не изменились, а при ап-конверсионном – претерпели значительные изменения. Для сравнения были получены методом твердофазного синтеза твердые растворы Pb_{1-x}Er_xF_{2+x} (x=0,05, 0,1, 0,2). В таких образцах созданы оптимальные условия для ап-конверсии: большая концентрация эрбия (т.е. малый расстояния между атомами и эффективное взаимодействие) и низкая энергия фононов (малые безызлучательные потери).

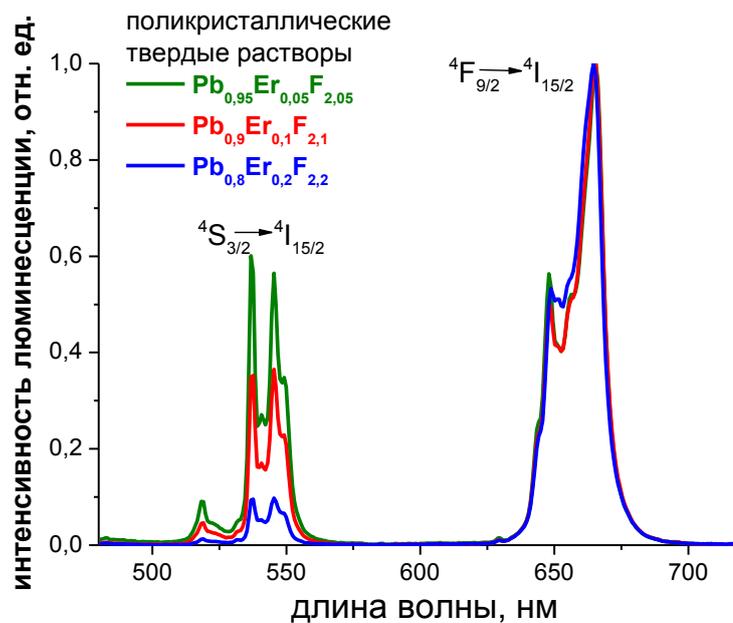


Рис. 1.122. Спектр люминесценции твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$.

В этих поликристаллических образцах (рис. 1.122) наблюдается эффективная ап-конверсия, при этом наблюдаются три полосы люминесценции: две в зеленой области спектра (520 и 545 нм) и одна в красной (665 нм), связанные с переходами с возбужденных уровней $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$, соответственно, на основной уровень $^4\text{I}_{15/2}$. Относительная интенсивность перехода $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (~ 540 нм) уменьшается с ростом концентрации Er.

В СКМ составов $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3$ и $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ с кристаллической фазой $\beta\text{-PbF}_2$ наблюдается резкое увеличение интенсивности антистоксовой люминесценции (1.123), что связано с двумя параллельными процессами, сопровождающими образование кристаллитов твердого раствора на основе $\beta\text{-PbF}_2$.

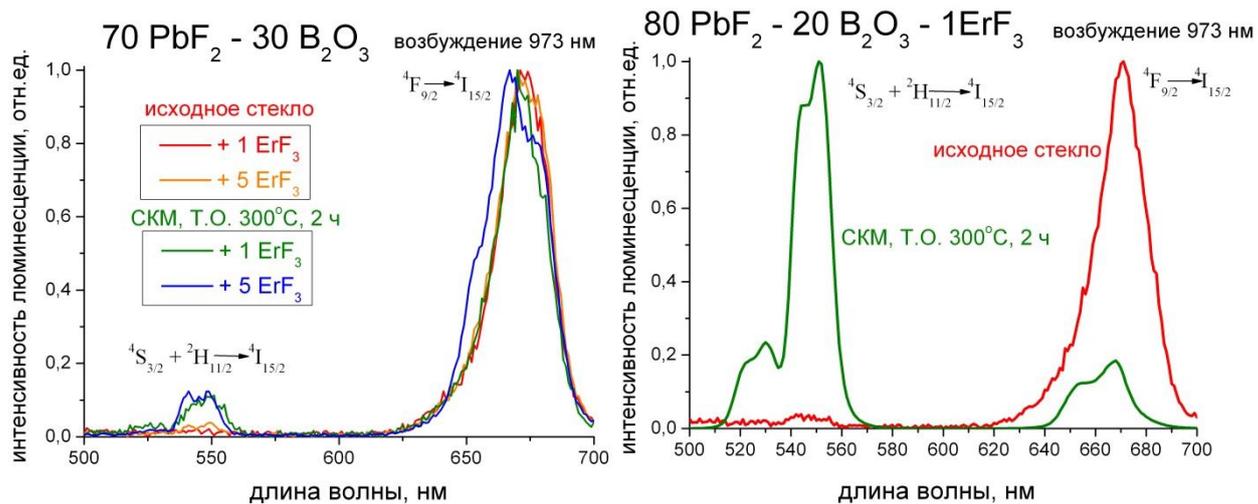


Рис. 1.123. Спектры люминесценции материалов состава $70 \text{PbF}_2 - 30 \text{B}_2\text{O}_3$ и $80 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$ Сравнение спектров СКМ и исходных стекол.

Первое – это уменьшением расстояния между ионами Er по сравнению с исходным стеклом, и, соответственно увеличением ион-ионного взаимодействия. Второе – изменение локального окружения ионов Er с, в основном, оксидного в исходных стеклах, на фторидное в кристаллитах, при этом происходит снижение энергии фононов в матрице окружающей ион Er. Так по данным [4] максимальная энергия фонона в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$ составляет 250 см^{-1} , а в оксофторидном стекле около 1000 см^{-1} . Благодаря низкой энергии фонона в кристаллитах уменьшается вероятность безызлучательного переноса энергии с уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов эрбия на более низко лежащие уровни и увеличивается вероятность ап-конверсии и заселения уровней $^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$.

Спектры ап-конверсионной люминесценции СКМ составов $70\text{PbF}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3$ и $80\text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$ похожи на спектр люминесценции твердого раствора $\text{Pb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_{2,05}$, в них (в отличие от спектров исходных стекол) также наблюдаются линии люминесценции не только в красной, но и зеленой области. Таким образом, в СКМ эффективно заселяется не только уровень $^4\text{I}_{9/2}$, но и вышележащие $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$.

При этом интенсивность зеленой люминесценции в СКМ состава $80\text{PbF}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3$ значительно больше, чем $70\text{PbF}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3$. Это связано с объемом кристаллической фазы. Анализ рентгенограмм (рис. 1.116) показывает,

что в СКМ $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ объемная доля кристаллической фазы заметно больше, чем в с СКМ состава $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3$.

Для материалов, не содержащих фторид свинца, при кристаллизации спектр люминесценции не меняется (рис. 1.124), т.к. не образуется фазы с улучшенными параметрами для ап-конверсии. Цвет свечения остается красным.

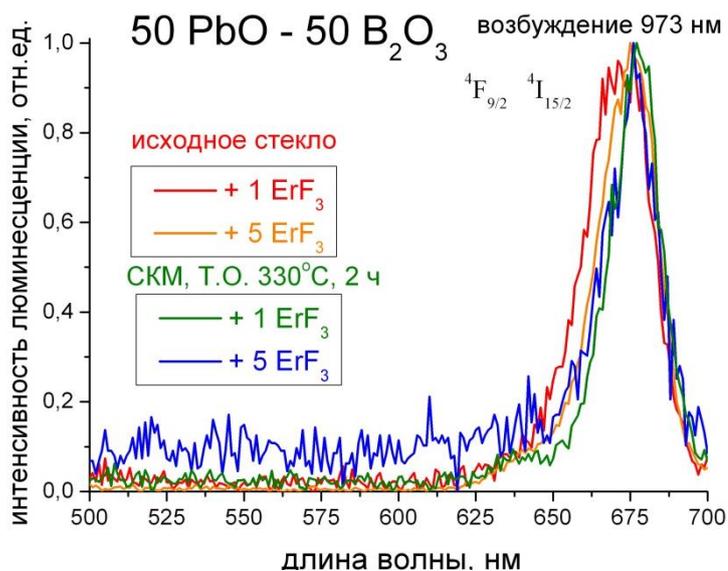


Рис. 1.124. Спектры люминесценции стекол и СКМ состава $50\text{PbO}\text{-}50\text{B}_2\text{O}_3$

Так как ап-конверсионная люминесценция приходится на видимую область, то возможно рассчитать (табл. 1.47) и нанести на треугольник цветности [174, 175] координаты цветности свечения исходных стекол, СКМ и кристаллических образцов (рис. 1.125).

Таблица 1.47 – Координаты цветности свечения стекол, СКМ и кристаллического образца.

Материал	Координаты цветности (CIE 1931)
Исходное стекло $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ или $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ErF}_3$	X=0.6053 Y=0.3817
СКМ $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ErF}_3$, Т.О. $300\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, маленькая доля кристаллической фазы	X=0.5480 Y=0.4350
СКМ $80\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ErF}_3$, Т.О. $300\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч,	X=0.3050 Y=0.6156

большая доля кристаллической фазы	
Твердый раствор $Pb_{0,95}Er_{0,05}F_{2,05}$	X=0.2897 Y=0.6965

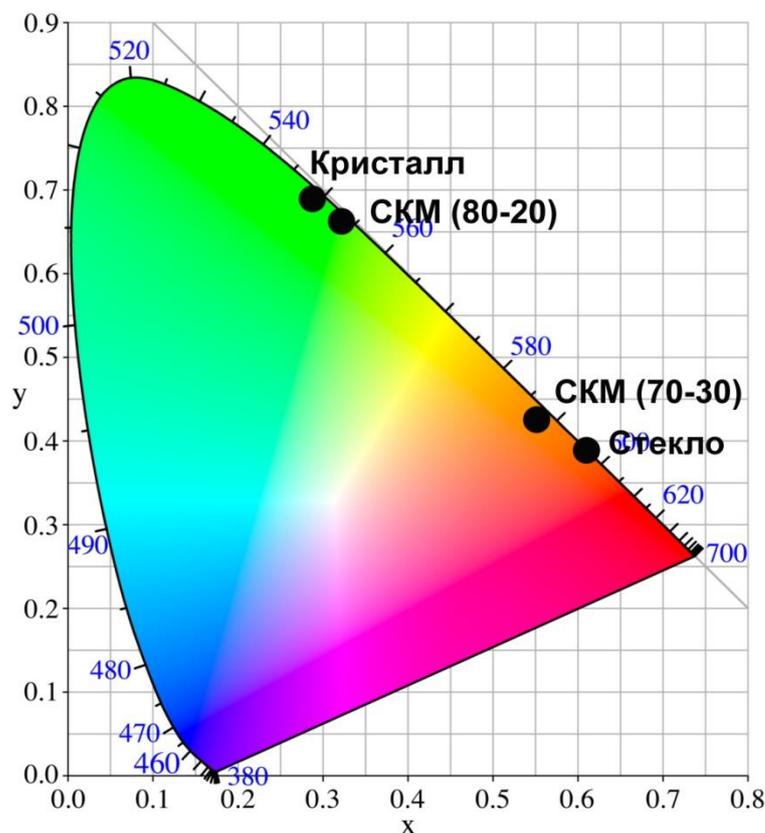


Рис. 1.125. Диаграмма цветности XYZ (CIE 1931) с отметками координат цветности свечения стекол, СКМ и кристаллического образца.

Все точки лежат практически по линии локуса. Такая картина распределения координат цветности позволяет с одной стороны определять по цвету свечения степень закристаллизованности материала, а с другой стороны использовать материал одного состава, но с разной обработкой в качестве люминофора разного цвета свечения.

Спектры люминесценции в ИК-области тоже изменились. Так же как и в видимой области изменения явно проявились при длинноволновом возбуждении (рис. 1.126).

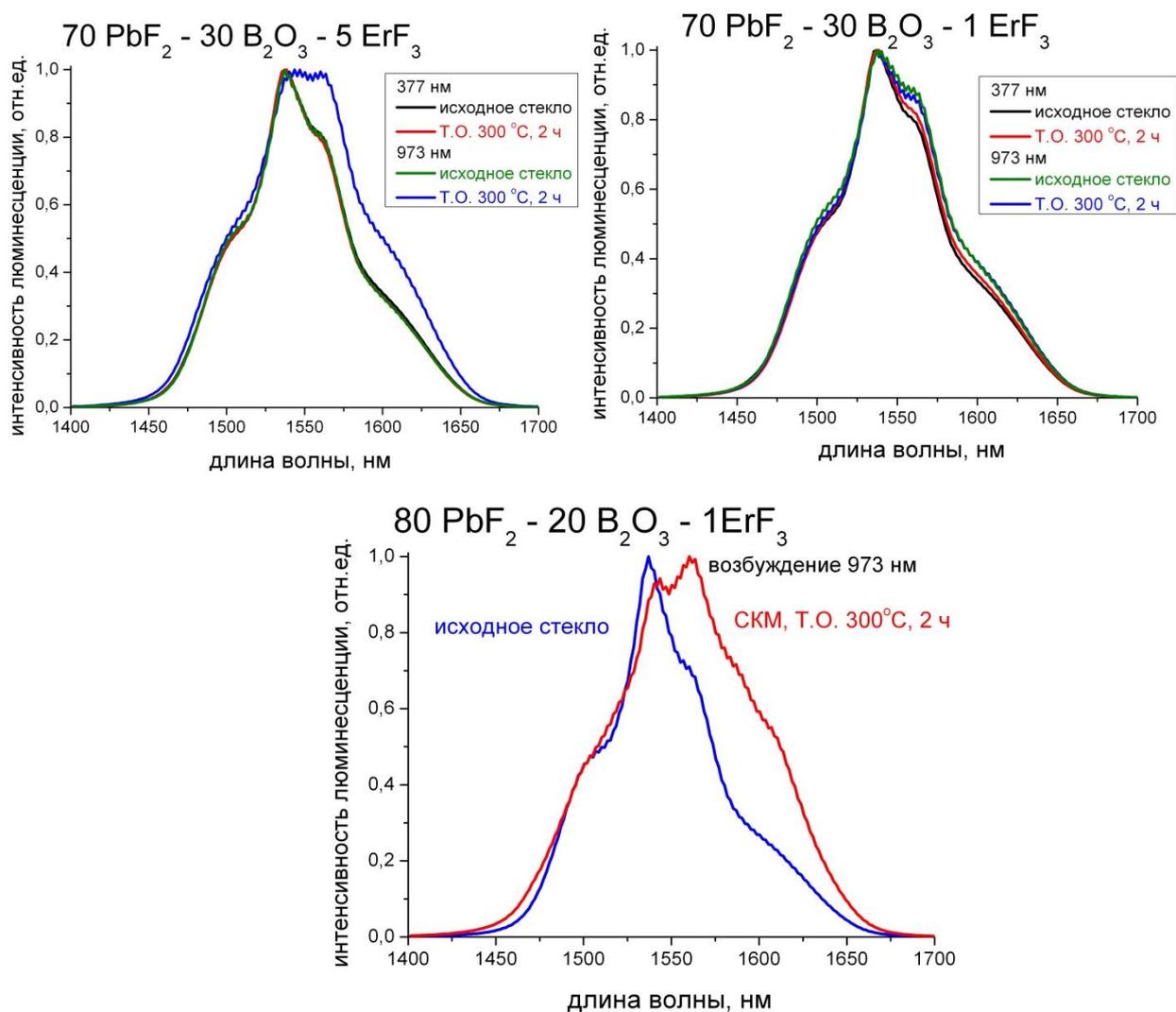


Рис. 1.126. Спектры люминесценции в ИК-области СКМ в сравнении с исходными стеклами

Спектры при возбуждении 377 нм практически не меняются. А при возбуждении 975 нм в СКМ происходит перераспределение интенсивностей между штарковскими подуровнями. На примере материалов состава $70 \text{PbF}_2 - 30 \text{B}_2\text{O}_3$ показано, что на это влияет также и концентрация активатора – в более концентрированном материале изменения спектра гораздо заметнее. Показано что термообработка ведет к сильной деформации контура спектра люминесценции ионов эрбия. Такое поведение контуров полос люминесценции свидетельствует об изменении окружения активаторов при их переходе из стеклофазы в кристаллическую фазу. Подобное явление описано для фосфатных СКМ [176].

Увеличение интенсивности длинноволновой части полосы может благоприятно сказаться на сечениях усиления в материале, и, соответственно, привести к снижению порога генерации в СКМ по сравнению с исходным стеклом.

1.5. Свинцово-боратные и свинцово-силикатные оксогалогенидные системы, соактивированные РЗЭ^{26,27}

В предыдущем разделе показано, что РЗ активаторы стабилизируют кубическую фазу, образуя твердые растворы с β -PbF₂, как при контролируемой кристаллизации стекла путем термообработки при температурах выше температуры стеклования T_g, так и при соосаждении из водных растворов даже в области температур много ниже фазового перехода β -PbF₂ → α -PbF₂ (350°C). Около 7-13 ат.% (в зависимости от РЗЭ и температуры) фторида Ln достаточно для стабилизации кубической фазы. Таким образом, 1 мол.% концентрации LnF₃ (типичная концентрация) в исходном стекле позволяет стабилизировать около 10 мол.% кубического твердого раствора на основе β -PbF₂, при последующей кристаллизации начинает выделяться паразитная ромбическая фаза α -PbF₂. Этим объясняются противоречия в литературных данных о кристаллизации PbF₂-содержащих стекол и плохая воспроизводимость результатов кристаллизации при варьировании времени и температуры термообработки. При получении СКМ, содержащий одну кубическую кристаллическую фазу, эта фаза будет представлять собой твердый раствор с концентрацией Ln 10-13 ат.%, что слишком велико для большинства лазерных и люминесцентных применений, поскольку это приводит к концентрационному тушению люминесценции и кооперативным процессам (ап-конверсия, кросс-релаксация и т. д.).

В данном разделе исследования предпринималась попытка решить эту проблему, одновременно увеличив общую концентрацию РЗИ в стекле, чтобы стабилизировать большую долю PbF₂ и уменьшить концентрацию люминесцентного агента. Для этого мы легировали исходные стекла парами РЗЭ с близкими ионными радиусами, один из которых не имел люминесцирующих

²⁶ Petrova O.B., Sologub A.S., Zykova M.P., Khomyakov A.V. Nd/La, Er/Lu and Er/Yb/Lu-codoped transparent lead fluoroborate and fluorosilicate glass-ceramics // IEEE Xplore Proceedings 2018 International Conference Laser Optics (ICLO), St. Petersburg, Russia. 4-8 June 2018. P.401-401.

²⁷ Петрова О.Б., Сологуб А.С., Хомяков А.В. Фтороборатные и фторосиликатные стеклокристаллические материалы, соактивированные Nd/La, Er/Lu и Er/Yb/Lu // Материалы XXIV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 16 - 22 сентября 2018 г., Краснодар, с. 324-327

f-f переходов (La, Lu) и выполнял только функцию стабилизатора кубической фазы, а другой (Nd, Er, Yb) играл роль центра люминесценции (рис. 1.127).

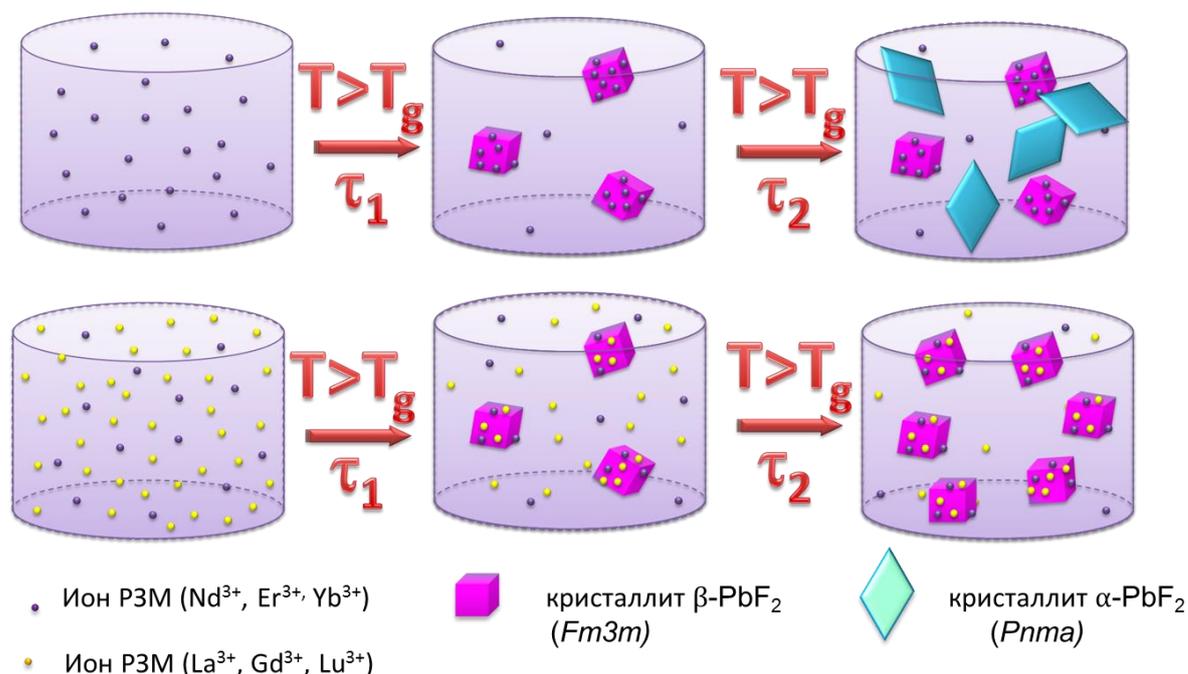


Рис. 1.127. Схемы кристаллизации в стеклах системы $\text{PbF}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$: верхняя строка – кристаллизация при активировании 1 мол.% LnF_3 нижняя строка – кристаллизация при соактивировании $\Sigma\text{LnF}_3 > 1$ мол.%

Подобная схема может быть применена не только к боратным, но и другим системам, где целью стоит образование кристаллитов на основе кубической фазы PbF_2 , например, для получения СКМ в системах $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ и $67\text{PbF}_2\text{-}33\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$, где также возможно образование фазы $\alpha\text{-PbF}_2$ (рис. 1.57-1.58).

В качестве соактивирующих групп РЗЭ можно предложить La/Nd, Gd/Eu, Lu/Tm, Lu/Er, Lu/Yb, а также Lu/Er/Yb.

Использование двух легирующих добавок РЗЭ, только одна из которых является активатором, а вторая призвана только влиять на структуру материала, довольно давно применяется для кристаллов. К таким методам можно отнести варьирование примесей при сохранении их общей суммы при дизайне фианитов (стабилизированной группой РЗЭ высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония). Так для получения лазерных элементов,

активированных Yb^{3+} , были изготовлены материалы, содержащие суммарное количество стабилизаторов 13-14 мол.% ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$), при этом содержание активатора Yb_2O_3 варьировалось от 0,3 до 4 мол.% [177]. Так же можно отметить исследование образования кластеров при гетерогенном замещении трехвалентными РЗЭ двухвалентного кальция во флюорите (CaF_2). В исследованиях целью ставилось разделение влияния концентрационного тушения и кластерообразования на спектрально-люминесцентные свойства иона Tm^{3+} в CaF_2 [178, 179]. В этих исследованиях в качестве неактивного иона чаще всего применяли Y^{3+} .

В данном разделе были синтезированы стекла в системах $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ легированные La/Nd и Lu/Nd, с суммарными концентрациями РЗЭ 3,5 мол.%. Синтез стёкол осуществлялся в корундовых тиглях при температурах 1000°C на воздухе в течение 20 минут во фторирующей атмосфере, отливка на стальную пластинку при комнатной температуре (табл. 1.48).

Таблица 1.48 – Полученные стёкла в системах $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, соактивированные La/Nd, Lu/Nd

Состав	Результат
79,5 $\text{PbF}_2\text{-}20 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое.
76,5 $\text{PbF}_2\text{-}20 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}3,5 \text{ NdF}_3$	Стекло фиолетовое, чистое.
76,5 $\text{PbF}_2\text{-}20 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}3 \text{ LaF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, заметные свили, на краях кристаллизация
66,5 $\text{PbF}_2\text{-}30 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}3 \text{ LaF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое
76,5 $\text{PbF}_2\text{-}20 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}3 \text{ LuF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое
66,5 $\text{PbF}_2\text{-}30 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}3 \text{ LuF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое
63.5 $\text{PbF}_2\text{-}33 \text{ SiO}_2\text{-}3 \text{ LaF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое.
63.5 $\text{PbF}_2\text{-}33 \text{ SiO}_2\text{-}3 \text{ LuF}_3\text{-}0,5 \text{ NdF}_3$	Стекло желтоватое, чистое.

Добавление фторида лантана ухудшает оптическое качество стекол, что заставило увеличить содержание стеклообразователя или перейти к паре Lu/Nd, хотя ионные радиусы Lu^{3+} и Nd^{3+} отличаются больше.

Анализ данных реального состава стекол показал, что в фтороборатных расплавах растворяется около 8 ат.% Al (что соответствует 15 мол.% Al_2O_3 в стекле). В силикатном расплаве тигель растворяется меньше (7 ат% Al). Фтор

сохраняется в полученных стеклах в количествах 68-72 % от введенного в шихту.

По данным ДТА незначительное изменение концентрации РЗЭ примеси (с 1 мол.% до 3,5 мол.%) существенно увеличивает температуру стеклования (от 244 до 300°C для боратной и от 340 до 370°C для силикатной систем) и температуру начала кристаллизации. Начало кристаллизации в стекле, активированном 1 мол.% NdF₃ лежит ниже температуры фазового перехода β-PbF₂ → α-PbF₂, а в стекле, соактивированном 3 мол.% LaF₃ + 0,5 мол.% NdF₃ – выше (табл. 1.49). Таким образом, в соактивированном стекле можно предположить более вероятную кристаллизацию высокотемпературной кубической фазы.

Таблица 1.49 – Сравнение термических свойств стекол в системах PbF₂-SiO₂ и PbF₂-B₂O₃, соактивированные La/Nd, Lu/Er, Lu/Yb и Lu/Er/Yb

Состав шихты, мол.%	T _g , °C, ± 5	T _x , °C, ± 5	КЛТР, K ⁻¹ ·10 ⁻⁶ , ±5·10 ⁻⁷
79 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	244	327	18
76.5 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ -3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃	300	380, 450	13
76.5 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ -3 LuF ₃ -0,5 NdF ₃	306	389, 451	12
66 PbF ₂ -33 SiO ₂ -1 NdF ₃	341	457	15
63.5 PbF ₂ -33 SiO ₂ -3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃	371	461	17
63.5 PbF ₂ -33 SiO ₂ -3 LuF ₃ -0,5 NdF ₃	375	458	16

Проведена термообработка исходных стекол при 380°C в течение 2 ч., полученные СКМ исследованы РФА (рис. 1.128). В СКМ на основе стекла, активированного 1 мол.% NdF₃ выделяются две кристаллические фазы: твердый раствор на основе β-PbF₂ и α-PbF₂. В соактивированных СКМ наблюдается только одна фаза - твердый раствор на основе кубического PbF₂. Общая концентрация РЗИ в кубической кристаллической фазе рассчитана из параметра ячейки (табл. 1.50) [51].

Таблица 1.50 – Расчет параметров ячейки кубических твердых растворов $Pb_{1-x}La/Nd_xF_{2+x}$ и концентрации РЗЭ в них

Номинальный состав	76,5 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ - 3 LaF ₃ - 0,5 NdF ₃	76,5 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ - 3,5 NdF ₃	66,5 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 3 LaF ₃ - 0,5 NdF ₃	66,5 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 3 LuF ₃ - 0,5 NdF ₃	63,5 PbF ₂ - 33 SiO ₂ - 3 LaF ₃ - 0,5 NdF ₃
Параметр ячейки, <i>a</i> , Å	5,9268	5,9193	5,9215	5,9052	5,9284
Содержание Ln+Nd, ат.%	12,4	12,1	12,2	~16	12,4

Для систем (как боратных, так и силикатных) суммарная концентрация РЗЭ La+Nd в кристаллитах на основе β -PbF₂ соответствует 12 ат.% (Pb_{0,88}La/Nd_{0,12}F_{2,12}). В случае легирования Lu+Nd рассчитать концентрацию РЗЭ сложнее из-за большой разницы в коэффициенте пропорциональности (табл. 1.10).

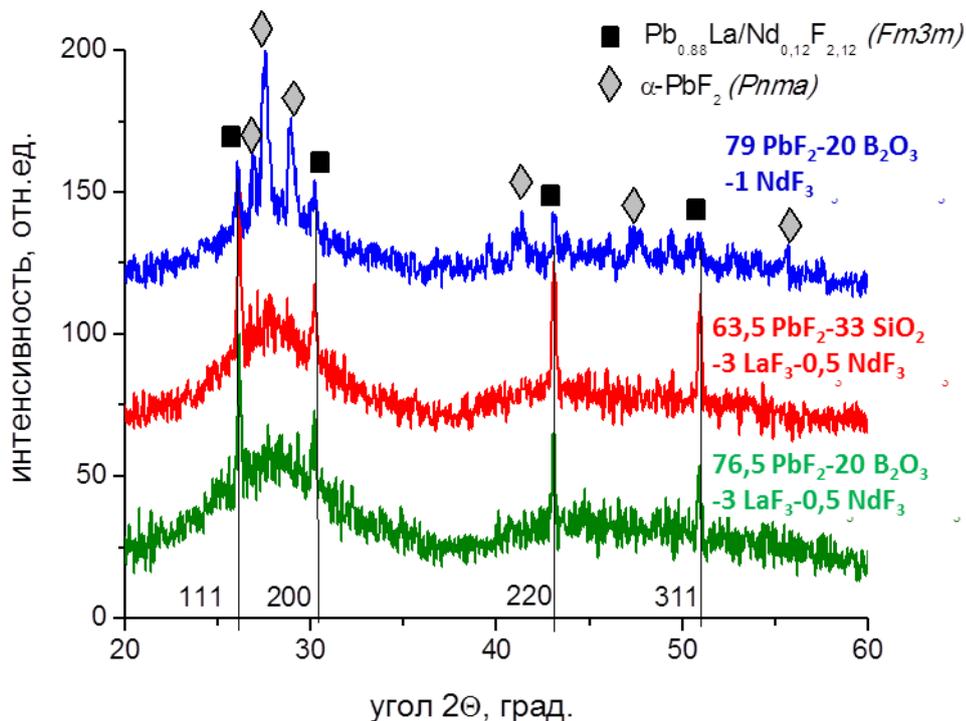


Рис. 1.128. Рентгенограммы закристаллизованных стекол, активированных La/Nd. Линиями и индексами обозначены рефлексы кубической фазы.

Затем стекла были закристаллизованы при высокой температуре (450°C, 2 часа) до полной кристаллизации. Такая температура выше, чем температуры кристаллизации обеих возможных фаз, таким образом, будут кристаллизоваться обе фазы. Исследование методом РФА (рис. 1.129) подтвердили эти предположения – во всех стеклах формировались две кристаллические фазы – кубическая фаза твердых растворов на основе β -PbF₂ и α -PbF₂. Широкое гало отсутствует, что говорит о высокой степени закристаллизованности образцов.

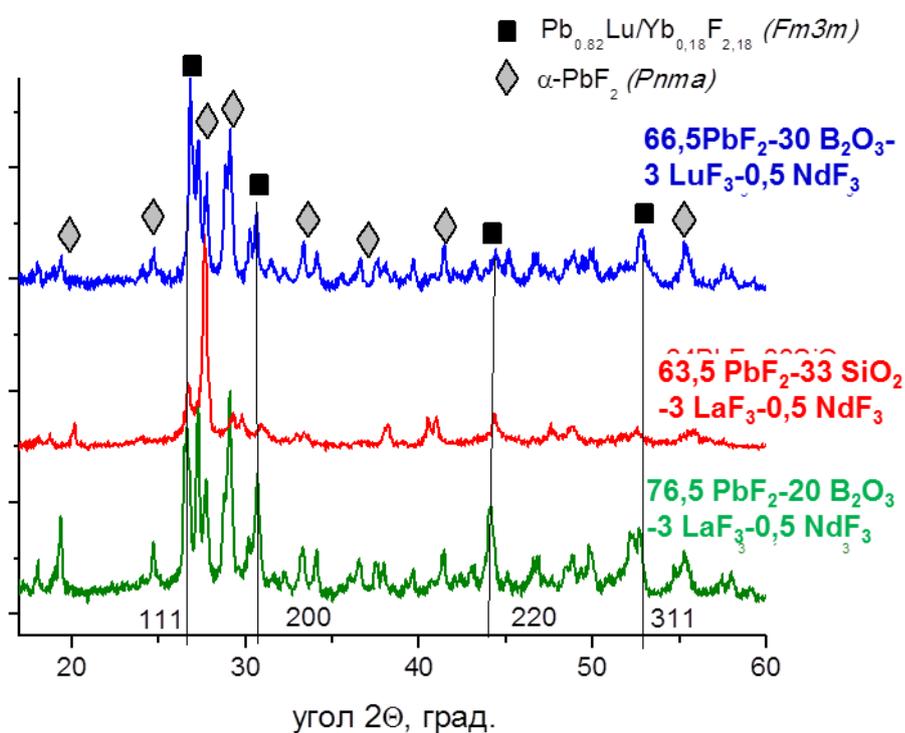


Рис. 1.129. Рентгенограммы закристаллизованных стекол. Линиями и индексами обозначены рефлексы кубической фазы.

Расчет состава твердых растворов был проведен тем же методом (табл. 1.51)

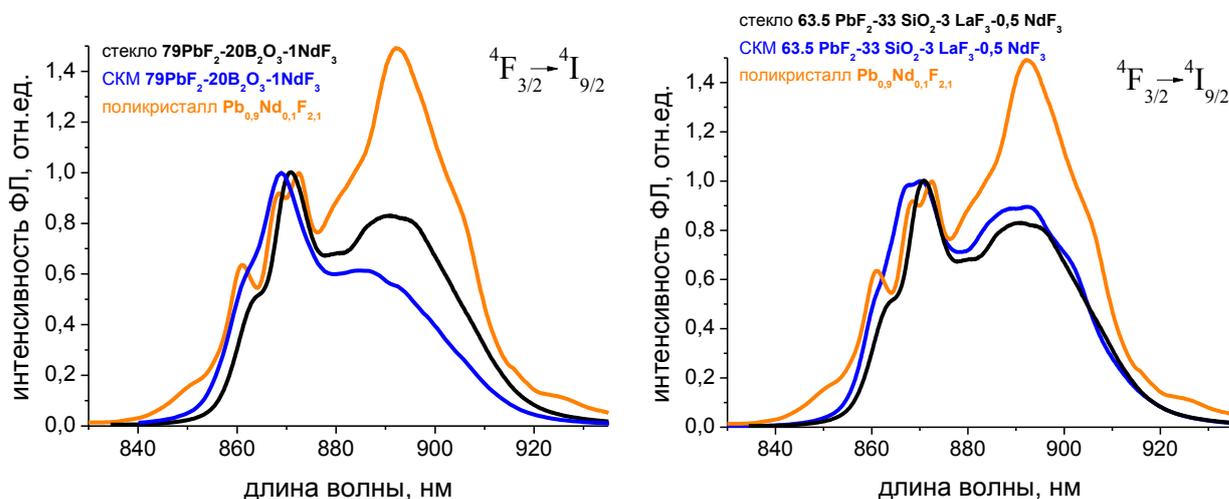
Таблица 1.51 – Расчет параметров ячейки кубических твердых растворов Pb_{1-x}Ln/Nd_xF_{2+x} и концентрации РЗЭ в них

Номиналь- ный состав	76,5 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ - 3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃	66,5 PbF ₂ -30 B ₂ O ₃ - 3 LuF ₃ -0,5 NdF ₃	63.5 PbF ₂ -33 SiO ₂ - 3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃
Параметр ячейки, <i>a</i> , Å	5,9202	5,7744	5,9301

Номиналь- ный состав	76,5 PbF ₂ -20 B ₂ O ₃ - 3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃	66,5 PbF ₂ -30 B ₂ O ₃ - 3 LuF ₃ -0,5 NdF ₃	63.5 PbF ₂ -33 SiO ₂ - 3 LaF ₃ -0,5 NdF ₃
Содержа- ние Ln+Nd, ат.%	13	19	12

Состав твердых растворов практически не изменился. Таким образом, для более тяжелых РЗЭ характерно образование твердых растворов с большей концентрацией РЗЭ.

Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) стекол, легированных Nd³⁺, СКМ и кристаллических образцов (рис.1.130) показало, что для СКМ на основе соактивированных стекол на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ происходит расщепление линии «0-0» межштарковского перехода, характерное для кристаллов. В то время как для СКМ на основе стекла, легированного 1 мол.% NdF₃, расщепление не наблюдается, а только сдвиг и уширение линии (рис. 1.102).



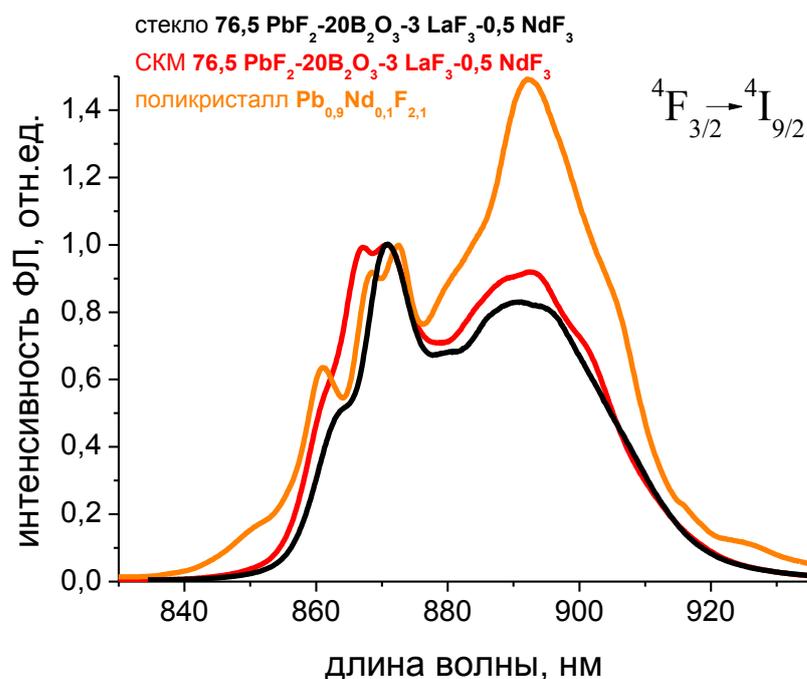


Рис. 1.130. Спектры люминесценции стекол, соактивированных La и Nd

Таким образом, видно, что соактивирование La/Nd является более эффективным для получения СКМ со свойствами близкими к кристаллическим.

Таблица 1.52 –. Временя жизни возбужденного состояния

Состав	Концентрация Nd ³⁺ , см ⁻³	Термообработка	Длина волны, нм	<τ> (⁴ F _{3/2}), мкс ±5
79,9 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃ – 0,1 NdF ₃	0,2·10 ²⁰	стекло	873	248
79 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃ – 1 NdF ₃	1,8·10 ²⁰	стекло	873	167
79 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃ – 1 NdF ₃	1,8·10 ^{20*}	СКМ Т.О. 380 °С, 2 ч.	873	182
76.5 PbF ₂ -20B ₂ O ₃ -3LaF ₃ -0,5NdF ₃	0,9·10 ²⁰	стекла	873	188
76.5 PbF ₂ -20B ₂ O ₃ -3LaF ₃ -0,5NdF ₃	0,9·10 ^{20*}	СКМ Т.О. 380 °С, 2 ч.	873	205

Исследование кинетики люминесценции Nd³⁺ в стеклах и СКМ (табл. 1.52) показало, что так же как в табл. 1.42, что наибольшее тушение люминесценции наблюдается в стекле, активированном только Nd³⁺. С переходом

к СКМ время жизни растет, причем в соактивированных La/Nd СКМ время жизни оказывается больше, т.е. в них в меньшей степени проявляется концентрационное тушение.

1.6. Выводы по главе 1.

1. Синтезированы стекла и получены СКМ в системах:

- 1) BaO–B₂O₃–BaF₂– NdF₃
- 2) BaO–B₂O₃–BaCl₂– NdF₃
- 3) BaO–B₂O₃–BaCl₂ – BaF₂– NdF₃
- 4) BaO–B₂O₃–LaF₃–1ErF₃
- 5) BaO–B₂O₃–LuF₃–1YbF₃
- 6) BaO–B₂O₃– Pb₄Lu₂YbF₁₇
- 7) BaO–B₂O₃– Pb₄Lu₂YbF₁₇
- 8) BaO–B₂O₃–PbF₂–LuF₃–YbF₃
- 9) La₂O₃ - LaF₃ - B₂O₃ – NdF₃
- 10) La₂O₃ - LaCl₃ - B₂O₃ – NdF₃
- 11) PbF₂– PbO – SiO₂– NdF₃
- 12) PbF₂– PbO – SiO₂– ErF₃
- 13) PbF₂– PbO – SiO₂– YbF₃
- 14) PbF₂–PbO – B₂O₃– NdF₃
- 15) PbF₂–PbO – B₂O₃– EuF₃
- 16) PbF₂–PbO – B₂O₃– ErF₃
- 17) PbF₂–PbO – B₂O₃– YbF₃
- 18) PbF₂–PbO – B₂O₃– YbF₃– ErF₃
- 19) PbF₂–PbO – B₂O₃– LaF₃– NdF₃
- 20) PbF₂–PbO – B₂O₃– LuF₃– NdF₃
- 21) PbF₂–PbO – SiO₂– LaF₃– NdF₃

Экспериментально изучены спектрально-люминесцентные характеристики стеклянных и стеклокристаллических материалов в этих системах. Выявлены проблемы в получении эффективных люминесцентных СКМ: в системах 1 – 10 наблюдается не эффективное распределение РЗИ между стекло и кристаллической фазами, в 11-17 наблюдается образование паразитной фазы α -PbF₂ вместе или вместо целевой фазы β -PbF₂.

2. Показано, что спектры люминесценции материалов в видимой и ИК-области обладают большой вариабельностью в зависимости от состава и структуры (стекло, различная степень закристаллизованности, различные фазы), что позволяет использовать их как уникальные люминесцентные

метки для сохранности музейных ценностей. Малые объемы меток затрудняют вскрытие одновременно их валового состава и структуры, что обеспечивает надежность идентификации ценностей. Индивидуальный подход к сериям меток (отдельно для каждого музея или коллекции ценностей) не требует больших объемов материалов, что позволяет изготавливать материалы по предложенным лабораторным методикам.

3. Установлено, что в системах $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ (системах 14-17) возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации, поскольку коэффициент распределения РЗИ между кристаллической и стеклофазой много больше 1 (достигает 17).

4. Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере систем $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$.

ГЛАВА 2 .

ЛЮМИНЕСЦЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕДИЦИНЕ

Ежегодно от рака умирают более 6 млн. человек, по оценкам ВОЗ, в ближайшие 20 лет ситуация с раком ухудшится. В частности, социологи считают, что ежегодно от онкологических заболеваний будут умирать 10 млн. человек, около 15 млн. человек будут заболеть раком. Существующие методы очень агрессивны для здоровья, лечение рака на сегодняшний день не только увеличивает риск возникновения других форм заболевания, но также может нанести серьезный вред сердечнососудистой, репродуктивной и другим системам организма. Необходимо искать новые методы диагностики и лечения, менее агрессивные для здоровья человека.

Одним из самых перспективных методов лечения рака является бор-нейтронзахватная терапия — тип радиационной терапии, основанный на внутривенном введении препаратов, содержащих элементы бор или гадолиний. Это одно из центральных направлений в современной конвенциональной онкологии, и только в силу ряда технических, финансовых и иных факторов, пока считается альтернативным, или, скорее даже, экспериментальным видом лечения. Этот метод является более щадящим, чем традиционные методы радиационной терапии, так как при облучении поражаются только опухолевые клетки, а на здоровые ткани воздействие оказывается минимальным [180, 181].

Во время диагностики, локализации и лечения раковых опухолей в организм вводятся различные препараты, которые сами по себе оказывают негативное влияние на организм. Для снижения нагрузки на организм было бы перспективно разработать такой препарат, который один мог бы участвовать как в различных методах диагностики, так и лечения.

Методы диагностики рака, основанные на использовании магнитно-резонансной томографии (МРТ) с контрастным усилением изображений, поз-

воляют проводить диагностику опухолей внутренних органов, включая метастазы размером от 5-7 мм [182]. Для контрастного усиления МРТ-изображений в настоящее время используются водорастворимые парамагнитные комплексы гадолиния (гадолиний-ДТПА или гадолиний-ДТПА-БМА). Они вводятся внутривенно в дозе 0,1 ммоль/кг.

Флуоресцентная диагностика применяется в основном при плоскостных эпителиальных формах рака и позволяет обнаружить опухоли сверхмалых размеров (до 1 мм), локализующихся в поверхностных слоях. Редкоземельные ионы Nd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} имеют абсорбционные и люминесцентные электронные переходы в ближней ИК-области спектра 0.75-1.1 мкм, которая совпадает с областью прозрачности биологических тканей. Это позволяет возбуждать и регистрировать люминесценцию РЗИ в наночастицах, находящихся в биологических тканях, в спектральной области, где собственная автофлуоресценция невысока, а глубина проникновения лазерного излучения достигает 8-10 мм.

В качестве таких наночастиц подходят наночастицы гадолиниевых боратов, активированных редкоземельными ионами (РЗИ). Такой препарат одновременно будет выполнять роль контраста в МТР-диагностике и носителя активного иона во флуоресцентной диагностике, что позволит обнаруживать опухоли разных размеров и на разной глубине, и сразу выполнять лечение пораженных тканей.

Наночастицы боратов гадолиния, легированных неодимом, могут быть получены разными методами: соосаждением, золь-гель методом, измельчением крупных частиц, полученных твердофазным синтезом, либо измельчением объемных образцов кристаллов и стекол соответствующего состава.

Стекла и СКМ на основе метабората гадолиния могут применяться для получения таких нанопорошков. Это технологичные, химически стойкие соединения, которые легко легируются Nd^{3+} , Tm^{3+} или Yb^{3+} в очень широком диапазоне концентраций, и при этом не содержат токсичных компонентов. Боратные стекла, с большим содержанием гадолиния на сегодня исследова-

лись как перспективные лазерные материалы и материалы для магнитной техники [183]. Свойства таких стекол можно модифицировать различными добавками, в них можно водить большие концентрации активаторов, при этом активатор равномерно распределяется в стекле.

Стекла – достаточно мягкий материал (по сравнению с кристаллами), его можно измельчить до частиц размером 50-200 нм, это примерные размеры пор кровеносных сосудов в опухолевой ткани (в опухолевой ткани сосудистая сеть прерывистая, и размеры пор варьируются от 100 до 780 нм [184]). В здоровой ткани размеры пор намного меньше - таким образом, предотвращается накопление препарата в здоровых тканях. Известно, что диаметры пор кровеносных сосудов, питающих раковую опухоль, могут составлять 10–500 нм, что значительно превышает размеры пор кровеносных сосудов здоровых органов (2 нм – в большинстве тканей, 6 нм в посткапиллярных венулах, 40–60 нм для клубочков почки и до 150 нм для синусоидального эпителия печени и селезенки) (рис. 2.1).

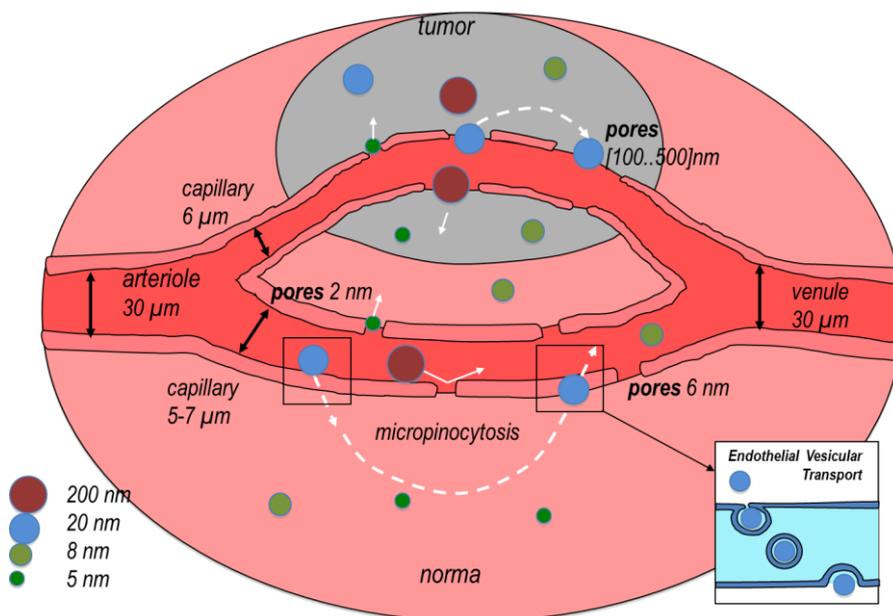


Рис. 2.1. Схема пор больной и здоровой клетки [184]

Поэтому для адресной доставки частиц из кровотока через поры кровеносных сосудов внутрь раковой опухоли необходимо использовать наночастицы с размерами более 50 нм. В противном случае наночастицы не будут иметь хорошей селективности накопления в злокачественной опухоли по

сравнению с нормальной тканью без дополнительного покрытия, но они могут быть использованы для флуоресцентной визуализации и терапии при их конъюгации со специфичными противораковыми антителами.

Для уменьшения твердости стекла в него можно ввести добавки, например, одноименные фториды или оксид натрия.

При модификации стекол контролируемой кристаллизацией может получиться новый материал, в котором присутствуют кристаллиты наноразмеров. После измельчения такого материала и отделения кристаллитов можно получить нанопорошок с новыми свойствами. Например, с улучшенной агрегативной устойчивостью или обладающие структурой, которая не получается в других условиях.

Идеальная терапия рака - такая, при которой будут уничтожены только опухолевые клетки, без повреждения здоровых тканей. Большинство раковых клеток должны быть уничтожены, или лечением, или с помощью иммунной системы организма, иначе существует опасность возникновения метастаз. [185, 186]

Бор нейтрон-захватная терапия — тип радиационной терапии, основанный на внутривенной инфузии, содержащей элемент бора или гадолиния, концентрирующийся только в опухолевых клетках. Она представляет собой бинарный способ лечения рака, при котором взаимодействие двух практически безвредных для организма компонентов приводит к образованию высокотоксичных продуктов, поражающих раковую клетку. Метод основан на селективном накоплении атомов нерадиоактивного изотопа ^{10}B в раковых клетках и последующей их обработке потоком тепловых нейтронов. Облучение приводит к образованию высокоэнергетических продуктов деления, обладающих коротким, сравнимым с размерами клетки, пробегом, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань: в идеале будут разрушены только клетки опухоли, включая сколь угодно мелкие метастазы, без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме [187].

Сущность этого метода проста. В опухоль вводится препарат, содержащий бор, гадолиний или другие элементы, обладающие значительным сечением захвата тепловых нейтронов. При последующем нейтронном облучении в результате захвата нейтронов в опухоли возникает мгновенное вторичное излучение, которое и поражает опухолевые клетки.

БНЗТ является модификацией лучевой терапии, она содержит два компонента, которые по отдельности оказывают лишь незначительное воздействие на клетки. Первый компонент - стабильный изотоп бора (бор-10), который может быть сосредоточен в опухолевых клетках. Вторым - пучок нейтронов низких энергий. Бор-10 в опухолевых клетках или рядом с ними распадается после захвата нейтронов. Важно, что при этой ядерной реакции возникают только стабильные ядра, а вся энергия поглощается в больной клетке, что приводит к ее разрушению. Таким образом, нейтронозахватная терапия более безопасна, чем стандартная рентгенотерапия.

Метод бор-нейтронзахватной терапии был предложен в 1936 году. Суть методики, использованной в данном случае, состоит в следующем:

1. атомы бора соединяются с аминокислотой фенилаланином.
2. полученное вещество вводится больному (в связи с тем, что клетки злокачественных опухолей делятся быстрее, накопление в них препарата идет быстрее).
3. затем пораженный орган подвергается воздействию потока нейтронов.

В результате захвата теплового нейтрона стабильным изотопом ^{10}B происходит ядерная реакция, и образуются высокоэнергетичные α -частица, ион ^7Li и в 94 % случаев γ -квант.

Образующиеся α -частица и ион ^7Li быстро тормозятся и выделяют энергию 2,3 МэВ на длине порядка 10-12 мкм, т.е. на длине размера клетки. Такое быстрое торможение и, соответственно, громадный локальный нагрев приводит к поражению именно той клетки, которая содержала ядро бора (рис. 2.2).

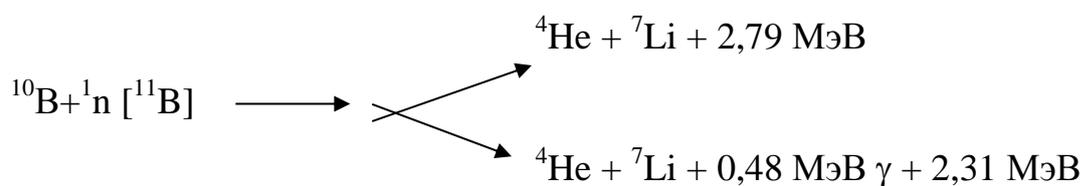


Рис. 2.2. Схема взаимодействия при ВНТЗ

Есть целый ряд нуклидов, которые имеют высокую склонность к поглощению низкоэнергетических (тепловых) нейтронов. Из различных радионуклидов, которые имеют высокое сечение захвата нейтрона, ${}^{10}\text{B}$ является наиболее привлекательным по следующим причинам:

- 1) он не является радиоактивным и легко доступен, около 20% его содержится в природном боре;
- 2) у частиц, испускаемых в реакции захвата ${}^{10}\text{B}$ нейтрона в основном высокой «линейный перенос энергии», dE/dx , (LET);
- 3) их совокупная длина пути составляет примерно 10-12 мкм, это теоретически достаточно для радиационного воздействия на опухолевые клетки, содержащие достаточное количество ${}^{10}\text{B}$, и одновременно не затрагивает здоровые клетки;
- 4) бор может быть легко включен во множество различных химических структур.

Хотя сечения захвата нейтронов элементов в нормальной ткани на несколько порядков ниже, чем для ${}^{10}\text{B}$, два из них, водород и азот, присутствуют в таких высоких концентрациях, что захват ими нейтронов вносит значительный вклад в общую поглощенную дозу. Чтобы уменьшить эту «фоновую» дозу, важно достичь высокой концентрации ${}^{10}\text{B}$ в опухоли.

Этого можно достичь, используя препараты в форме нанопорошка. Размеры пор в опухолевой ткани – 10÷500 нм, в здоровой ткани поры значительно меньше (2÷6 нм).

В бор-нейтронзахватной терапии используются элементы с большим эффективным сечением захвата нейтрона.

Эффективное сечение захвата нейтрона - величина, характеризующая вероятность взаимодействия нейтрона с ядром. Единица измерения эффективного сечения — барн ($1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$) [188].

Природный бор состоит только из двух изотопов. На долю легкого бора-10 в природной смеси приходится около 19%, остальное - тяжелый бор-11. И эти цифры в разных изданиях несколько варьируются. Большим сечением захвата нейтронов обладают изотопы, у которых в ядрах есть «вакансии» для нейтронов. Бор-10 - отличный тому пример: захватив нейтрон, его атом становится атомом стабильного бора-11. Напротив, бор-11, захватив нейтрон, превратился бы в бор-12, короткоживущий радиоактивный изотоп.

По величине сечения захвата тепловых нейтронов легкий изотоп бора занимает одно из первых мест среди всех элементов и изотопов, а тяжелый - одно из самых последних.

Также большим сечением захвата нейтронов обладает гадолиний. Сечение захвата нейтрона для природной смеси изотопов гадолиния равно 49000 барн.

Оксид гадолиния используется для синтеза стекол, поглощающего тепловые нейтроны. Самый распространенный состав такого стекла: $\text{В}_2\text{О}_3$ -33, CdO -35, Gd_2O_3 -32 масс.% [189].

Еще одним эффективным элементом для захвата нейтронов является кадмий (2400 барн для природной смеси). Но кадмий и его соединения ядовиты, что ограничивает его применение в медикаментах.

Для большинства элементов сечения захвата нейтронов составляют единицы барн. Так эффективное сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов лантана 9 барн (табл.2.1.).

Таблица 2.1 – Сечения захвата нейтронов для некоторых элементов

Элемент	Сечение захвата нейтрона, барн	
	Для природной смеси изотопов	Для наиболее эффективного изотопа

Бор В	500	3 837 (^{10}B)
Гадолиний Gd	49 000	254 000 (^{157}Gd)
Кадмий Cd	2 400	25 000 (^{113}Cd)
Лантан La	9	-

Таким образом, наночастицы гадолиниевых боратов, активированных редкоземельными ионами (РЗИ) могут одновременно выполнять роль контраста в МТР-диагностике, носителя активного иона во флуоресцентной диагностике и носителя ^{10}B в БНЗТ, что позволит обнаруживать опухоли разных размеров и на разной глубине, и сразу выполнять лечение пораженных тканей.

Необходимо отметить, что, наряду с гадолиниевыми боратами, для подобных целей разрабатывают сложные соединения гадолиниевых боратогерманатов $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}:\text{Nd}$ и боратовольфраматов $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$ [190], а отдельно для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии – фториды с ап-конверсионным механизмом высвечивания [191, 193, 192].

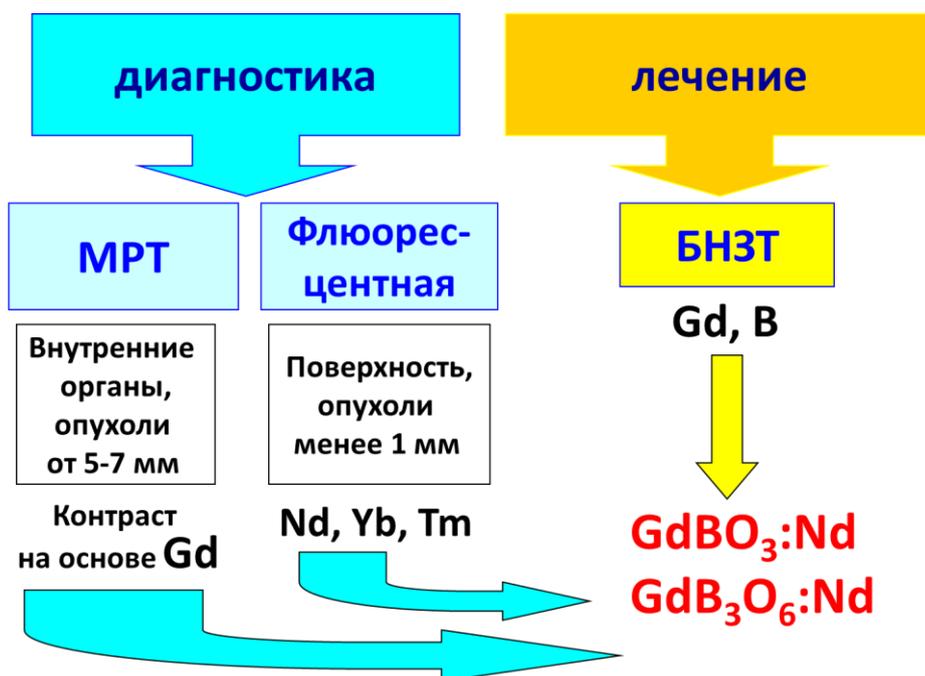


Рис. 2.3. Схема выбора материала, сочетающего различные методы диагностики и лечения рака

Таким образом, для применения в биофотонике необходимо синтезировать порошок размерами порядка 100-200 нм, такие порошки могут быть рассмотрены как наночастицы. Наночастицы, с точки зрения спектральных

свойств, характеризуются отличными от объемных кристаллов показателями. Особые спектроскопические свойства наночастиц, содержащих ионы лантанидов, обусловлены следующими обстоятельствами:

- отсутствием фононов низких энергий и низкой плотностью фононов, что ведет к кардинальному изменению динамики передачи энергии;
- изменением локальной симметрии катионов в малых кластерах и на поверхности частиц;
- малыми штарковскими расщеплениями из-за уменьшения величины кристаллического поля [74].

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта — гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности — могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.

Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические.

Механические методы — способы измельчения материалов механическим путем в мельницах различного типа — шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах. Атриторы и симолойеры — это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом—барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное. Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами в отличие от других типов измельчающих устройств происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала.

Деление по способам воздействия весьма условно. Наиболее часто встречаются комбинированные способы измельчения, среди них — резонансный. Ультразвуковым методом можно разрушать частицы вибрацией, резонирующей с их собственной частотой колебаний. Однако энергии излучателя, как правило, хватает не на первичный помол материала (а тем более не на разрушение кристаллов частиц), а только на разрушение агломератов из частиц, уже полученных другими методами измельчения.

Ультразвуковое диспергирование позволяет получать высокодисперсные (средний размер частиц - микроны и доли микрон), однородные и химически чистые смеси (суспензии) твердых частиц в жидкостях. Диспергирование суспензий осуществляется при воздействии ультразвука на агрегаты твердых частиц, связанных между собой силами слипания, спекания или спайности. При ультразвуковом диспергировании суспензий дисперсность продукта увеличивается на несколько порядков по сравнению с традиционным механическим измельчением [194].

При получении наночастиц любым методом проявляется еще одна их особенность — склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. В результате, при определении размеров наночастиц, необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным. Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

Агломерация частиц зависит от механохимической активности поверхности частиц, появляющейся от трения частиц друг о друга, от разрыва частиц и образования «свежей» активной поверхности. Обычно агломерационный эффект начинает проявляться на крупности ниже 100 мкм.

При разработке методов получения нанопорошков продолжают поиски мер для исключения или уменьшения степени образования объединений наночастиц. В химических методах оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза для уменьшения степени агломерирования. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования) [195].

При разработке новых нанопродуктов (суспензий, эмульсий или коллоидов), одним из основных и самых трудоёмких этапов является определение стабильности предполагаемых композиций в различных условиях. Для экспресс-оценки стабильности системы, часто используют дзета-потенциал. Дзета-потенциал - электрокинетический потенциал - разность потенциалов, возникающая между диспергированной частицей и дисперсной средой в силу их взаимного перемещения. Дзета-потенциал возникает в результате накопления электрических зарядов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к тому, что частицы на поверхности раздела фаз ориентируются особым образом. Вследствие этого контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины, что приводит к образованию двойного электрического слоя. На величину дзета-потенциала оказывают влияние свойства поверхности твердого вещества и окружающей его жидкости. Измерение дзета-потенциала широко используется в коллоидной химии, при изучении характеристик коллоидной дисперсии это помогает предсказывать устойчивость суспензий или склонность к образованию агломератов.

На значения дзета-потенциала, а значит, и склонности к агломерации, существенное влияние оказывает pH среды диспергирования. Например, в работе [196] подробно исследуется и обсуждается зависимость размеров наночастиц магнетита и его коллоидная стабильность в водных щелочных и кислотных растворах. В частности установлено, что средний гидродинамический диаметр (определенный методом динамического светорассеяния) наночастиц Fe_3O_4 в растворе соляной кислоты (pH 1.7–4.6) составляет 82 нм, а в

растворе тетраметиламмония (pH 9.4–12.2) – 58 нм, а наиболее стабильные дисперсии образуются в интервалах pH 2–4 и 10–12.

Двойная система $Gd_2O_3 - B_2O_3$ была исследована в диапазоне 20 - 90 % моль. B_2O_3 [197] (рис. 2.4). В системе найдено три химических соединения: $GdBO_3$, Gd_3BO_6 и GdB_3O_6 . Соединение $GdBO_3$ в диапазоне между 875 и 940°C проходит фазовый переход с высоким тепловым гистерезисом во время охлаждения.

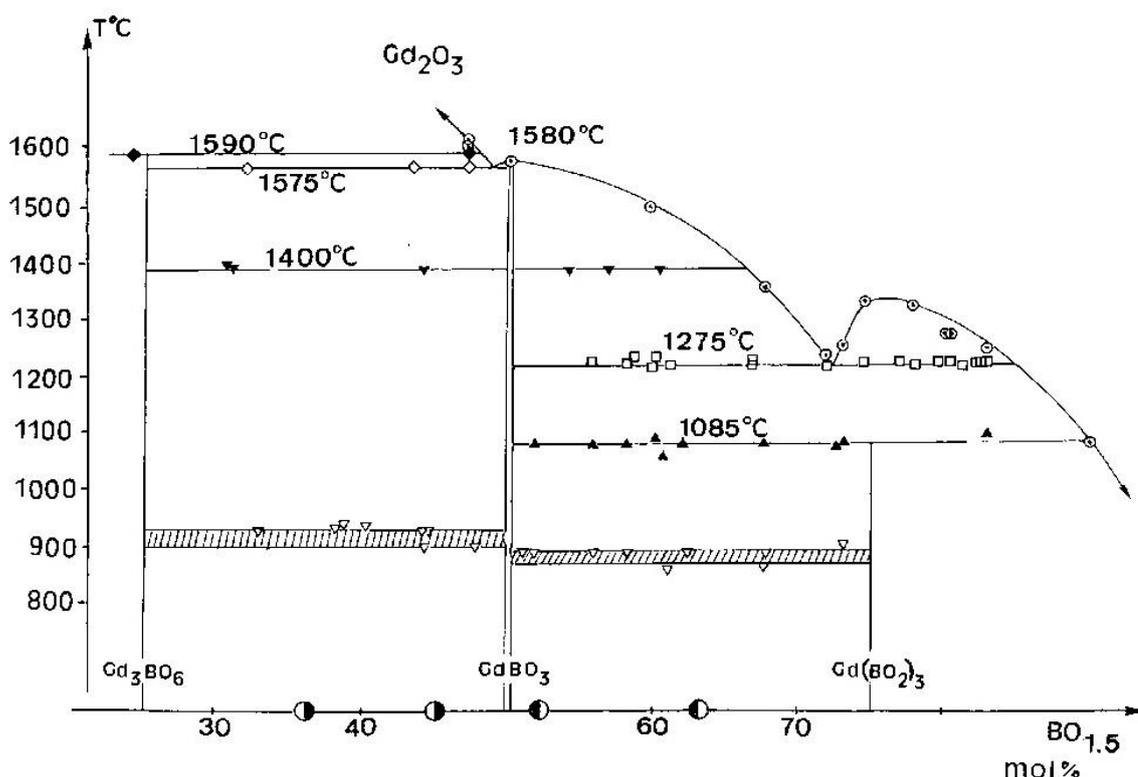


Рис. 2.4. Фрагмент фазовой диаграммы системы $Gd_2O_3 - B_2O_3$ [197]

При температуре около 1400°C возможный полиморфный переход приводит к высокотемпературной форме, которая не проиндексирована, но может быть связана с образованием структуры типа (H) $NdBO_3$ [198].

Соединения $GdBO_3$ и $LaBO_3$ - ортобораты, являются стабильными структурными формами. Для ортоборатов характерны полиморфные превращения (для $LaBO_3$ описаны в разделе 1.2, рис. 1. 32)

Таблица 2.2 – Параметры элементарных ячеек для $GdBO_3$ [199]

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α°	β°	γ°	<i>V</i> , нм ³
	HM						

GdVO ₃	0,6192	0,6450	0,6447	92,88	108,11	107,77	0,2300
-------------------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	--------

Ортоборат лантана плавится конгруэнтно при температуре 1660 °С, ортоборат гадолия – при 1590 °С.

Соединения LaV₃O₆ и GdV₃O₆ – метабораты, они изоструктурны и принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа *I2/a*; Z=4). Метаборат LaV₃O₆ плавится конгруэнтно, GdV₃O₆ разлагается по реакции: Gd(VO₂)₃ = GdVO₃ + V₂O₃ при температуре 1080 °С .

Соединения La₃VO₆ и Gd₃VO₆ – оксобораты, кристаллизуются в моноклинной сингонии. Ортоборат гадолия GdVO₃, имеет две формы: высокотемпературную и низкотемпературную [201].

Высокотемпературная форма соединения GdVO₃ относится к типу структуры H-NdVO₃. Высокотемпературная триклинная модификация H-NdVO₃ отличается от модификации H-LaVO₃. Температура полиморфного превращения для H-NdVO₃ равна 1090 °С.

В [200] исследуется получение ортобората гадолия методом твердофазного синтеза в режиме непрерывного нагрева. При этом образуется равновесная фаза фатерита в наноразмерном состоянии. Оказалось, что чем меньше скорость нагрева при сохранении конечной температуры отжига (600°С), тем больше полнота синтеза.

В [202, 203] сообщается об обнаружении в системе Ln₂O₃ - V₂O₃ кристаллических соединений других составов. Так, получен пентаборат гадолия с формулой GdV₅O₉ [202]. Это соединение синтезировано разложением при температуре 650 – 700 °С гидратированного полибората H₃GdV₆O₁₂, полученного действием на оксид гадолия 20-ти кратного избытка борной кислоты. Кристаллическая ячейка GdV₅O₉ тетрагональная объемноцентрированная с пространственной группой *I4₁/acd* (*a*=0,82439 нм, *c*=3,36671 нм). Основным структурным фрагментом GdV₅O₉ являются V₄O₉ и VO₃ группы. Такие группы выявлены в структурах многих боратов, в том числе буры. В

GdV_5O_9 группы V_4O_9 объединены в одномерные цепочки через кислородные атомы VO_4 -групп (рис.2.5)

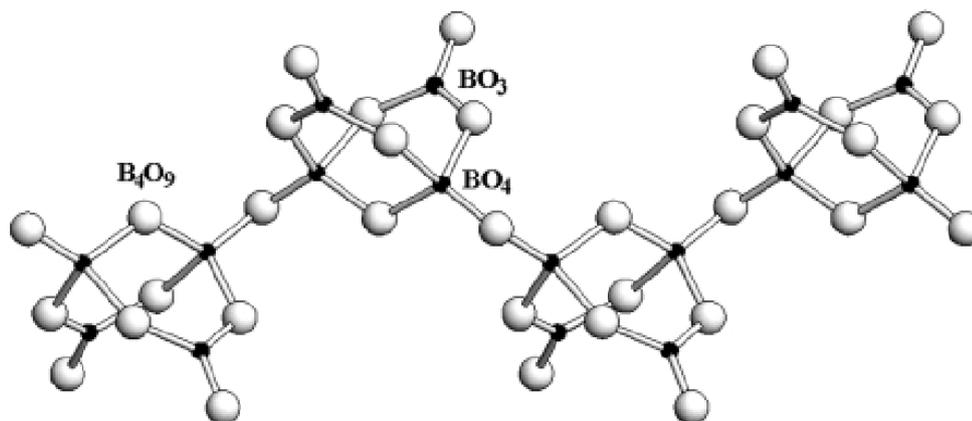


Рис. 2.5. Одномерная цепочка, сформированная группами V_4O_9 в структуре GdV_5O_9 [202]

Трехмерные сети образуются сцеплением одномерных цепей через группы VO_3 . Соединение GdV_5O_9 нестабильно и разлагается при $900\text{ }^\circ\text{C}$ на метаборат гадолиния и неуставленную фазу.

Асимметричная ячейка $Gd_{17,33}(VO_3)_4(V_2O_5)_2O_{16}$ содержит 9 атомов Gd, 19 атомов O и 4 атома V. На рис. 2.6 представлена проекция такой структуры, и показано что, девять атомов гадолиния можно разделить на три типа. Эти три типа координации полиэдров отмечены как **A**, **B** и **C**, соответственно.

Тип **A** - октаэдр, координационное число 7, подобный структуре редкоземельного оксида Ln_2O_3 . Так скоординированы шесть из девяти атомов гадолиния. Тип **B** - тригональная призма с координационным числом 8, так скоординированы два из девяти атомов Gd. Один атом гадолиния скоординирован в типе **C**, который является неправильным семи-координатным полиэдром.

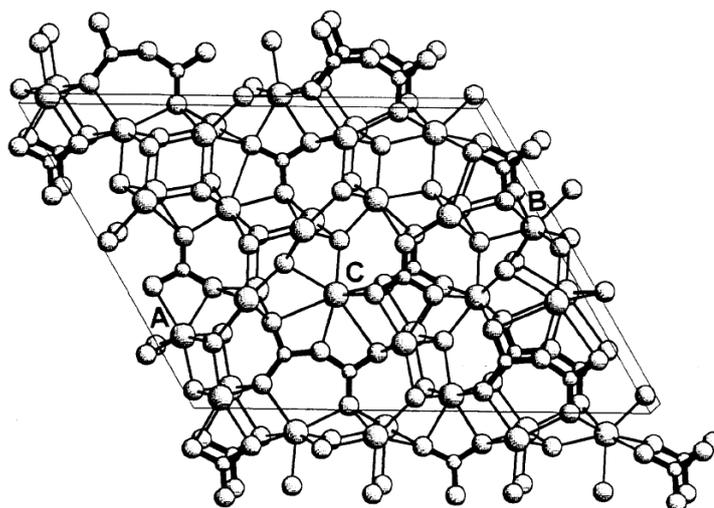


Рис. 2.6. Проекция кристаллической структуры $Gd_{17,33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}$ [203]

Бораты гадолиния сегодня широко применяются в атомной технике для защиты от тепловых нейтронов, эти элементы обладают наивысшей способностью к захвату нейтронов из всех элементов. В перспективе они могут найти широкое применение в медицине.

Нанокристаллы боратов гадолиния используются в качестве сцинтилляторов, достигаемые с помощью этих наносцинтилляторов заметные улучшения чувствительности, быстродействия, пространственного разрешения, радиационной прочности детекторов ионизирующих излучений при одновременном снижении себестоимости производства по сравнению с монокристаллическими аналогами значительно расширяют сферу их практических применений [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Ортоборат гадолиния, активированный европием, нашел широкое применение в качестве красноизлучающих люминофоров в многоцветных плазменных дисплейных панелях [204]. Активация его примесями церия и тербия позволяет создать яркие люминофоры, отличающиеся длиной волны эмиссии света и кинетикой люминесценции, что обеспечивает возможность его использования с фотоприемными устройствами различного типа.

В системах $Ln_2O_3 - B_2O_3$ стекла получены для составов соответствующих стехиометрическим метаборатам LnB_3O_6 ($Ln = Ce, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Lu$), а также в области, обогащенных Ln_2O_3 по сравнению со стехиометриче-

ским соотношением 1:3. В ряде работ [206, 207] отмечается, что стекла из метабората лантана обладают высокой химической стойкостью и механической прочностью, большим показателем преломления и относительно невысокой температурой плавления. В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ возможно получение устойчивых к кристаллизации стекол в относительно широком диапазоне концентраций оксидов РЗЭ.

В [183] была изучена зависимость некоторых свойств стекол состава $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, с $0 \leq x \leq 0,1$ (т.е. в области малых содержаний оксида гадолиния) от содержания оксида гадолиния. На рис. 2.7 показана зависимость плотности и показателя преломления от содержания оксида гадолиния.

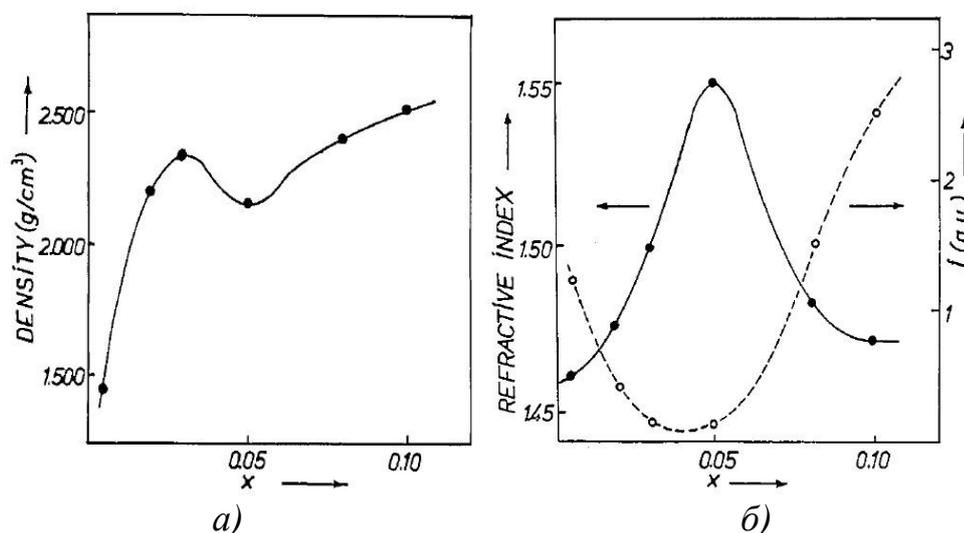


Рис. 2.7. Зависимость плотности (а) и показателя преломления (б) от содержания оксида гадолиния, $0 \leq x \leq 0,1$ для стекол состава $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Такое поведение свойств стекол объясняется структурными изменениями – формированием димера Gd-O-Gd.

В [211] были изучены свойства системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Стекла в этой системе перспективны как лазерные и оптические материалы. Было найдено восемь бинарных соединений (GdBO_3 , GdB_3O_6 – в бинарной системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, Li_3BO_3 – в бинарной системе $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$; в системе $\text{Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3$ соединений нет) и два тройных соединения: $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$

Соединения $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$; $Z=4$). В таблице 2.8 приведены параметры элементарных ячеек.

Таблица 2.3 – Параметры элементарных ячеек и плотность соединений в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β°	Ссылка
	Å				
$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$	7,224	16,495	6,689	105,37	[211]
$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	8,489	15,706	12,117	132,27	[212]

Можно сформулировать ряд достоинств препаратов биофотоники на основе гадолиний-боратных стекол, активированных РЗИ:

- Высокая технологичность стекол.
- Возможность модификации свойств добавками.
- Относительно высокая химическая стойкость, компоненты находятся в «связанном» состоянии.
- Возможность измельчения до частиц размером $50 \div 200$ нм.
- Равномерное распределение Nd^{3+} .

2.1. Лантан-боратные и гадолиний-боратные оксидные и оксогалогенидные стеклянные материалы ^{28,29,30,31,32}

Наиболее перспективными были признаны стёкла в системах La_2O_3 – B_2O_3 и Gd_2O_3 – B_2O_3 с составами, близкими по соотношению оксидов РЗЭ и бора, к метаборатам, которые проявляют хорошие стеклообразующие свойства (табл. 2.4, п.1-3).

Составы модифицированы добавлением оксида натрия или фторидов соответствующих РЗЭ и/или увеличением соотношения между оксидом бора и оксидом гадолиния для уменьшения твердости стекол, облегчения их измельчения, а также снижения температуры синтеза и уменьшения вязкости расплава (табл.2.4 пп. 4-8). Легирование оксидом неодима осуществлялось в количестве 1,36 – 6,5 моль.% Nd_2O_3 для каждого образца. Для синтеза стекол были использованы следующие реактивы: B_2O_3 (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79), La_2O_3 (ЛаО-Д, ТУ 48-4-523-89), Gd_2O_3 (ГдО-Г, ТУ 48-4-524-89), Nd_2O_3 (ос.ч. 11-2, МРТУ 6-09-3948-67), Na_2CO_3 (безводный, ч.д.а. ГОСТ 83-79, «НПО Лабтех»), GdF_3 (99,99%, Sigma-Aldrich). Оксид лантана при хранении реагирует с углекислым газом воздуха с образованием карбонатов оксокарбонатов, которые полностью разлагается только при высокотемпературном

²⁸ Попов А.В., Рябова А.В., Комова М.Г., Крутько В.А., Петрова О.Б., Лощенов В.Б., Воронько Ю.К. Спектроскопия наночастиц на основе поликристаллов $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$ и стекол La_2O_3 – B_2O_3 , активированных ионами Nd^{3+} , для диагностики рака. // Квантовая электроника. 2010. Т.40. №12. С. 1094–1097.

²⁹ Popov A.V., Ryabova A.V., Krut'ko V.A., Petrova O.B., Loschenov V.B., Voron'ko Y.K. Luminescence properties of nanoparticles $\text{Gd}_{14}(\text{BO}_3)_6(\text{GeO}_4)_2\text{O}_8$ polycrystals and La-B-O glasses doped with Nd^{3+} ions for the cancer diagnostics // Book Of Abstracts, International Symposium On Laser Medical Applications, Moscow, July 5 – July 6, 2010. AP-8, P.48-49.

³⁰ Popov A.V., Ryabova A.V., Krut'ko V.A., Petrova O.B., Loschenov V.B., Voron'ko Y.K. Spectroscopy of Nanoparticles based on Gadolinium–Boron Polycrystals and Glasses doped with Nd^{3+} Ions for Cancer Diagnostics. // Book Of Abstracts International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / Lasers, Applications, and Technologies (ICONO LAT-2010), August 23-26 2010, Kazan, Russia, LTuA4, P.33

³¹ Попов А.В., Крутько В.А., Комова М.Г., Петрова О.Б., Воронько Ю.К., Лощенов В.Б., Рябова А.В. Новые неорганические гадолиний-бор-содержащие материалы, активированные ионами Nd^{3+} , для ранней люминесцентной диагностики и нейтрон-захватной терапии рака. // Материалы XVII всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18-24 сентября 2011 г., с. 73-79.

³² Родионов К.В., Рябова А.В., Попов А.В., Крутько В.А., Петрова О.Б., Воронько Ю.К., Лощенов В.Б. Перспективы применения РЗЭ-содержащих неорганических материалов в МРТ и ИК-флуоресцентной диагностике и НЗТ опухолей. // Сборник конференции «Нанотехнологии в онкологии 2010», 30 октября 2010 г. Москва.

прокаливании (Gd_2O_3 не реагирует с углекислым газом воздуха), использовался прокаленный при $700^\circ C$ 3 ч. оксид лантана (соответствие реактива формуле La_2O_3 контролировали РФА).

Во избежание вспучивания шихт при синтезе стекла и выплескивания расплава из тигля, шихты фриттовали. Фриттование осуществлялось в корундовых тиглях в печи сопротивления при температурах $450-500^\circ C$ на воздухе в течение 3 часов.

Таблица 2.4 – Условия фриттования и характеристики полученных порошков

№ п/п	Состав	Условия	Результат
1	$23 La_2O_3 - 70 B_2O_3 - 7 Nd_2O_3$	$500^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок голубоватого цвета
2	$23 Gd_2O_3 - 70 B_2O_3 - 7 Nd_2O_3$	$500^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок голубоватого цвета
3	$23,2 Gd_2O_3 - 75 B_2O_3 - 1,8 Nd_2O_3$	$500^\circ C$, 3 ч.	Сильно спеченный порошок, частично подплавленный
		$450^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок
4	$18,5 Gd_2O_3 - 80 B_2O_3 - 1,5 Nd_2O_3$	$500^\circ C$, 3 ч.	Сильно спеченный порошок, частично подплавленный
		$450^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок
5	$16 Gd_2O_3 - 73 B_2O_3 - 2 Nd_2O_3 - 9 Na_2O$	$500^\circ C$, 3 ч.	Сильно спеченный порошок, частично подплавленный
		$450^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок
6	$21 Gd_2O_3 - 68 B_2O_3 - 2 Nd_2O_3 - 9 Na_2O$	$500^\circ C$, 3 ч.	Сильно спеченный порошок, частично подплавленный
		$400^\circ C$, 3 ч.	Слабоспеченный порошок
7	$19 Gd_2O_3 - 62 B_2O_3 - 2 Nd_2O_3 - 17 Na_2O$	$500^\circ C$, 3 ч.	Сильно спеченный порошок, подплавленный, пристал к тиглю
		$400^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный порошок
8	$17,5 Gd_2O_3 - 75 B_2O_3 - 1,5$	$400^\circ C$, 3 ч.	Слабо спеченный поро-

№ п/п	Состав	Условия	Результат
	$\text{Nd}_2\text{O}_3 - 6 \text{GdF}_3$		шок

Синтез стёкол осуществлялся в корундовых тиглях в печи сопротивления при температурах около 1300°C на воздухе в течение 25-50 минут. Во всех случаях после синтеза расплавы отливали на стальную подложку или в дюралевую форму. Толщина образцов составляла около 3-4 мм. Результаты приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Составы и условия синтеза стекол

№	Состав	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	Время синтеза, час	Отливка	Результат
1	23 La_2O_3 70 B_2O_3 7 Nd_2O_3	1270 ± 20	1	Стальная форма	Ярко-фиолетовое прозрачное стекло
2	23 Gd_2O_3 70 B_2O_3 7 Nd_2O_3	1350 ± 20	1	Стальная форма	Ярко-фиолетовое прозрачное стекло
3	23,2 Gd_2O_3 75 B_2O_3 1,8 Nd_2O_3	1350 ± 20	1	Стальная форма	Светло-фиолетовое стекло
		1350 ± 20	1	Алюминиевая форма	
4	18,5 Gd_2O_3 80 B_2O_3 1,5 Nd_2O_3	1300 ± 20	1	Стальная форма	Светло-фиолетовое стекло, большей частью закристаллизованное
		1320 ± 20	1	Стальная форма, охлажденная до -5°C	Светло-фиолетовое стекло
5	16 Gd_2O_3 73 B_2O_3 2 Nd_2O_3 9 Na_2O	1300 ± 20	0,75	Стальная форма	Полностью закристаллизовался
		1320 ± 20	1	Стальная форма, охлажденная до -5°C	В основном закристаллизовалось, есть немного стеклофазы
6	21 Gd_2O_3 68 B_2O_3 2 Nd_2O_3 9 Na_2O	1300 ± 20	1	Стальная форма, охлажденная до -5°C	Светло-фиолетовое прозрачное стекло
		1320 ± 20	1	Алюминиевая форма	Частично закристаллизовалось

№	Состав	Температура синтеза, °С	Время синтеза, час	Отливка	Результат
7	19 Gd ₂ O ₃ 62 B ₂ O ₃ 2 Nd ₂ O ₃ 17 Na ₂ O	1280±20	0,75	Стальная форма, охлажденная до -5°С	Светло-фиолетовое прозрачное стекло
8	17,5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃	1280±20	0,75	Стальная форма, охлажденная до -5°С	Светло-фиолетовое прозрачное стекло

Как следует из анализа данных РФА, в обоих случаях выделяется фаза ортобората гадолиния (рис.2.8).

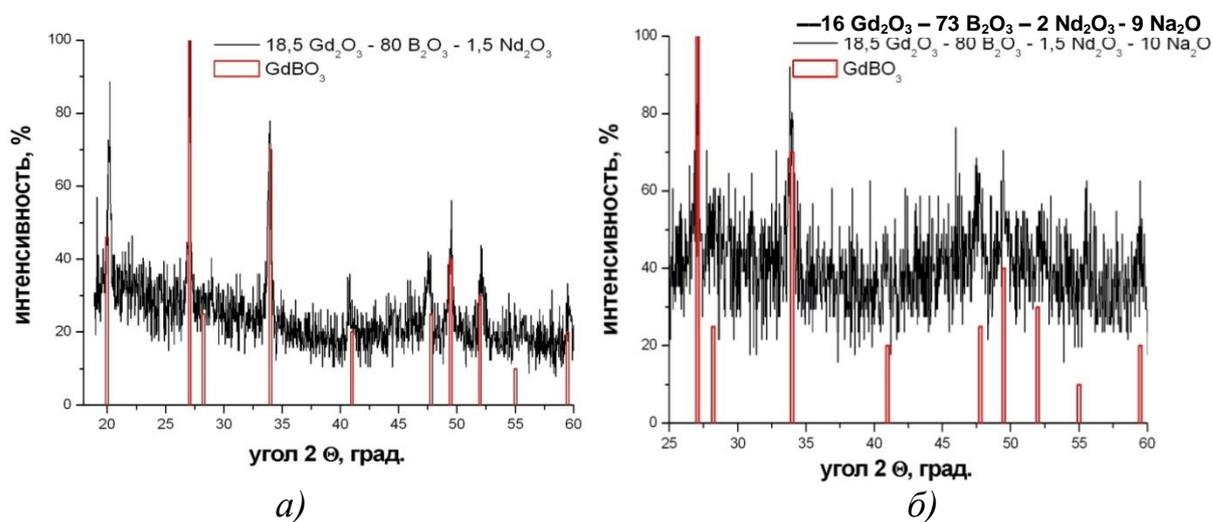


Рис. 2.8. Дифрактограммы закристаллизованных при отливке составов:
 а) 18,5Gd₂O₃–80B₂O₃–1,5Nd₂O₃; б) 16 Gd₂O₃ -73 B₂O₃ –2 Nd₂O₃– 9 Na₂O

На рис.2.8. представлены исследованные составы в системах Gd₂O₃ – Na₂O –B₂O₃ и Gd₂O₃ – GdF₃ –B₂O₃.

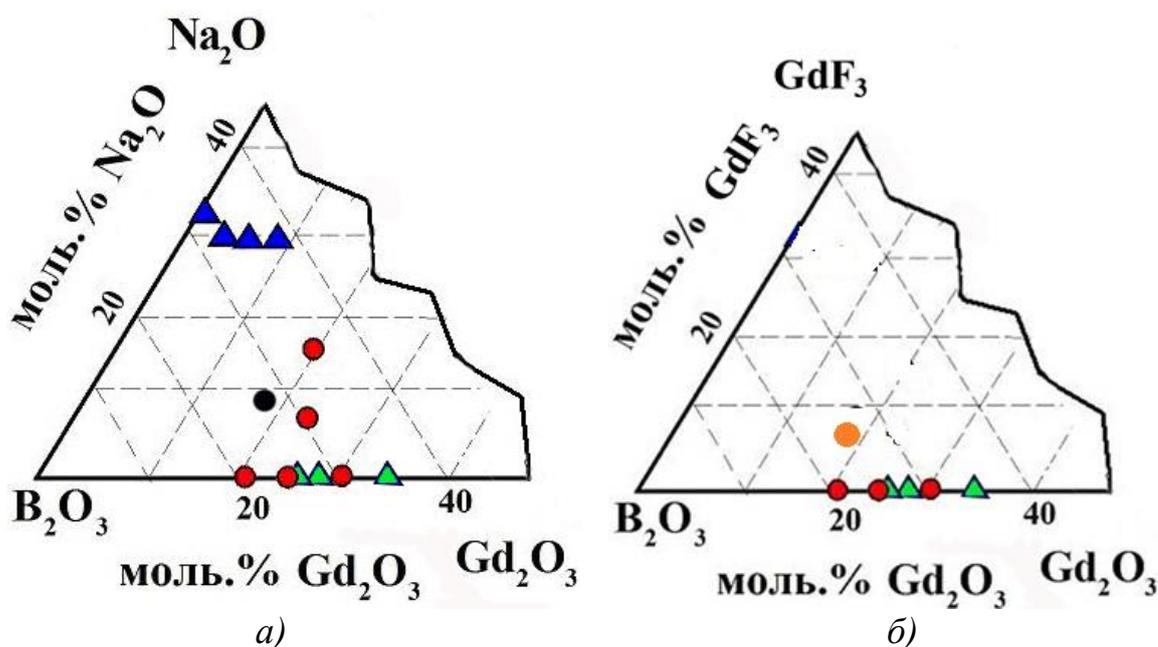


Рис. 2.9. Составы стекол в системах
 а) $Gd_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O$, б) $Gd_2O_3 - GdF_3 - B_2O_3$
 ●, ● – составы, полученных в данной работе стекол
 ● – состав, не стеклующийся в наших условиях
 ▲ – составы стекол [183, 207, 213, 214]

Таблица 2.6 – Соотношение элементов в образцах по результатам элементного анализа

Номинальный состав	Соотношение $\Sigma PЗЭ : B$		Вхождение $Al_2O_3, \pm 1$ масс. %
	По шихте	По анализу ± 1	
23 $La_2O_3 - 70 B_2O_3 - 7 Nd_2O_3$	0,43	0,45	6
23 $Gd_2O_3 - 70 B_2O_3 - 7 Nd_2O_3$	0,43	0,44	5
18,5 $Gd_2O_3 - 80 B_2O_3 - 1,5 Nd_2O_3$	0,25	0,28	4
21 $Gd_2O_3 - 68 B_2O_3 - 2 Nd_2O_3 - 9 Na_2O$	0,33	0,34	9
17,5 $Gd_2O_3 - 75 B_2O_3 - 1,5 Nd_2O_3 - 6 GdF_3$	0,29	0,35	7

По результатам элементного анализа (табл. 2.6) можно сделать следующие выводы:

1. Бор слабо улетучивается из расплава. При переходе от стехиометрического состава в сторону увеличения количества бора, «лишний» бор улетучился. Состав стекла приблизился к эвтектическому. Наибольшее

улетучивание бора происходит в оксофторидном составе, что связано с образованием BF_3 .

2. Алюминий входит в состав стекла довольно активно – в количестве 4 - 9 масс.% оксида алюминия. Добавки оксида натрия и фторида гадолиния увеличивают вхождение алюминия в стекло, за счет большей агрессивности оксофторидного или натрийсодержащего расплава и разрыхления сетки стекла.

Основные свойства стекол показаны в табл. 2.7.

Таблица 2.7 – Некоторые свойства стекол

Состав	Плотность ρ , г/см ³ $\pm 0,05$	Показатель преломления n , $\pm 0,002$	Микротвердость H_2 кг/мм ² ± 10	Кислотостойкость X мг·дм ⁻² ± 10	Диэлектрическая проницаемость ϵ $\pm 0,1$
23 La_2O_3 – 70 B_2O_3 – 7 Nd_2O_3	4,03	1,691	580	-	3,5
23 Gd_2O_3 – 70 B_2O_3 – 7 Nd_2O_3	4,34	1,704	680	35	4,0
18,5 Gd_2O_3 – 80 B_2O_3 – 1.5 Nd_2O_3	3,88	1,720	770	41	-
21 Gd_2O_3 – 68 B_2O_3 – 2 Nd_2O_3 – 9 Na_2O	3,78	1,648	550	55	-
19 Gd_2O_3 – 62 B_2O_3 – 2 Nd_2O_3 – 17 Na_2O	3,70	1,618	445	119	3,6
17.5 Gd_2O_3 – 75 B_2O_3 – 1.5 Nd_2O_3 – 6 GdF_3	3,75	1,662	530	78	3,4

Плотность стекол с добавкой оксида натрия ниже, чем у редкоземельно-боратных. Это объясняется тем, что плотность чистого оксида натрия ни-

же плотности оксидов лантана и гадолиния, к тому же натрий разрыхляет сетку стекла. Также у стекол, содержащих оксид гадолиния, плотность выше, чем у подобных по составу стекол, содержащих оксид лантана, т.к. плотность чистого оксида гадолиния выше плотности чистого оксида лантана. В редкоземельно-боратных стеклах плотность возрастает по мере увеличения содержания РЗЭ. Зависимость показателя преломления от состава сходна с зависимостью плотности.

Микротвердость стекол измерялась на приборе ПМТ-3 с плоскопараллельных пластин при разных нагрузках. Измерения проводились с обеих сторон пластины, для каждой нагрузки делалось по 6-10 отпечатков, каждый отпечаток измерялся дважды. На рис. 2.10 приведены зависимости микротвердости стекол от нагрузки.

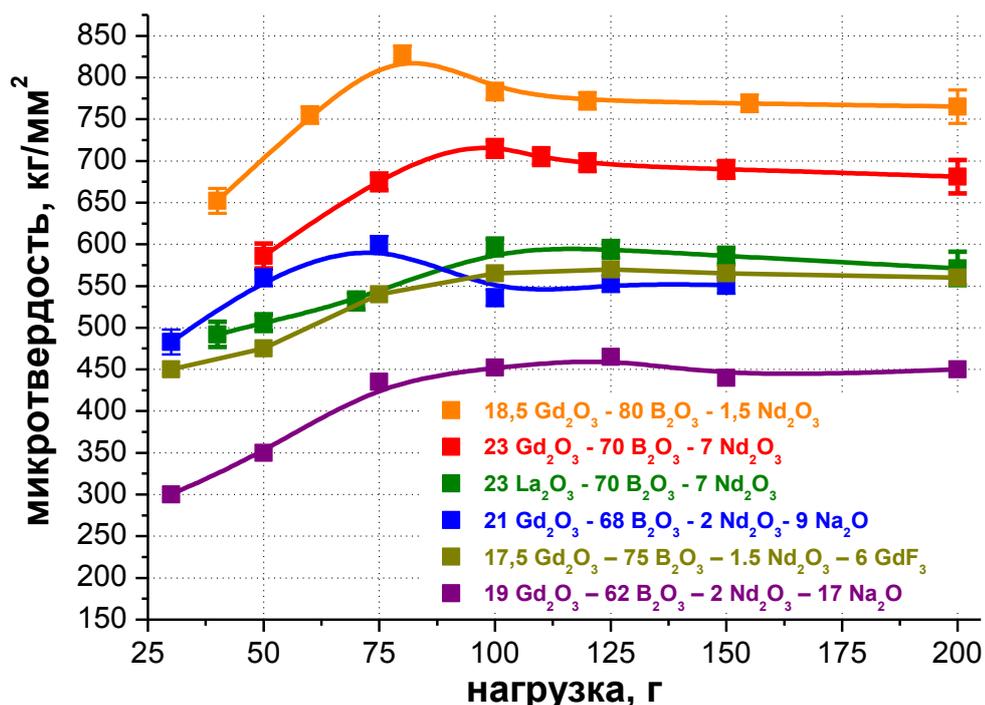


Рис. 2.10. Результаты измерения микротвердости

Гадолиний-содержащие стекла более твердые, чем лантан-содержащие. Увеличение содержания оксида бора в стекле не привело уменьшению твердости, а, наоборот, значительно увеличило твердость. Это может быть связано с изменением состава стекла в процессе синтеза (см. табл. 2.6), а также со структурной релаксацией, которая предшествует кристаллизации стекла

(стекла с таким соотношением компонентов более склонны к кристаллизации). Таким образом, этот метод уменьшения твердости оказался в данном случае несостоятельным. Стекла с добавками оксида натрия обладают меньшей микротвердостью. Причем добавление каждых 10 моль.% Na_2O снижает твердость примерно на 100 кг/мм^2 . Примерно также снижает твердость и добавление фторида гадолиния.

Электрические свойства были померены для 3 образцов различного состава. Каждый состав промерялся по три раза и брался усредненный результат. На приборе E7-12 измеряли емкость и проводимость, далее использовали эти данные для расчёта диэлектрической проницаемости (рис. 2.11) и проводимости (рис.2.12).

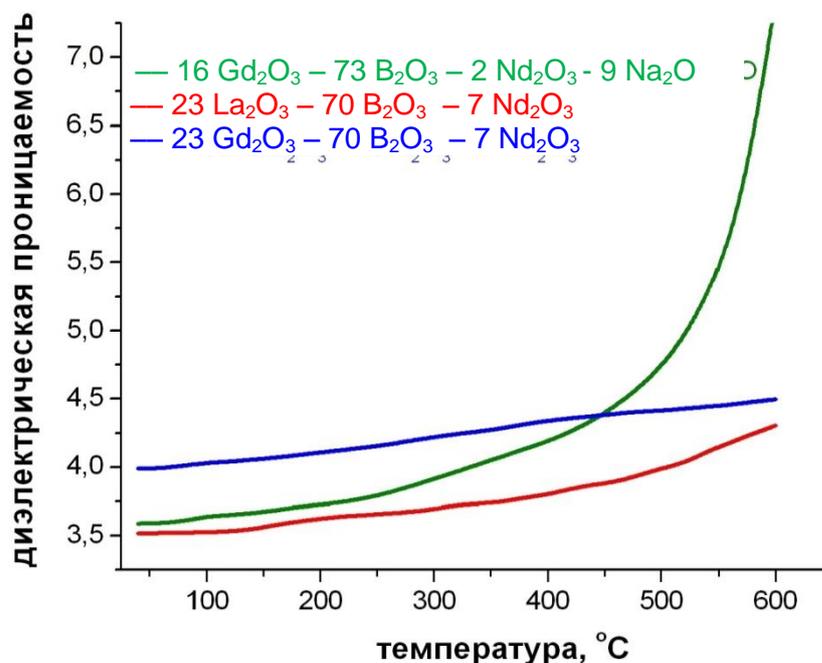


Рис. 2.11. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.

Резкий рост диэлектрической проницаемости (при повышении температуры), связанный с изменением структуры стекла, наблюдается только для натрийсодержащего стекла. Это связано с тем, что его температура стеклования (590°C) значительно ниже, чем для двух других исследованных составов.

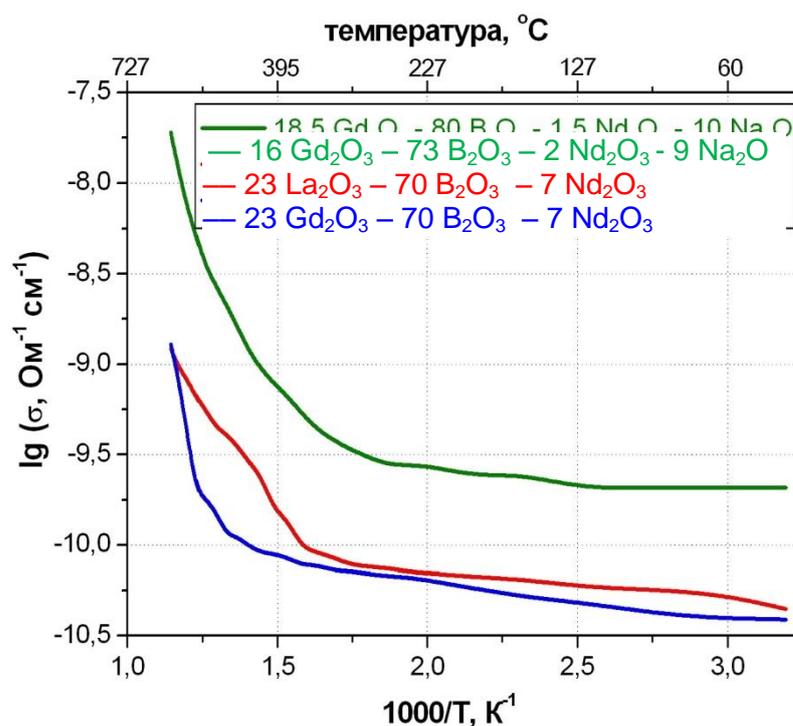


Рис. 2.12. Зависимость электропроводности от температуры.

Добавление оксида натрия увеличивает проводимость стекол (рис. 2.12), что связано с увеличением количества носителей заряда в стекле.

Для определения кислотостойкости стекол их подвергали воздействию кипящего раствора 6 н HCl [125] (табл. 2.8).

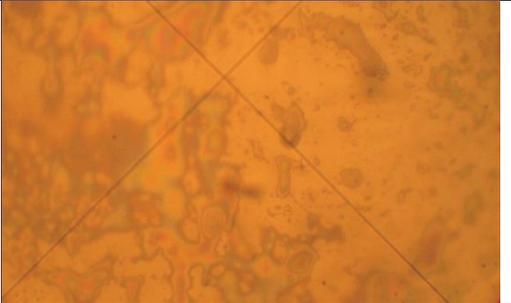
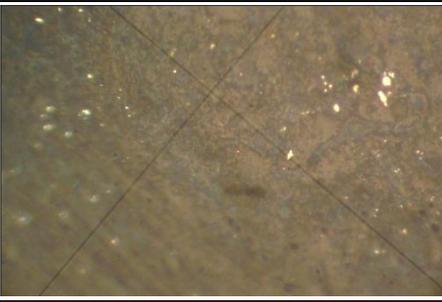
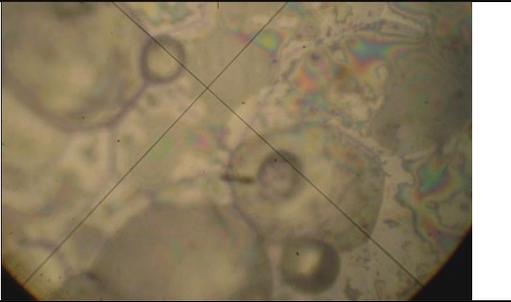
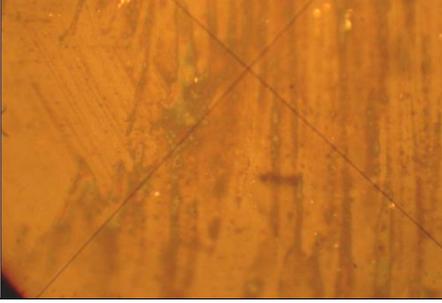
Таблица 2.8 – Кислотостойкость стекол

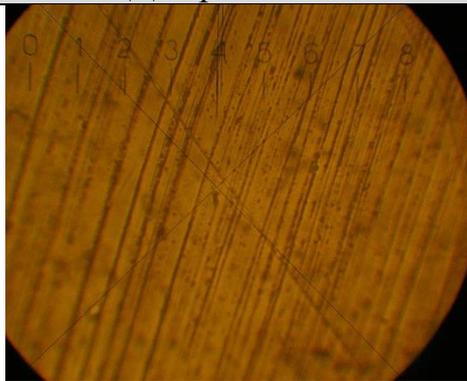
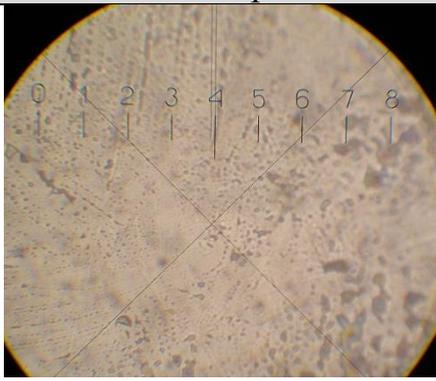
№	Состав	Кислото- стойкость, X -2 мг·дм ±10	Класс кислото- стойкости
1	18,5 Gd ₂ O ₃ – 80 B ₂ O ₃ – 1.5 Nd ₂ O ₃	41	3
2	21 Gd ₂ O ₃ – 68 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 9 Na ₂ O	55	3
3	23 Gd ₂ O ₃ – 70 B ₂ O ₃ – 7 Nd ₂ O ₃	35	3
4	19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O	119	3
5	17,5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃	78	3

Все стекла относятся к 3 классу кислотостойкости. Добавление оксида натрия значительно увеличивает растворимость стекол в кислоте, увеличение концентрации оксида бора так же увеличивает растворимость стекла.

Поверхность образцов до и после испытания наблюдалась и фотографировалась на микротвердометре ПМТ-3 (табл. 2.9)

Таблица 2.9 – Поверхность стекол до и после травления

Состав	Поверхность	
	До травления	После травления
18,5 Gd ₂ O ₃ – 80 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃		
21 Gd ₂ O ₃ – 68 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 9 Na ₂ O		
23 Gd ₂ O ₃ – 70 B ₂ O ₃ – 7 Nd ₂ O ₃		
19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O		

Состав	Поверхность	
	До травления	После травления
17.5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1.5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃		

Стекла стравливаются равномерно. Однако для наиболее кислотостойких стекол на фотографии протравленного стекла наблюдаются сферические неровности, что говорит о том, что для этого стекла (23 Gd₂O₃ – 70 B₂O₃ – 7 Nd₂O₃) скорость реакции с кислотой сильно отличается в дефектных областях и травление идет не равномерно, а через дефекты (скорее всего – свиля).

На рис. 2.13 представлены спектры пропускания стекол в диапазоне 250-4000 нм.

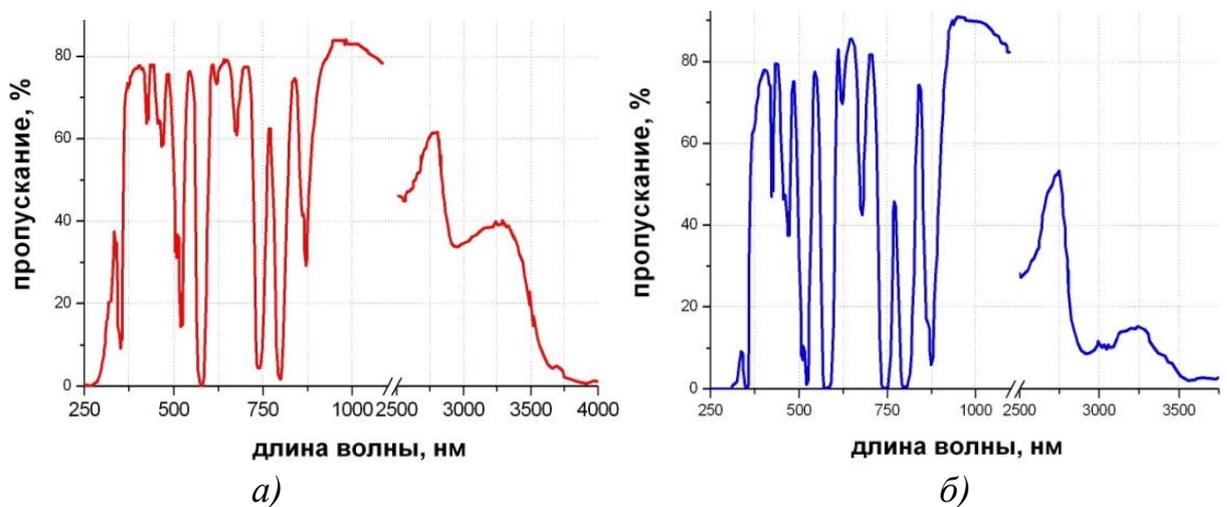


Рис. 2.13. Спектры пропускания стекол:

(а) 23 La₂O₃ – 70 B₂O₃ – 7 Nd₂O₃

(б) 23 Gd₂O₃ – 70 B₂O₃ – 7 Nd₂O₃

Толщина образцов 3 мм

А на рис. 2.14 – спектры поглощения в диапазоне 300-1100 нм.

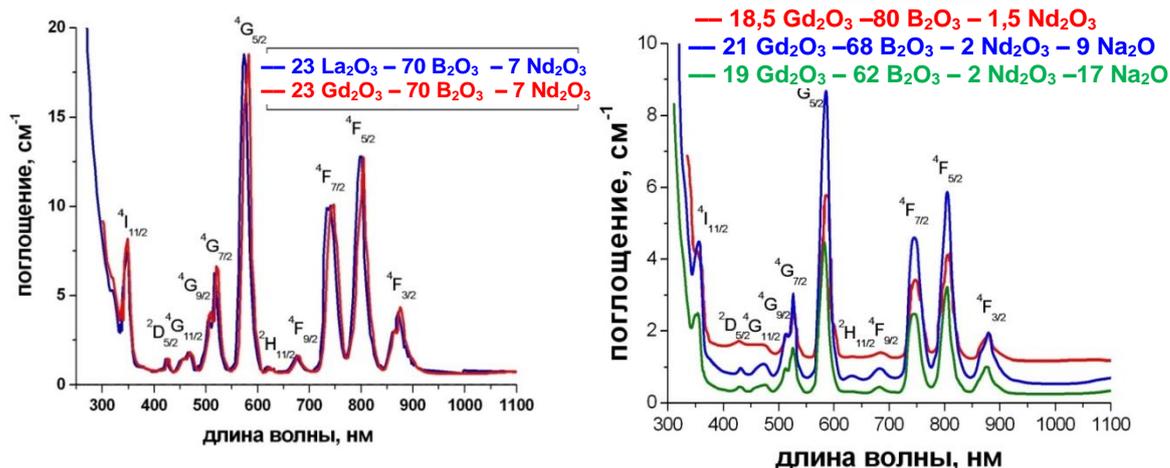


Рис. 2.14. Спектры поглощения стекол

Стекла прозрачны в диапазоне 260-3250 нм. Спектры типичны для стекол, легированных неодимом [17]. При переходе от лантан-содержащих стекол к гадолиний-содержащим максимумы полос поглощения смешаются в длинноволновую область на 2-3 нм. Значения поглощения ионов Nd^{3+} в соответствующих полосах пропорционально содержанию неодима в стекле. Поглощение стекол в областях, где нет поглощения неодима, связано с качеством стекла.

Анализ фотолюминесценции стекол разного состава показал, что для всех стекол, легированных Nd, в спектрах ФЛ наблюдается максимумы характерные для ионов Nd^{3+} , определяемые двумя переходами: $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ (рис. 2.15 а) и $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ (рис. 2.15 б).

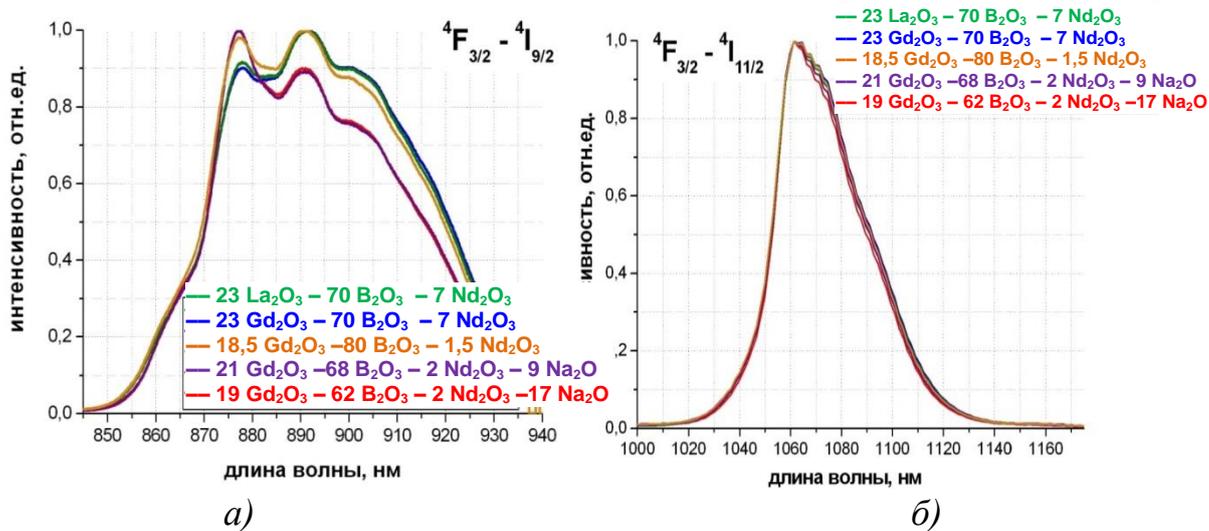


Рис. 2.15. Спектры люминесценции Nd^{3+} в стеклах.
 а) на переходе $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ б) на переходе $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$

Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы, состоящие из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением.

Спектры, как поглощения, так и люминесценции Nd^{3+} для стекол с разным содержанием РЗИ различаются незначительно.

Переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ более чувствителен к окружению иона Nd, вид спектра сильно меняется от действия кристаллического поля, или как в данном случае, поля лигандов сетки стекла. На рис. 2.15 *a* видно, что в стеклах с большой концентрацией неодима линия «0–0» межштарковского перехода имеет меньшую интенсивность, чем более длинноволновый переход, это может быть связано с перепоглощением.

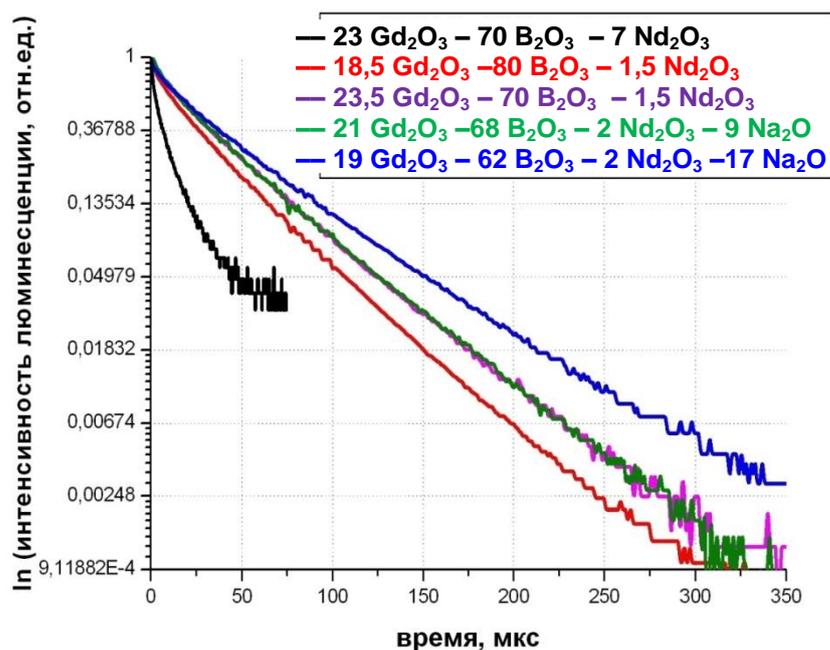


Рис. 2.16. Затухание люминесценции в образцах стекол

Исследования кинетики затухания ФЛ с уровня ${}^4F_{3/2}$ в стеклах разного состава (рис. 2.16) показали, что во всех стеклах, кроме стекла с большой концентрацией неодима, кинетики затухания ФЛ близки к моноэкспоненциальным. В табл. 2.10 приведены время жизни и абсолютная концентрация Nd^{3+} для каждого образца.

Таблица 2.10 – Времена жизни возбужденного состояния ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в стеклах

Состав	Концентрация Nd^{3+} , $см^{-3}$	$\langle\tau\rangle$, мкс
23 Gd_2O_3 – 70 B_2O_3 – 7 Nd_2O_3	$2,2 \cdot 10^{21}$	~ 12
23,5 Gd_2O_3 - 75 B_2O_3 - 1,8 Nd_2O_3	$6,7 \cdot 10^{20}$	51
18,5 Gd_2O_3 – 80 B_2O_3 – 1,5 Nd_2O_3	$5,5 \cdot 10^{20}$	47
21 Gd_2O_3 – 68 B_2O_3 – 2 Nd_2O_3 – 9 Na_2O	$6,8 \cdot 10^{20}$	51
19 Gd_2O_3 – 62 B_2O_3 – 2 Nd_2O_3 – 17 Na_2O	$6,2 \cdot 10^{20}$	60

Время жизни возбужденного состояния в образцах с большей концентрацией Nd^{3+} оказалось меньше, чем для образцов с меньшей концентрацией, что говорит о наличии явления концентрационного тушения, особенно явно заметного в образце $23Gd_2O_3 - 70B_2O_3 - 7Nd_2O_3$.

Величина времени жизни возбужденного состояния в полученных стеклах близка к типичным значениям для боратных стекол [59, 85] и несколько меньше полученных в разделе 1.4.1 для свинцовых оксоборатных стекол (табл. 1.41). В первую очередь это связано с большими концентрациями Nd^{3+} и, советуящим, тушением люминесценции.

В дальнейшем стекла были измельчены для получения препаратов биофотоники. Измельчение стекол в порошки происходило в несколько этапов:

- 1) механическое измельчение в ступке и вибромельнице;
- 2) разбиение частиц в взвеси;
- 3) ультразвуковое воздействие на взвесь;
- 4) химическое травление частиц 1 н. раствором соляной кислоты.

На первом этапе использовались агатовая ступка с пестиком и вибромельница КМ 1 с агатовой ступкой и агатовым шаром. Вибромельница снабжена таймером и регулятором амплитуды колебаний. Затем порошок диспергировали в дистиллированной воде. Полученную суспензию подвергали обработке лазером и ультразвуком.

Химическое травление происходило следующим образом. К взвеси частиц, приготовленной смешением 0,01 г порошка и 10 мл дистиллированной воды, добавляли 0,5, 1, 2 и 5 мл 1 н. раствора HCl. Перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 5 минут, с нагреванием до 70°C (рис.2.17), затем нейтрализовали раствором NaOH до нейтральной или слабо кислой реакции.

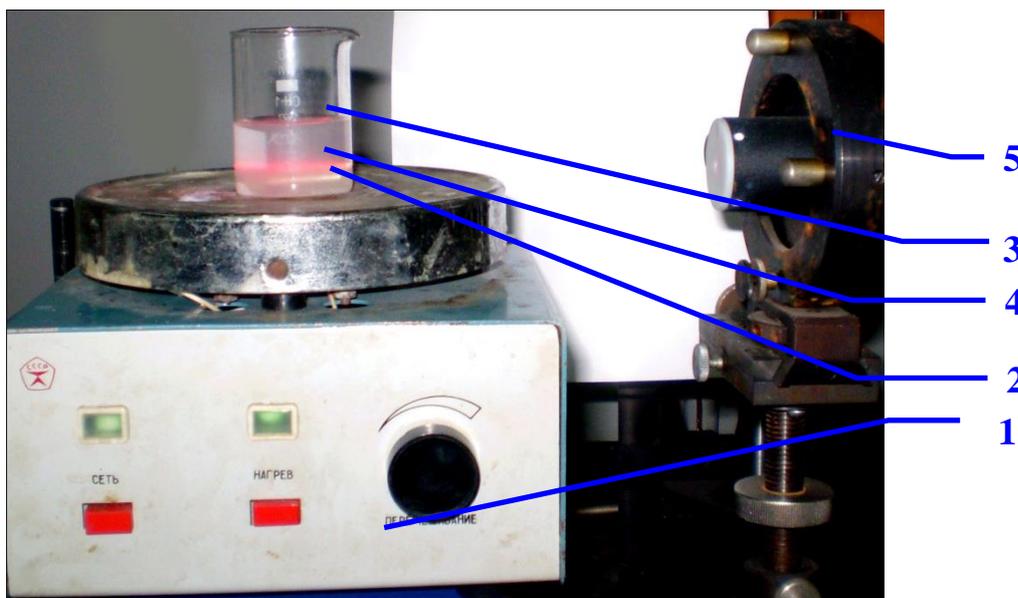


Рис. 2.17. Установка для травления частиц.

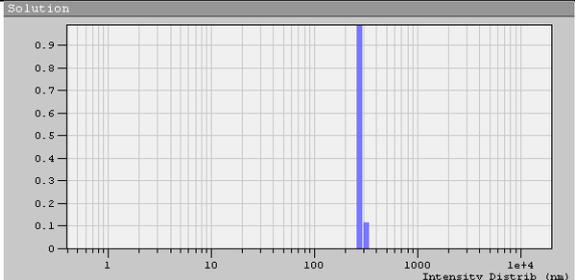
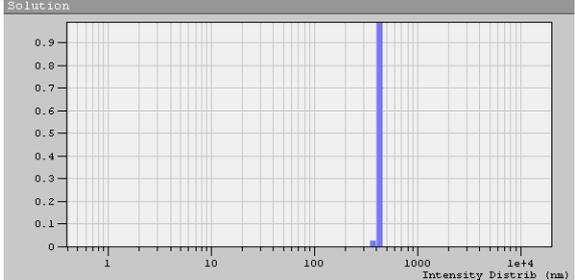
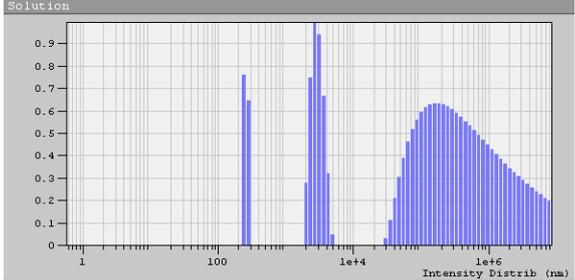
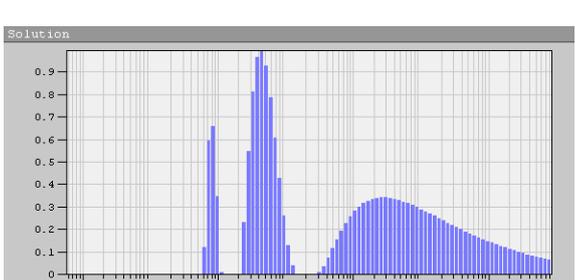
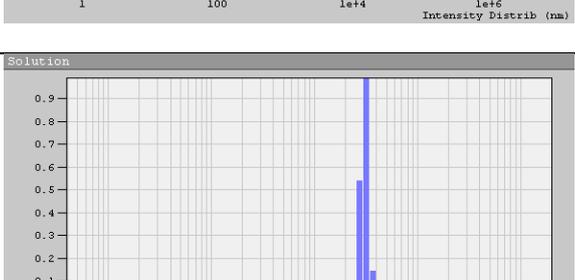
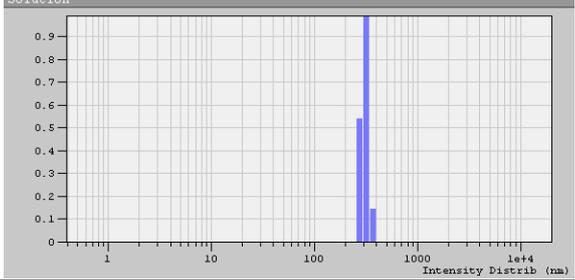
1. Основание магнитной мешалки (нагреватель), 2. Мешалка (металлическая часть полностью закрыта фторопластовой оболочкой), 3. Стаканчик с взвесью частиц, 4. Трек рассеяния луча лазера, 5. He-Ne лазер

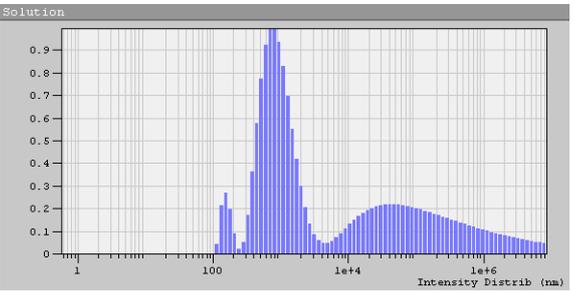
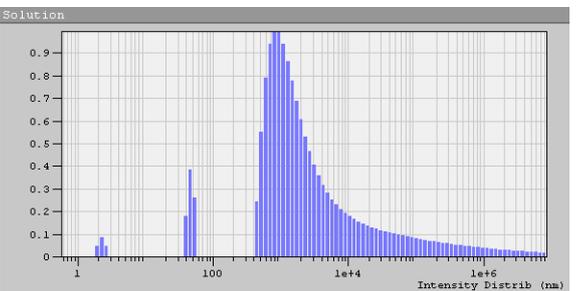
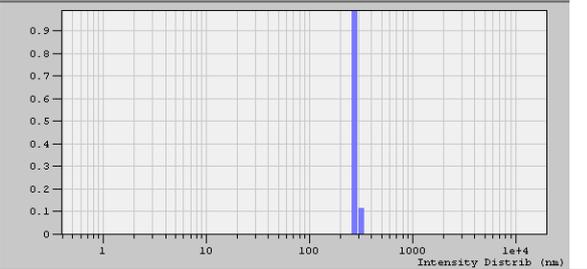
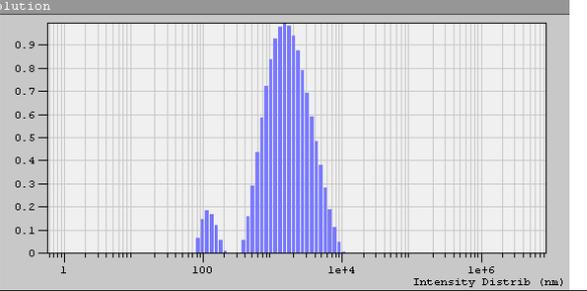
Окончание травления контролировали по пропаданию трека рассеивания He-Ne лазера (т.к. частицы наноразмеров не оказывают заметного рассеяния).

Измерение размеров наночастиц на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex проводилось непосредственно после травления (в течение не более 5 минут с окончания травления) и через час для отслеживания процесса агломерации частиц (табл.2.11). Принцип работы спектрометра Photocor Complex основан на явлении динамического рассеяния света (метод фотонной корреляционной спектроскопии). Анализируя данные неупругого светорассеяния, можно рассчитать распределение частиц по размеру в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров.

Находимый при этом характерный размер называется гидродинамическим радиусом.

Таблица 2.11 – Размеры частиц измельченных стекол

Состав	Обработка	Средний гидродинамический радиус, нм	Распределение частиц по размерам
18,5 Gd ₂ O ₃ 80 B ₂ O ₃ 1,5 Nd ₂ O ₃	Механическое измельчение, ультразвуковое дробление	280±20	
21 Gd ₂ O ₃ – 68 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 9 Na ₂ O	Механическое измельчение	410±90	
	+ ультразвуковое дробление	250±25	
	+ химическое травление (сразу)	79±11	
	+ химическое травление (через 1 час)	2000±1500	
19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O	Механическое измельчение	300±50	

Состав	Обработка	Средний гидродинамический радиус, нм	Распределение частиц по размерам
	+ ультразвуковое дробление	154±27	
	+ химическое травление (сразу)	45±6	
	+ химическое травление (5 мл) (через 1 час)	500±200	
17,5 Gd ₂ O ₃ 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃	Механическое измельчение	310±20	
	+ ультразвуковое дробление		
	+ химическое травление (сразу)	120±35	
	+ химическое травление (через 1 час)	1500±200	

Частицы с диаметром менее 200 нм удалось получить только путем травления более крупных частиц. Однако после травления в коллоидном растворе, кроме полученных частиц, стали образовываться агломераты размерами около 1 мкм и даже десятков мкм.

Было исследовано влияние pH среды на устойчивость коллоидных растворов наночастиц после травления. При нейтрализации кислоты было замечено, что при различных pH среды коллоидные растворы ведут себя по-разному (таб. 2.12)

Таблица 2.12 – Влияние pH среды на устойчивость коллоидных растворов наночастиц состава $19 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 62 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 17 \text{ Na}_2\text{O}$

Время травления, мин	pH после добавления NaOH	Результат
0,5	7	Раствор прозрачный. В течение 1 часа образуются крупные агломераты 0,5-1 мкм
1		
5		
0,5	8	В растворе мгновенно происходит агломерация частиц в хлопья размером порядка 1-5 мкм
1		
5		
0,5	9	В растворе мгновенно происходит агломерация частиц в хлопья размером порядка 1-5 мкм
1		
5		
0,5	10-11	Агломерация происходит медленно, за 10-20 минут образуются хлопья
1		
5		
0,5	6	Раствор стабильно прозрачный в течение 3 часов
1		
5		
0,5	5	Раствор стабильно прозрачный в течение 3 часов
1		
5		
0,5	3-4	Раствор стабильно прозрачный, однако частица продолжают стравливаться
1		
5		

Таким образом, наиболее стабильные коллоидные растворы получают в слабокислой среде.

Вид линий переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ на спектрах люминесценции образцов коллоидных растворов порошков стекол непосредственно после травления (рис. 2.18) отличается от спектра объемных материалов того же состава (рис. 2.15) - штарковская структура не разрешена, линии широкие и гладкие

При данных концентрациях в порошках не наблюдается заметного концентрационного тушения, интенсивность люминесценции растет с ростом концентрации Nd в стекле (табл. 2.10). Уменьшение влияния тушения подтверждается также увеличением времени жизни возбужденного состояния в среднем на 25%. Явление увеличения времени жизни в наночастицах количественно описано в [209, 210].

Увеличение времени жизни люминесценции с одновременным усилением интенсивности ее сигнала от РЗИ в наночастицах, использующихся в качестве биометок, представляет практический интерес. Увеличение τ позволяет легко регистрировать сигналы люминесценции таких биометок *in vivo* в спектральной области, перекрывающейся с областью с гораздо более интенсивной, но короткой по времени, автолюминесценцией биотканей путем регистрации спектров люминесценции РЗИ с временной задержкой 10-20 мкс. Это ведет к упрощению технических требований, предъявляемых к спектрально-диагностической аппаратуре для регистрации спектров люминесценции с таким временным разрешением.

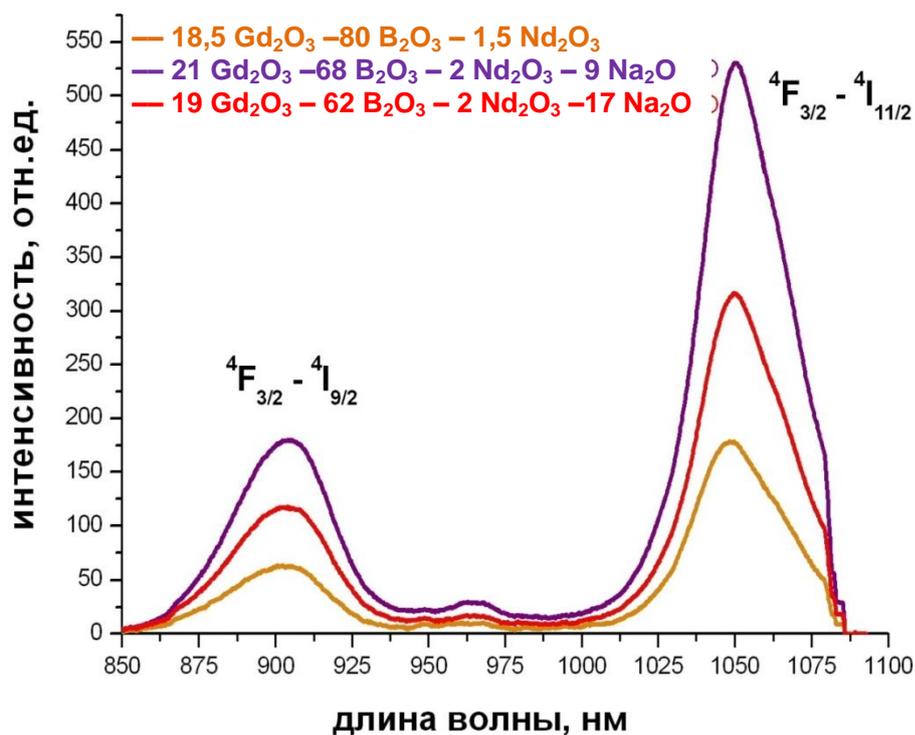


Рис. 2.18. Спектры люминесценции Nd^{3+} в коллоидных растворах порошков стекол

В Лаборатории лазерной биоспектроскопии Центра естественнонаучных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН полученный препарат был испытан *in vivo*³³. Коллоидный раствор частиц был введен четырем лабораторным мышам (2 здоровым и 2 с перевитыми опухолями карциномы Эрлиха) в мышечную ткань задней лапы внутривенно (рис. 2.19). Доза введенного препарата в расчете на массу животного составила 15 мг/кг. Выраженного токсического эффекта после внутривенного введения препарата отмечено не было, так же как и каких-либо симптомов интоксикации на протяжении до 2-х недель включительно.

Флуоресцентные исследования на лабораторных животных осуществляли с помощью экспериментального варианта серийно выпускаемого устройства лазерного электронного спектроанализатора ЛЭСА-01-Биоспек [192]. Модификация ЛЭСА-01-Биоспек заключалась в дополнительном использовании непрерывного ИК лазера с длиной волны 810 нм, изготовлении и замены оптических фильтров (рис. 2.19).

³³ Автор благодарит сотрудников ЦЕНИ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН д.ф.-м.н. В.Б.Лощенова и к.ф.-м.н. А.В.Рябову за исследования *in vivo*.

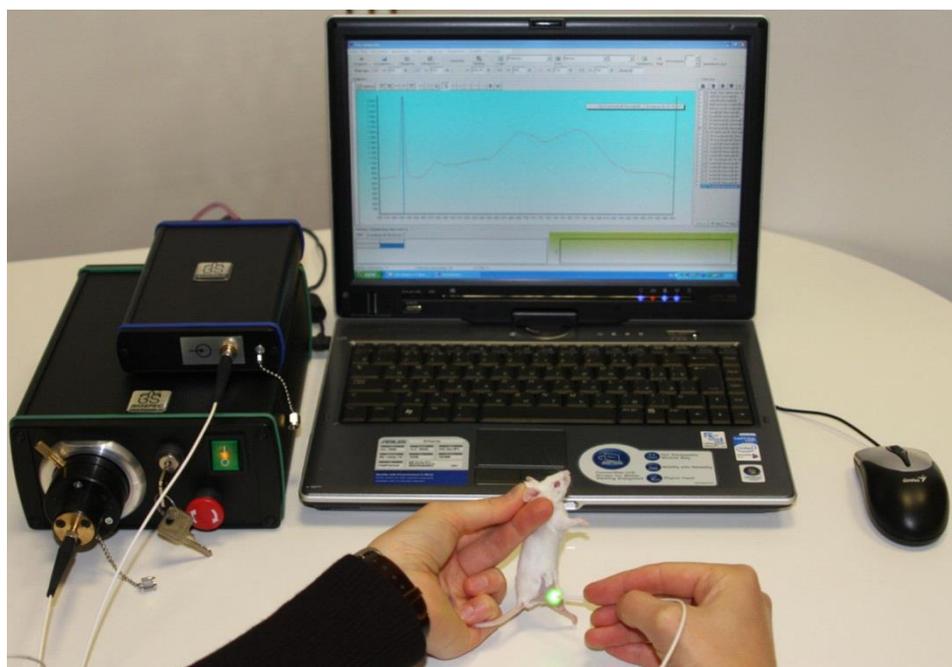


Рис. 2.19. Фото проведения спектральных измерений с помощью волоконного устройства ЛЭСА-01-Биоспек на экспериментальных животных *in vivo*.

Установка включает в себя спектрометр, источник света с фокусирующей оптикой (галогенная лампа для измерения поглощения и лазер в случае измерения флуоресценции), портативный компьютер, программу обработки спектров UnoMomento-Биоспек, гибкий оптический катетер, состоящий из передающего лазерный свет волокна в центре и шести волокон, расположенных вокруг центрального, принимающих рассеянный лазерный свет и флуоресценцию. Принцип проведения измерений в контакте оптического катетера с биологическим объектом представлен на рисунке 2.20. В образце свет многократно рассеивается и вызывает флуоресценцию, прежде чем попадает в приемные волокна, собирающие диффузно рассеянный свет и флуоресценцию. Вклад в оптический спектр вносит объем биологического образца, расположенный между принимающим и подающим волокнами. Глубина зондирования образца может варьироваться расстоянием d между волокнами. В данной работе использовалось расстояние между волокнами, равное 250 мкм, а глубина зондирования образца составила до 3 мм.

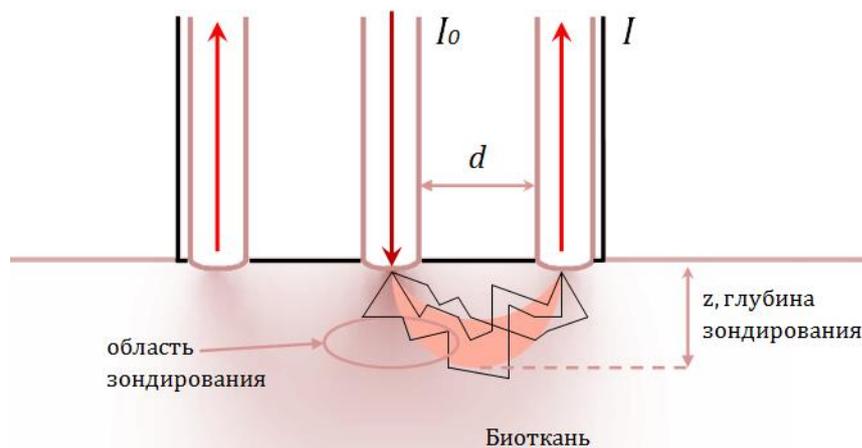


Рис. 2.20. Распространение света в исследуемом образце в месте контакта с дистальным концом гибкого оптического катетера.

Сняты спектры люминесценции ионов Nd^{3+} (рис. 2.21) от наночастиц во внутренних органах живой мыши и препарированной, через 1 час после введения препарата. После препарирования мыши спектры люминесценции измерялись повторно от каждого исследуемого внутреннего органа мыши. Относительные соотношения максимумов линий люминесценции ионов Nd^{3+} практически одинаковы в случае этих двух вариантов регистрации спектров люминесценции.

Частицы препарата имеют тенденцию накапливаться преимущественно в легких и печени лабораторной мыши (рис. 2.21). Распределение по органам существенно зависит от нескольких факторов - в первую очередь от размеров наночастиц и от поверхностного заряда наночастиц.

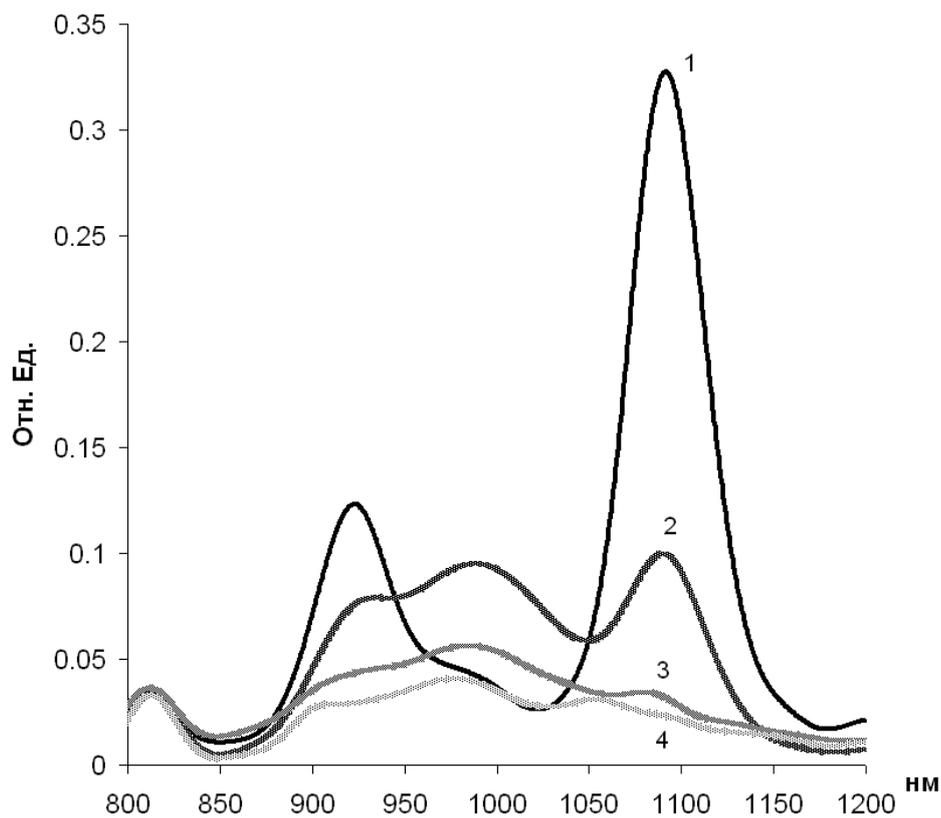


Рис. 2.21. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} на электронных переходах ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ в частицах $19 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 62 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 17 \text{ Na}_2\text{O}$, накопившихся в биотканях через 1 час после внутривенного введения:
 1 – легкие, 2 – печень, 3 – селезенка, 4 - почка.

2.2. Гадолиний-боратные оксидные и оксогалогенидные стеклокристаллические материалы

Получение СКМ на основе исследованных стекол может модифицировать спектрально-люминесцентные свойства материалов, а также обеспечить более избирательное травление измельченных составов. Стекла выдерживают значительный перегрев выше температуры стеклования без видимых изменений (табл. 2.13).

Таблица 2.13 – Результаты термообработки стекол

№	Состав стекла	Температура, °С			
		650 3 часа	750 3 часа	800 3 часа	850 3 часа
1	19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O	Без изменений	Без изменений	Покрылся плотным белым налетом	Заметная кристаллизация, белый налет
2	19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O	Без изменений	Без изменений	Покрылся плотным белым налетом	Заметная кристаллизация, белый налет
3	23 La ₂ O ₃ – 70 B ₂ O ₃ – 7 Nd ₂ O ₃	Без изменений	Без изменений	Практически без изменений	Покрылся полупрозрачным белым налетом, оплавился
4	23,5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Цвет без изменений, оплавился
5	18,5 Gd ₂ O ₃ – 80 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Покрылся полупрозрачным белым налетом, оплавился
6	17,5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃	Без изменений	Помутнение	Заметная кристаллизация, белый налет	Заметная кристаллизация, белый налет

Для изучения кристаллических фаз, выделяющихся в стекле после термообработки, был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис.4.15).

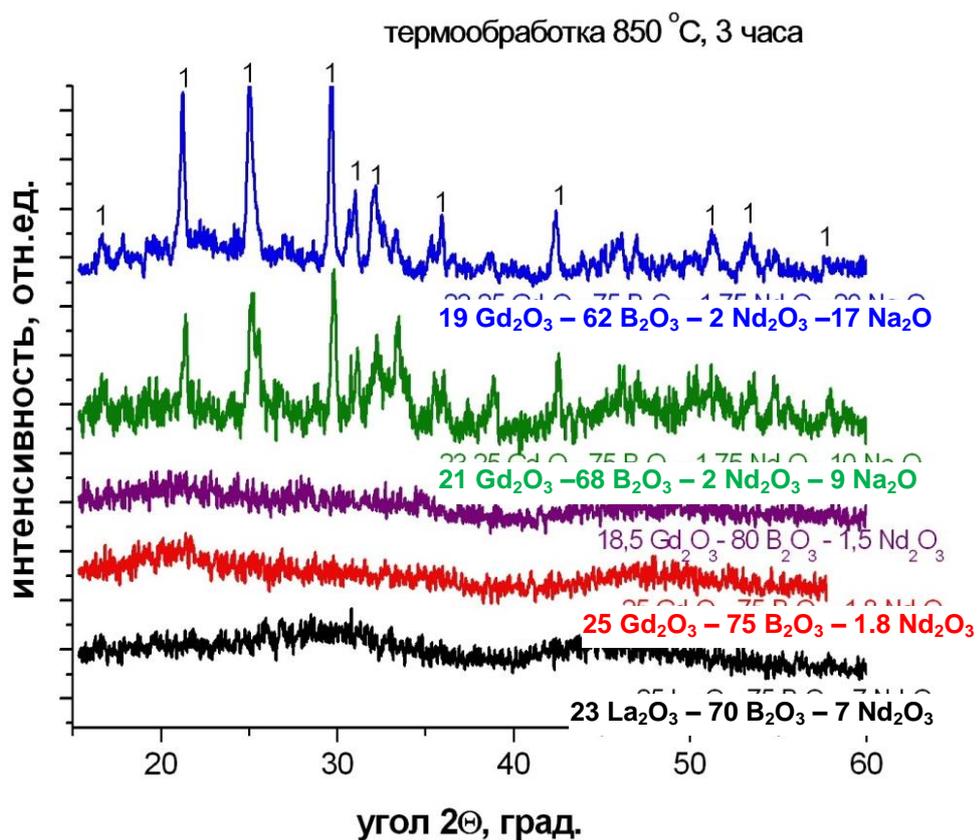


Рис. 2.22. Дифрактограммы образцов, подвергшихся термообработке

Из рентгенограммы видно, что при 850°С в составах $23\text{La}_2\text{O}_3\text{-}70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Nd}_2\text{O}_3$, $23,5\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1,8\text{Nd}_2\text{O}_3$, $18,5\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1,5\text{Nd}_2\text{O}_3$ кристаллизация не происходит, образцы остаются рентгеноаморфными. В стеклах с добавлением оксида натрия ($21\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}68\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}9\text{Na}_2\text{O}$ и $19\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}62\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}17\text{Na}_2\text{O}$) происходит кристаллизация. По рентгенограмме видно, что в образцах присутствует значительная доля оставшейся аморфной фазы. В стеклах обоих составов выделяется одна и та же фаза, отсутствующая в электронном каталоге PCPDFWIN. Однако, пики этой фазы близки (как по положению, так и по интенсивности) к пикам оксобората лутеция $(\text{LuO})_3\text{BO}_3$ (моноклинный, карточка 17-0777, на рис. 2.22 пики обозначены цифрой 1). Из [197] известно, что у гадолиния также есть оксоборат, кристаллизующийся в моноклинной структуре. А в [63] показано, что в стеклах с большим содержанием РЗЭ в качестве первой фазы кристаллизуются именно оксобораты. Эти факты позволяют нам предположить, что в данном случае в стелах выделяется также фаза Gd_3BO_6 .

Термообработка стекол ведет к появлению на спектрах КРС широких полос в области 380, 750, 950 и 1370 см^{-1} (рис. 2.22).

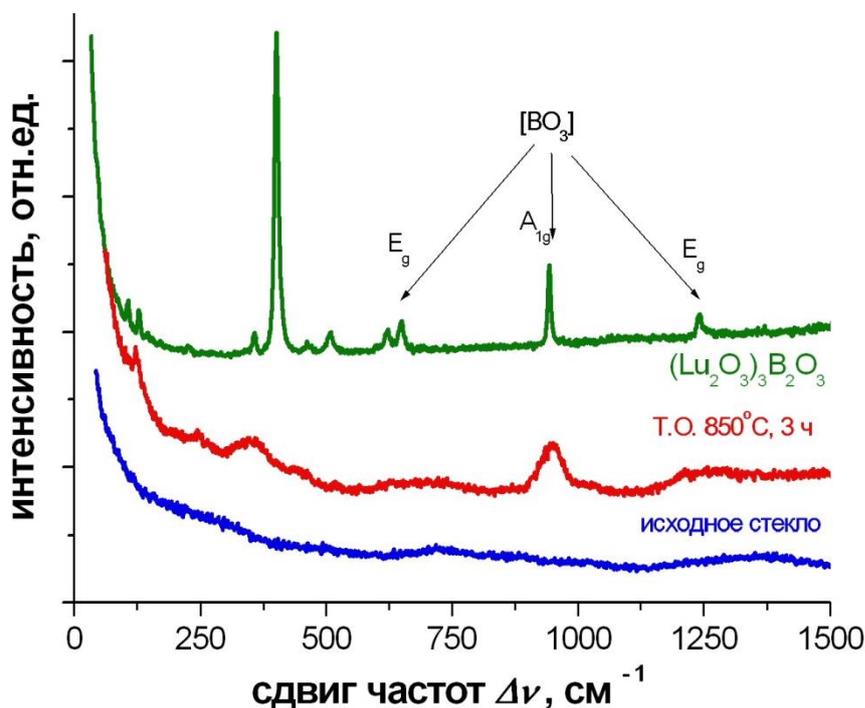


Рис. 2.23. Спектры КРС материалов номинального состава $19 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 62 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 17 \text{ Na}_2\text{O}$

В [73, 82] считается, что три характерные линии ($750, 950$ и 1370 см^{-1}) связаны с присутствием изолированных $[\text{BO}_3]$ треугольников, которые являются основным структурным элементом в кристаллических орто- и оксоборатах лантаноидов. При этом полоса наиболее интенсивного колебания (A_{1g} – симметричное невырожденное колебание) лежит в области $930\text{-}950 \text{ см}^{-1}$, а две менее интенсивных полосы (E_g – симметричные дважды вырожденные колебания) – около 640 и 1230 см^{-1} .

Сопоставление спектра КРС закристаллизованного стекла и поликристаллического оксобората лютеция показывает, что набор структурных группировок в них подобен. Отсутствие полосы в области $1350 - 1400 \text{ см}^{-1}$ означает отсутствие в структуре метаборатных цепочек из связанных треугольников и тетраэдров.

Таким образом, данные КРС подтверждают наше предположение о выделении в стекле при термообработке кристаллической фазы оксобората гадолиния.

После термообработки плотность увеличилась, что можно объяснить формированием кристаллических фаз с большей плотностью, чем у чистого стекла. Показатель преломления не изменился, микротвердость увеличилась (табл.2.14).

Таблица 2.14 – Изменение свойств стекол после термообработки

Состав	плотность, г/см ³ ± 0,2		n ± 0,02		Микротвердость, кг/мм ² ±10	
	До Т.О.	После Т.О.	До Т.О.	После Т.О.	До Т.О.	После Т.О.
17,5 Gd ₂ O ₃ – 75 B ₂ O ₃ – 1,5 Nd ₂ O ₃ – 6 GdF ₃	3,75	4,82	1,662	1,664	530	755
21 Gd ₂ O ₃ – 68 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 9 Na ₂ O	3,78	3,80	1,648	1,648	550	570
19 Gd ₂ O ₃ – 62 B ₂ O ₃ – 2 Nd ₂ O ₃ – 17 Na ₂ O	3,70	3,74	1,618	1,618	445	480

При переходе от стекла к СКМ вид спектров поглощения практически не изменился. Однако общее поглощение увеличилось примерно на 1-1,5 см⁻¹, это связано с возникновением в стекле рассеивающих центров (рис.2.24).

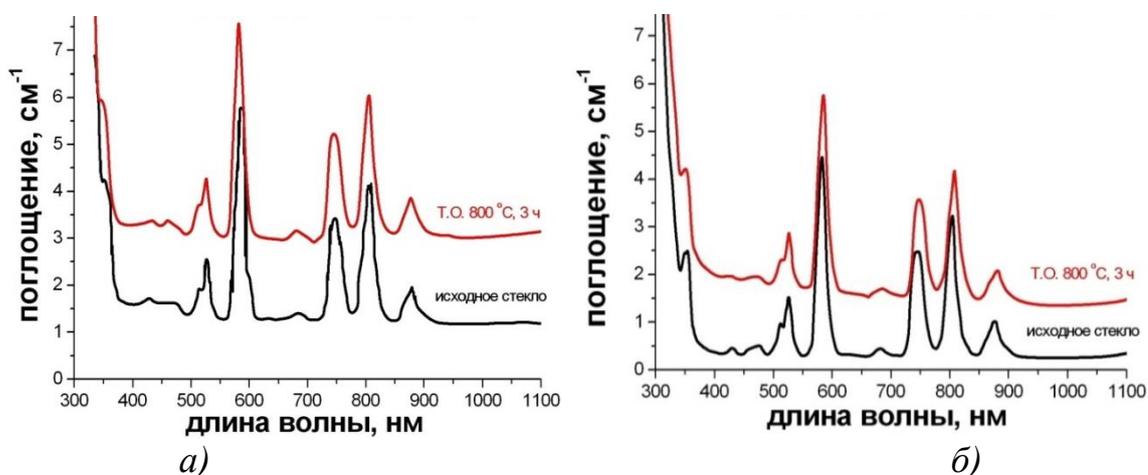


Рис. 2.24.. Спектры поглощения исходных и термообработанных стекол

- а) 21 Gd₂O₃ –68 B₂O₃ –2 Nd₂O₃ – 9 Na₂O
 б) 19 Gd₂O₃ – 62 B₂O₃ –2 Nd₂O₃ –17 Na₂O

Спектры люминесценции (рис.2.25) после термообработки также практически не изменились. Вид линии остался прежним – две сильно неоднородно уширенные полосы, вызванные переходами с основной компоненты уровня ${}^4I_{9/2}$ на два штарковских подуровня ${}^4F_{3/2}$.

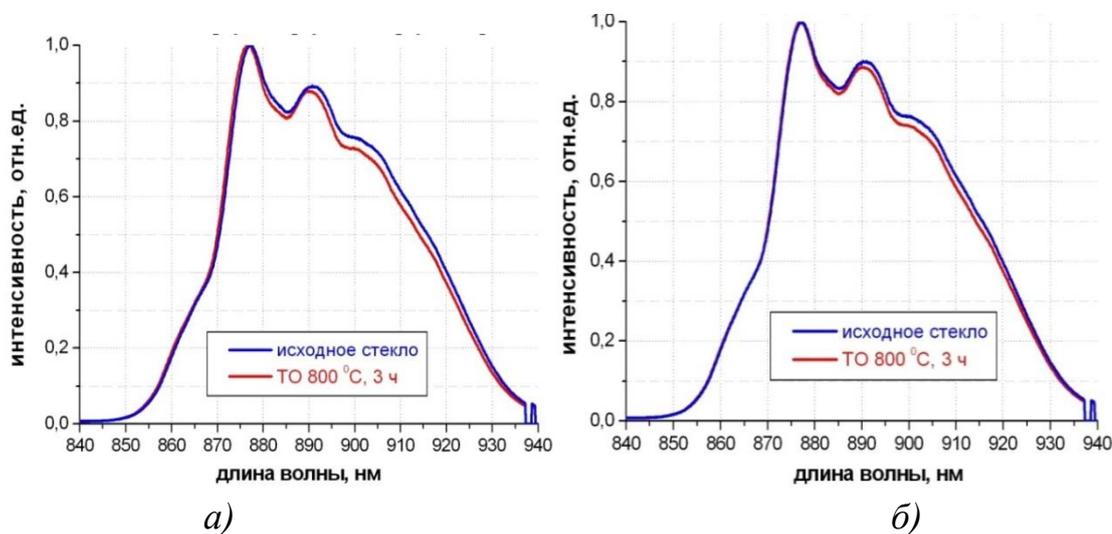


Рис. 2.25. Спектры люминесценции термообработанных стекол.

а) $21 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 68 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 9 \text{ Na}_2\text{O}$

б) $19 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 62 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 17 \text{ Na}_2\text{O}$

На спектрах заметно небольшое сужение линий, что может быть связано с упорядочением окружения иона-активатора.

2.2. Выводы по главе 2

1. Получены гадолиний-боратные стёкла, активированные Nd^{3+} , в которые с целью снижения твердости добавлены оксид натрия или фторид гадолиния. Показано, что как добавки оксида натрия так фторида гадолиния существенно снижают твердость стекол.
2. Методом многоступенчатого измельчения стекол удалось получить коллоидный раствор с частицами с гидродинамическим радиусом от 50 до 280 нм, что соответствует размерам частиц, требующихся для испытания *in vivo*. Экспериментально определены спектроскопические характеристики полученных растворов частиц, показано снижение концентрационного тушения при переходе к наночастицам от объемных образцов. Так, форма спектров люминесценции ионов Nd^{3+} практически не зависит от размеров частиц, а значения времен жизни возбужденного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} заметно увеличиваются при переходе от объемных частиц поликристалла к наночастицам.
3. Проведены термообработки стёкол в различных режимах. Показано, что при частичной кристаллизации первым начинает формироваться фаза оксобората гадолиния Gd_3BO_6 . При этом растет плотность и твердость стекол, сужаются линии люминесценции.
4. Проведено предварительное исследование фармакокинетики наночастиц состава $19 \text{Gd}_2\text{O}_3 - 62 \text{B}_2\text{O}_3 - 2 \text{Nd}_2\text{O}_3 - 17 \text{Na}_2\text{O}$ на лабораторных мышах с перевитыми опухолями карциномы Эрлиха. *In vivo* показано отсутствие выраженного токсического эффекта и симптомов интоксикации на протяжении до 2-х недель включительно после внутривенного введения препарата живой мышью. Флуоресцентные исследования на лабораторных животных показали, что частицы препарата имеют тенденцию накапливаться преимущественно в легких и печени лабораторной мыши.

ГЛАВА 3 .

ГИБРИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Гибридные материалы (ГМ), объединяющие органические и неорганические вещества на молекулярном уровне, представляют большой интерес из-за уникальных свойств упорядоченных или разупорядоченных наноразмерных частиц в матрице. Такие материалы содержат либо неорганические наночастицы в органической, например, полимерной матрице, либо, наоборот, ансамбли органических нанокластеров в неорганической матрице [215, 216, 217]. По этому признаку их классифицируют на неорганно-органические и органо-неорганические, соответственно [218].

Органо-неорганические гибридные материалы широко применяются в новых приборах пассивной, активной и интегральной оптики и фотоники [217, 220, 220, 222, 223, 224]. Основные исследования гибридных материалов посвящены внедрению органических функциональных наноконпонентов в такие неорганические матрицы как силикатные стекла [226, 227, 228, 229, 230, 231, 230, 231, 232], наносферы из оксида кремния [233], тонкие аморфные пленки [235, 236], ксерогели [237, 238], слоистые двойные гидроксиды [239], монокристаллы [240, 241].

Одной из задач, которую решает создание органо-неорганических ГМ, является защита функциональных органических молекул от агрессивного воздействия окружающей среды. Так органические люминесцентные материалы (материалы OLED, ОСИД) демонстрируют высокую эффективность, как при оптическом возбуждении, так и при электрическом возбуждении. Однако, большинство из них крайне нестойки на воздухе и нуждаются в создании защиты [242, 238]. Внедрение органических материалов в прозрачную неорганическую матрицу могло бы решить проблему деградации и способствовать получению новых материалов с неизвестными свойствами.

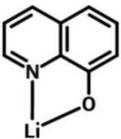
Наиболее перспективным видится использование люминесцирующих координационных металл-комплексов, особенно на основе РЗЭ. Сравнение

люминесцентных свойств ГМ, легированных органическими комплексами соответствующих элементов (Nd [237], Eu [226, 234, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, 244, 247, 248, 249], Tb [235, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, 247], Sm [234]), с такими же материалами, в которые добавки вводили в виде неорганических соединений, показали значительное (до 40% [236]) увеличение эффективности. В [244] впервые внедрили β -дикетонатные комплексы $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $(\text{pipH})[\text{Eu}(\text{tta})_4]$ в силикатное стекло, полученное золь-гель методом, гидролизом TEOS. В работах [226] было выявлено, что в золь-гель стеклах, легированных β -дикетонатными комплексами европия (III), наблюдалась значительно более высокая интенсивность люминесценции, чем в золь-гель-стеклах, легированных EuCl_3 . В работе [247] при включении тройных редкоземельных комплексов $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ и $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ в золь-гель стекло было установлено, что время жизни люминесценции комплексов в матрице стекла больше, чем для чистых комплексов в твердом состоянии. Люминесценция комплексов $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{bzac})_3(\text{phen})]$ в силикатных стеклах была изучена в [248], а в [249] исследована люминесценция $[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$ в пленке оксида циркония (ZrO_2). Таким образом, получение ГМ позволяет увеличить эффективность передачи энергии и снизить концентрационное тушение. Этот эффект связан с различным лигандным окружением РЗИ, препятствующим механизмам тушения. Поэтому такие ГМ могут быть использованы в качестве лазерных сред для перестраиваемых лазеров [250, 251, 252, 253], в качестве активных центров могут применяться как РЗИ с органическими лигандами, как и органические красители, типичные для жидкостных перестраиваемых лазеров.

Основными методами создания ГМ являются растворные методы, в первую очередь, золь-гель [225, 226, 227, 228, 233, 234, 235, 245, 250, 251, 253], рост из раствора неорганических кристаллов с захватом органического компонента [240, 241], темплатный синтез [254], а также напыление [255, 285, 286].

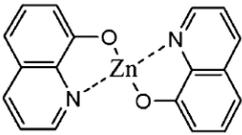
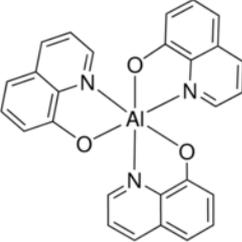
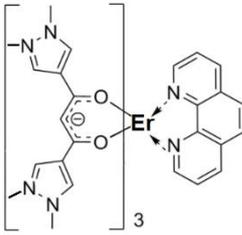
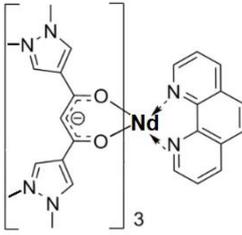
Низкие температуры разложения органических люминофоров ограничивают выбор методов получения гибридных материалов. Растворные методы получения гибридных материалов, несмотря на все их преимущества, не позволяют получить продукт полностью очищенный от компонентов растворителя. В первую очередь, использование этих методов приводит к повышенному содержанию –ОН групп в материале, и соответственно, тушению люминесценции на колебаниях этих групп. Получение новых эффективных люминесцирующих органических металл-комплексов с высокими температурами разложения (выше 300°C) с β-дикетонатными [256, 257] и 8-оксихинолиновыми [258, 259] лигандами (табл. 3.1) разрабатывать новые высокотемпературные методики синтеза ГМ.

Таблица 3.1 – Использованные органические компоненты для синтеза ГМ.

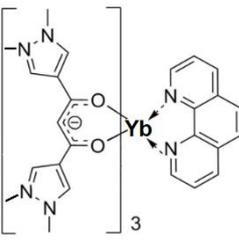
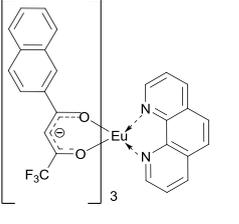
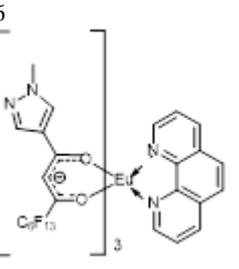
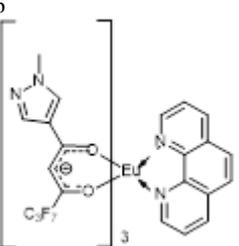
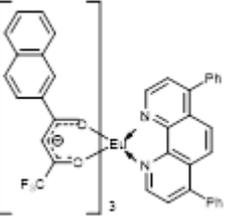
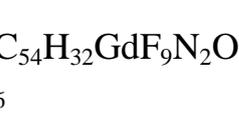
Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
8-оксихиноляты ³⁴				
Li(C ₉ H ₄ ON) 	Liq	8-оксихинолят лития	Органический люминофор	99,9991 ³⁵
Na(C ₉ H ₄ ON)	Naq	8-оксихинолят натрия	Органический люминофор	99,9990
K(C ₉ H ₄ ON)	Kq	8-оксихинолят калия	Органический люминофор	99,9386
Rb(C ₉ H ₄ ON)	Rbq	8-оксихинолят рубидия	Органический люминофор	99,9663
Cs(C ₉ H ₄ ON)	Csq	8-оксихинолят цезия	Органический люминофор	99,9974
Mg(C ₉ H ₄ ON) ₂	Mgq ₂	два-(8-оксихинолят) магния	Органический люминофор	–
Sr(C ₉ H ₄ ON) ₂	Srq ₂	два(8-оксихинолят) стронция	Органический люминофор	99,9979

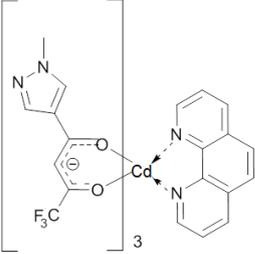
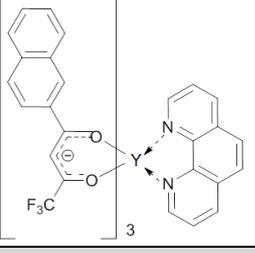
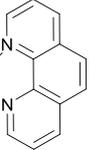
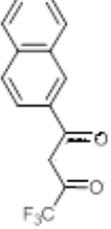
³⁴ Автор выражает благодарность сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов Аккузиной А.А. за синтез люминофоров оксихинолинового ряда.

³⁵ Автор выражает благодарность сотруднику кафедры химии и технологии к.х.н. Е.Н. Можевитиной за исследование примесной чистоты люминофоров методом ИСП-МС.

Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
$Zn(C_9H_4ON)_2$ 	Znq ₂	Два-(8-оксихинолят) цинка	Органический люминофор	99,9501
$Al(C_9H_4ON)_3$ 	Alq ₃	три-(8-оксихинолят) алюминия	Органический люминофор	99,9959
$Ga(C_9H_4ON)_3$	Gaq ₃	три-(8-оксихинолят) галлия	Органический люминофор	99,9621
$In(C_9H_4ON)_3$	Inq ₃	три-(8-оксихинолят) индия	Органический люминофор	99,9929
$Sc(C_9H_4ON)_3$	Scq ₃	три-(8-оксихинолят) скандия	Органический люминофор	-
β-дикетонаты³⁶				
$C_{51}H_{53}ErN_{14}O_6$ 	Er(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропандионато-(1,10-фенантролин) эрбий (III)	Органический люминофор	
$C_{51}H_{53}NdN_{14}O_6$ 	Nd(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропандионато-(1,10-фенантролин) неодим (III)	Органический люминофор	

³⁶ Автор выражает благодарность сотруднику ФИАН им. П.Н. Лебева д.х.н. И.В. Тайдакову за синтез люминофоров β-дикетонного ряда и лигандов (Phen и HNTA).

Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
$C_{51}H_{53}YbN_{14}O_6$ 	Yb(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) иттербий (III)	Органический люминофор	
$C_{54}H_{32}EuF_9N_2O_6$ 	Eu(NTA) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	Органический люминофор	
$C_{54}H_{37}EuF_{39}N_2O_6$ 	Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	Органический люминофор	
$C_{36}H_{37}EuF_{21}N_2O_6$ 	Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)	4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	Органический люминофор	
$C_{57}H_{40}EuF_9N_2O_6$ 	Eu(NTA) ₃ (Bath)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III)	Органический люминофор	
$C_{54}H_{32}GdF_9N_2O_6$ 	Gd(Pyr) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-(1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-	Органический люминофор	

Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
		(1,10-фенантролин) гадолиний (III)		
$C_{54}H_{32}YF_9N_2O_6$ 	Y(NTA) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) иттрий (III)	Органический люминофор	
Отдельные лиганды				
$C_{12}H_8N_2$ 	Phen	1,10-фенантролин	Лиганд	-
$C_{14}H_8O_2F_3$ 	HNTA	4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион	Лиганд	-

3.1. Объемные гибридные материалы, полученные по расплавной методике

Свойства люминесцентных органических компонентов налагают определенные требования к стеклянным матрицам для расплавного синтеза ГМ. Прежде всего, это относительно низкая температура плавления (1), прозрачность в видимой и ближней УФ-области (2), низкая агрессивность расплава (3). Таким требованиям отвечает стеклообразный оксид бора и ряд боратных и фтороборатных стекол. При этом расплавы стекол в системах оксидов щелочных металлов и оксида бора оказываются слишком агрессивными, расплавы в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ непрозрачны в ближней УФ-области.

Дополнительными требованиями, обеспечивающими высокую однородность, оптическое качество ОГМ и технологичность его дальнейшего применения в фотонике являются – низкая вязкость расплавов (4), обеспечивающая хорошее перемешивание, химическая стойкость (5) и механическая прочность (6) стекла.

Оксид бора не отвечает дополнительным требованиям: он имеет слишком большую вязкость (~ 1000 Па·с при 600°C и ~ 20000 Па·с при 400°C) и плохие прочностные качества.

3.1.1. Гибридные люминесцентные материалы на основе оксида бора^{37,38,39,40}

Гибридные материалы синтезировались путем проведения высокотемпературной гетерофазной реакции в стеклоуглеродных тиглях (рис.3.1).

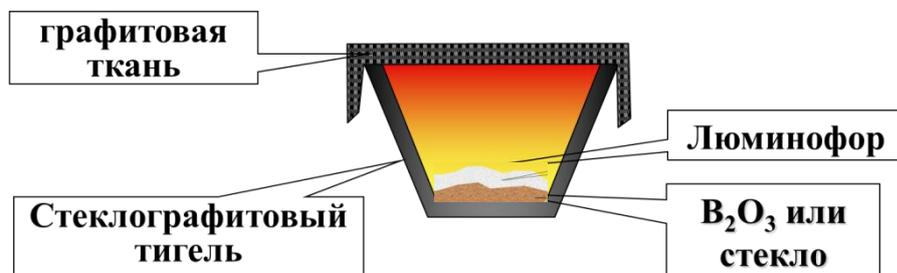


Рис. 3.1. Схема синтеза ГМ на основе оксида бора.

Кристаллический металлоорганический комплекс (навеска порошка люминофора 0.02-0.1 мас.%) смешивали с растолченным в порошок предварительно проплавленным и осушенным стеклообразным оксидом бора или стеклом и проплавляли при температурах 300 - 400°C в течение 5 - 60 минут. Образцы ГМ получали быстрым охлаждением расплава или вытягиванием толстых нитей.

Полученные образцы представляли собой прозрачные стекловидные пластины или нити и имели маленькие размеры (до 1 см), пузыри и включения по краям (рис. 3.2). Под УФ лампой образцы светились голубым светом.

³⁷ Петрова О.Б., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органических люминофоров в неорганической стеклянной матрице // Оптика и спектроскопия, 2013, том 114, № 6, с. 973–976.

³⁸ Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material. // Journal of Crystal Growth, 2014. v. 401. P. 449-452

³⁹ Avetisov R.I., Petrova O.B., Akkuzina A.A., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Cherednichenko A.G., Sagalova T.B., Makarov N.A., Avetisov I.Kh. New Hybrid Materials for Organic Light Emitting Diode Devices. // Russian Microelectronics, 2014, Vol. 43, № 8, pp. 526–530.

⁴⁰ Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetissov I.Ch. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015, P. 1269–1274

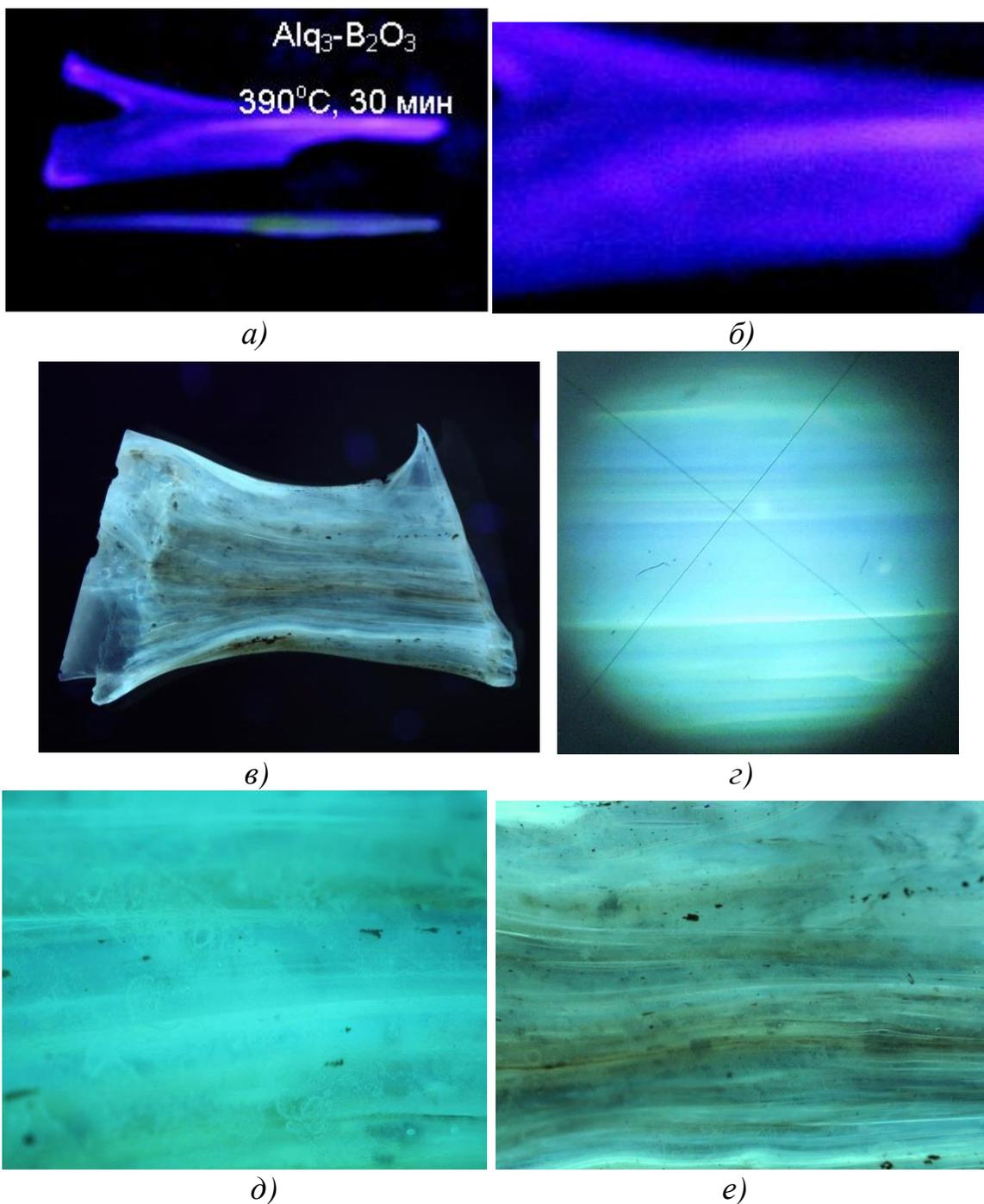
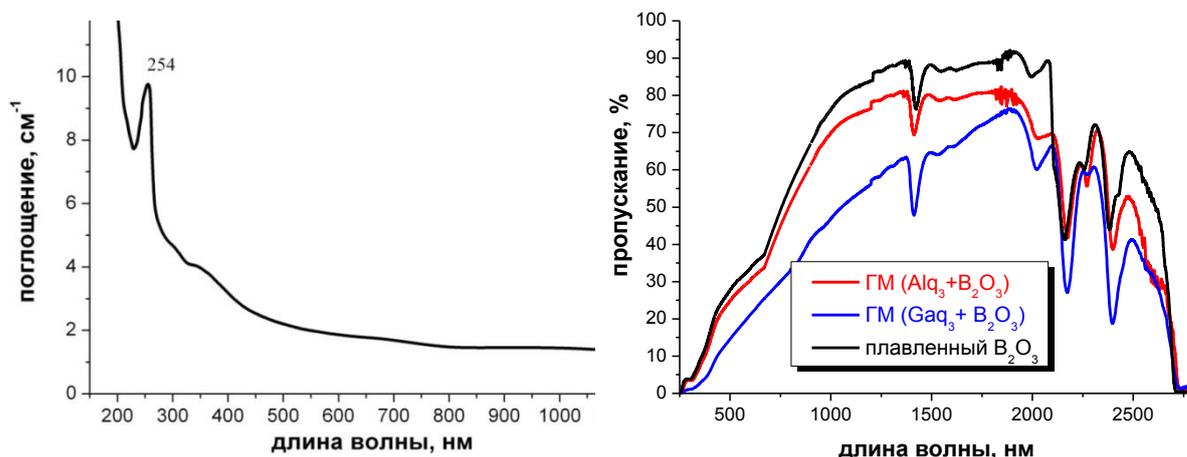


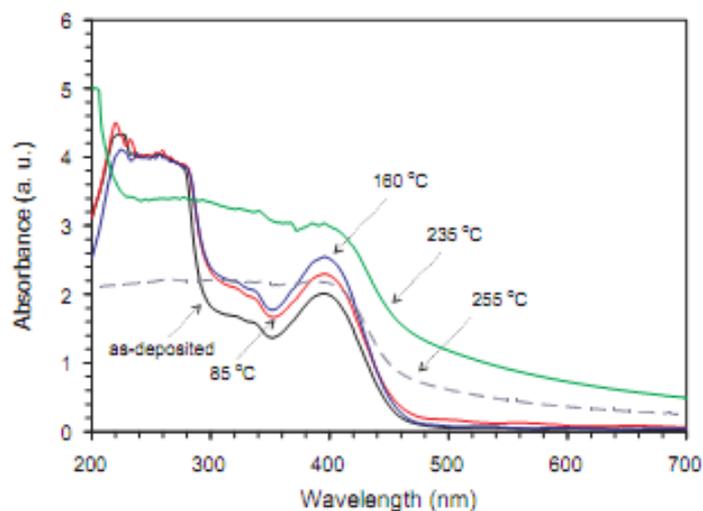
Рис. 3.2. Гибридные материалы при облучении УФ лампой:
 а) ГМ на основе Alq₃; б) увеличение x100;
 в) ГМ на основе Gaq₃; г) увеличение x100;
 д) увеличение x200 (центр пластины);
 е) увеличение x200 (край пластины).

Анализ спектров поглощения показал, что ГМ прозрачен в области 250 – 2650 нм (рис. 3.3).



а)

б)



в)

Рис. 3.3. а) Спектр поглощения ГМ на основе Alq_3 в диапазоне 200 – 1000 нм, б) Спектр пропускания гибридного материала в диапазоне 200 – 2800 нм, в) Спектр поглощения пленки Gaq_3 , выращенной на кварцевом субстрате [260]

Нужно отметить, что полоса поглощения 254 нм и очень слабая полоса в районе 390-400 нм в полученных ГМ соответствует полосам поглощения три-8-оксихинолиновых пленок.

Спектры люминесценции ГМ на основе Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3 представляют собой сложные кривые (рис.3.4), которые могут быть описаны несколькими гауссианами. При этом во всех случаях синтез ГМ приводит к смещению спектра люминесценции в коротковолновую область.

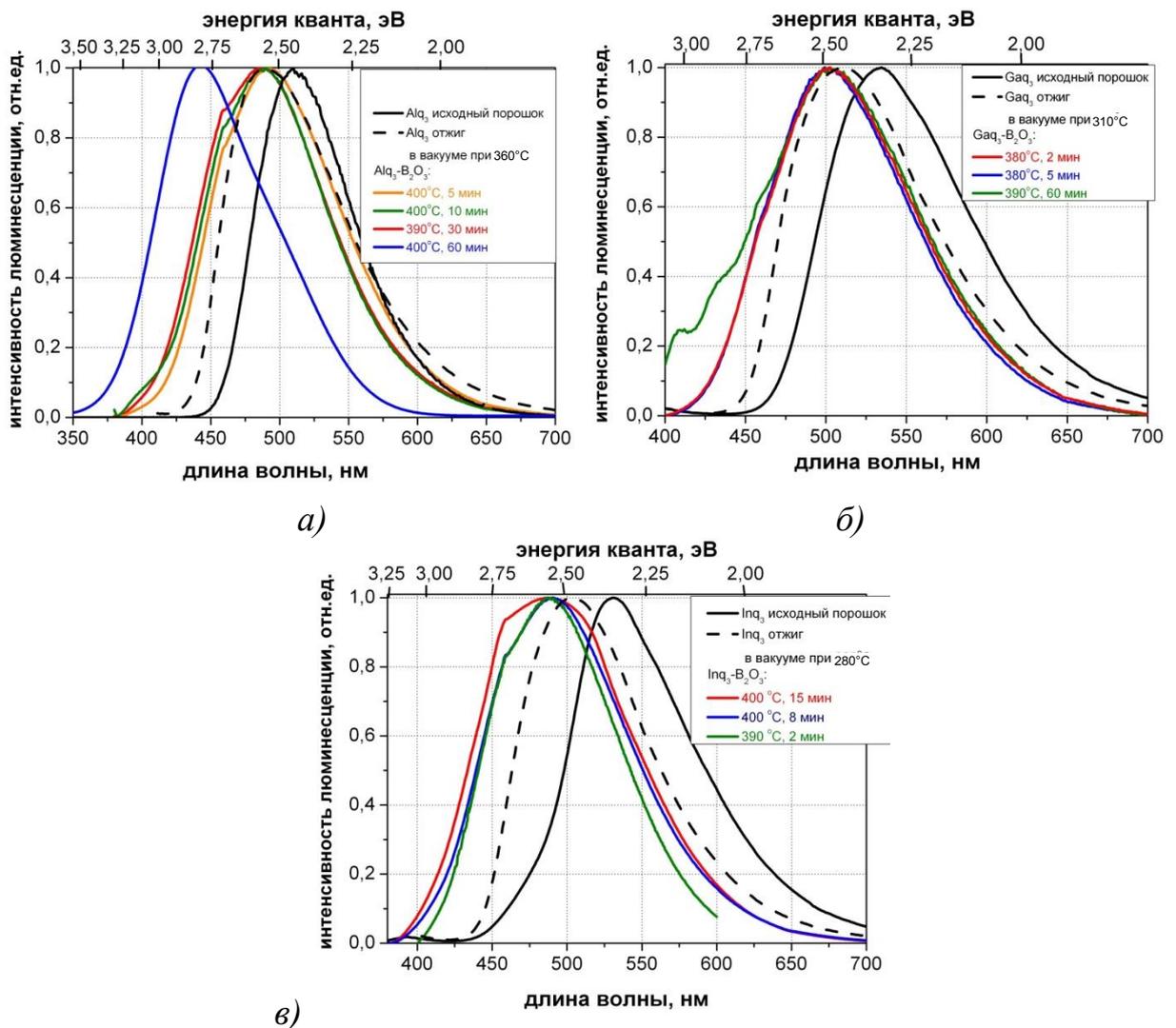


Рис. 3.4. Спектры люминесценции ГМ :
 а) на основе Alq₃, б) на основе Gaq₃, в) на основе Inq₃

Разложение энергетических спектров (в см⁻¹) показали, что они удовлетворительно описываются двумя гауссианами. При этом максимум одной из гауссиан может быть связан с люминесценцией фронтального изомера (*fac*-Alq₃ (Gaq₃, Inq₃) – полиморфные модификации α, β, ε), обладающего более коротковолновой люминесценцией, по сравнению с меридиональным изомером (*mer*-Alq₃(Gaq₃, Inq₃) – полиморфные модификации γ, δ) [261, 262, 263, 264, 265, 266, 267]. Отжиг в вакууме позволяет получить наиболее коротковолновую модификацию δ (рис. 3.5). В тоже время было определено, что длина волны максимума полосы люминесценции ГМ меньше, чем у всех известных полиморфных модификаций чистых металлокомплексов. Т.е. спектры люминесценции не могут быть объяснены с точки зрения дополнитель-

ных полиморфных модификаций. Предполагается, что в результате высокотемпературного синтеза произошли реакции с образованием новых координационных связей.

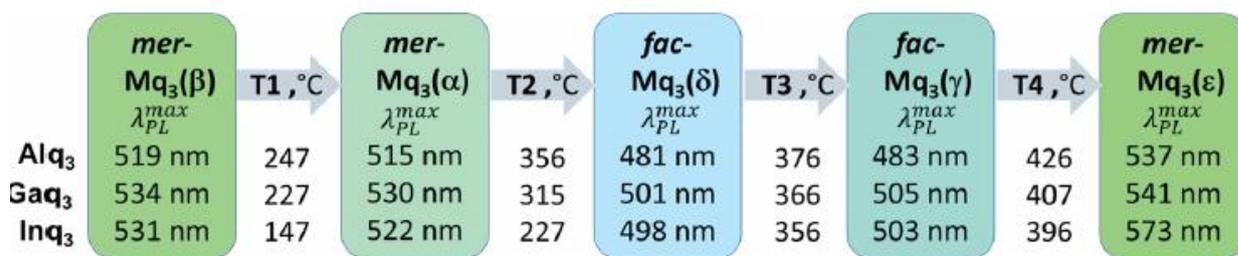


Рис. 3.5. Схема полиморфных переходов в Alq₃, Gaq₃ и Inq₃ с указанием температур и длин волн максимумов люминесценции [268]

Ширина полосы люминесценции полученных гибридных материалов значительно превышает ширину полосы люминесценции исходного кристаллического три-8-оксихинолятов, что может быть связано с наличием в гибридных материалах большего количества излучающих центров различных конформаций, а также расщепления уровней кристаллическим полем неорганической матрицы.

В табл. 3.2 приведены условия синтеза и люминесцентные характеристики ГМ.

Таблица 3.2 – Режимы синтеза и основные свойства ГМ.

№	Режим синтеза		Длина волны максимума (максимумы компонент), нм	Полуширина пика, нм	Координаты цветности (CIE 1931)
	Температура, °C	Время, мин			
ГМ на основе Alq ₃					
1	Без обработки		518 (510, 554)	82	X= 0,3007 Y= 0,5364
2	400-520	8	493 (463, 501)	110	X=0,2098 Y= 0,3490
3	400	10	490 (477, 492)	104	X= 0,1923 Y= 0,3021
4	390	30	485 (450, 487)	108	X=0,1908 Y= 0,3114
5	400	60	443 (429, 474)	99	X=0,1526 Y= 0,1455

№	Режим синтеза		Длина волны максимума (максимумы компонент), нм	Полуширина пика, нм	Координаты цветности (CIE 1931)
	Температура, °С	Время, мин			
ГМ на основе Gaq₃					
1	Без обработки		534 (562, 519)	106	X= 0,3617 Y= 0,5600
2	380	2	503 (496, 550)	108	X= 0,2359 Y= 0,4117
3	380	5	502 (488, 524)	106	X=0,2287 Y= 0,4065
4	390	60	499 (505, 428, 406)	118	X= 0,2321 Y= 0,3779
ГМ на основе Gaq₃					
1	Без обработки		531 (530, 594)	94	X= 0,3571 Y= 0,5542
2	400	8	490 (452, 490)	111	X= 0,2037 Y= 0,3257
3	400	15	490 (450, 501)	122	X=0,2034 Y= 0,3138
4	390	2	488 (450, 488)	101	X=0,1694 Y= 0,3089

Анализ координат цветности полученных гибридных люминесцентных материалов показал (рис. 3.6), что при увеличении времени синтеза происходит линейное смещение координат цветности от зеленого цвета к синему. Крайние точки характеризующие люминесцентные возможности чистых порошковых препаратов ГМ, позволяют сформировать ребро GB треугольника RGB полноцветных светоизлучающих устройств, используя в качестве активного компонента только один металлокомплекс. Такой подход может найти применение при разработке технологий новых классов дисплеев на основе органических и гибридных материалов.

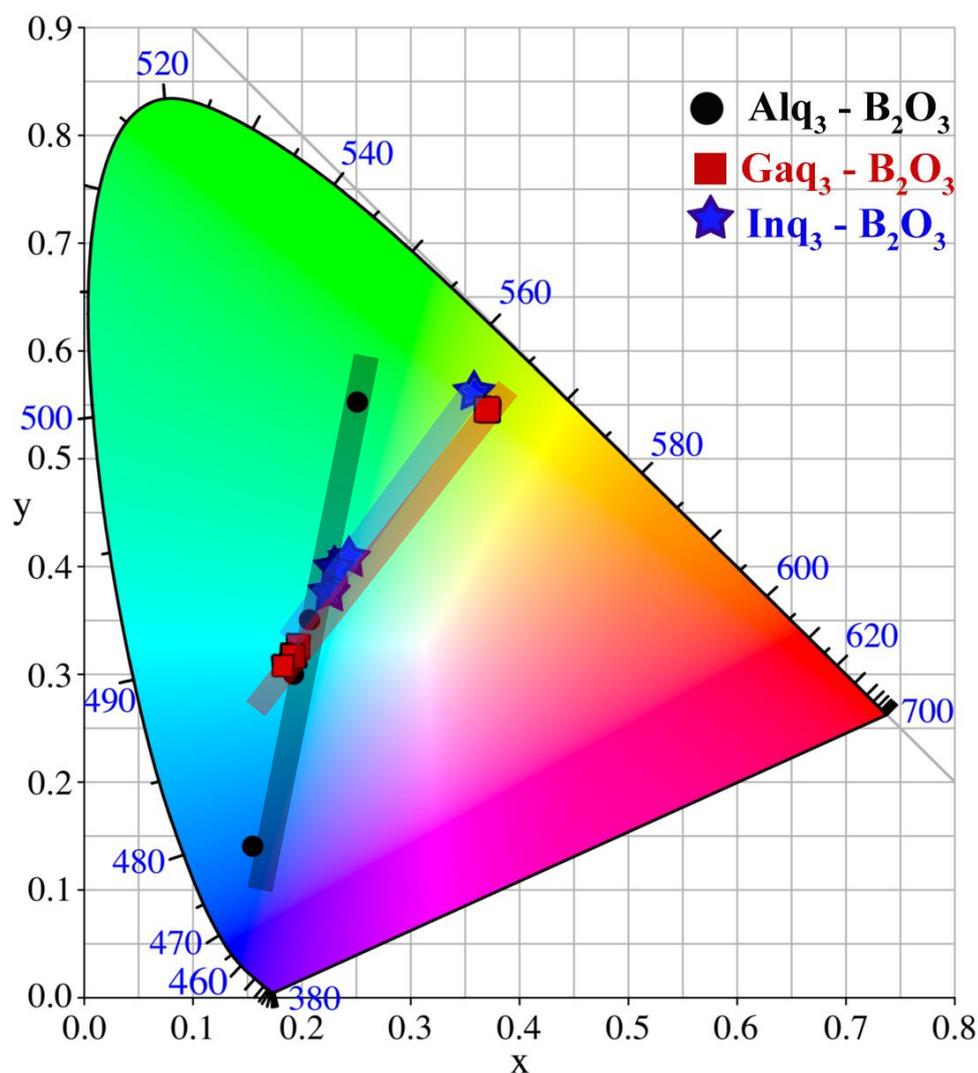


Рис. 3.6. Диаграмма цветности XYZ (CIE 1931) с отметками положения цвета свечения образцов гибридных материалов на основе Alq_3 , Inq_3 и Gaq_3

Видно, что сдвиг в синюю область для каждого из люминофоров происходит по прямой линии, уравнения этих линий:

$$\text{для } \text{Alq}_3\text{-B}_2\text{O}_3: Y = 2,4715 X - 0,1883;$$

$$\text{для } \text{Gaq}_3\text{-B}_2\text{O}_3: Y = 1,2451 X + 0,1096;$$

$$\text{для } \text{Inq}_3\text{-B}_2\text{O}_3: Y = 1,4022 X + 0,0484.$$

При этом цвет свечения исходных люминофоров отличается значительно, а цвет свечения гибридных материалов очень близок (в области бирюзового цвета). Это может быть связано с тем, что во всех случаях, независимо от центрального атома, формируется одна и та же структура ГМ.

Измеренные времена жизни люминесценции типичны для материалов OLED. На рис. 3.7 приведены кинетики затухания чистых порошковых препаратов и гибридных материалов на их основе.

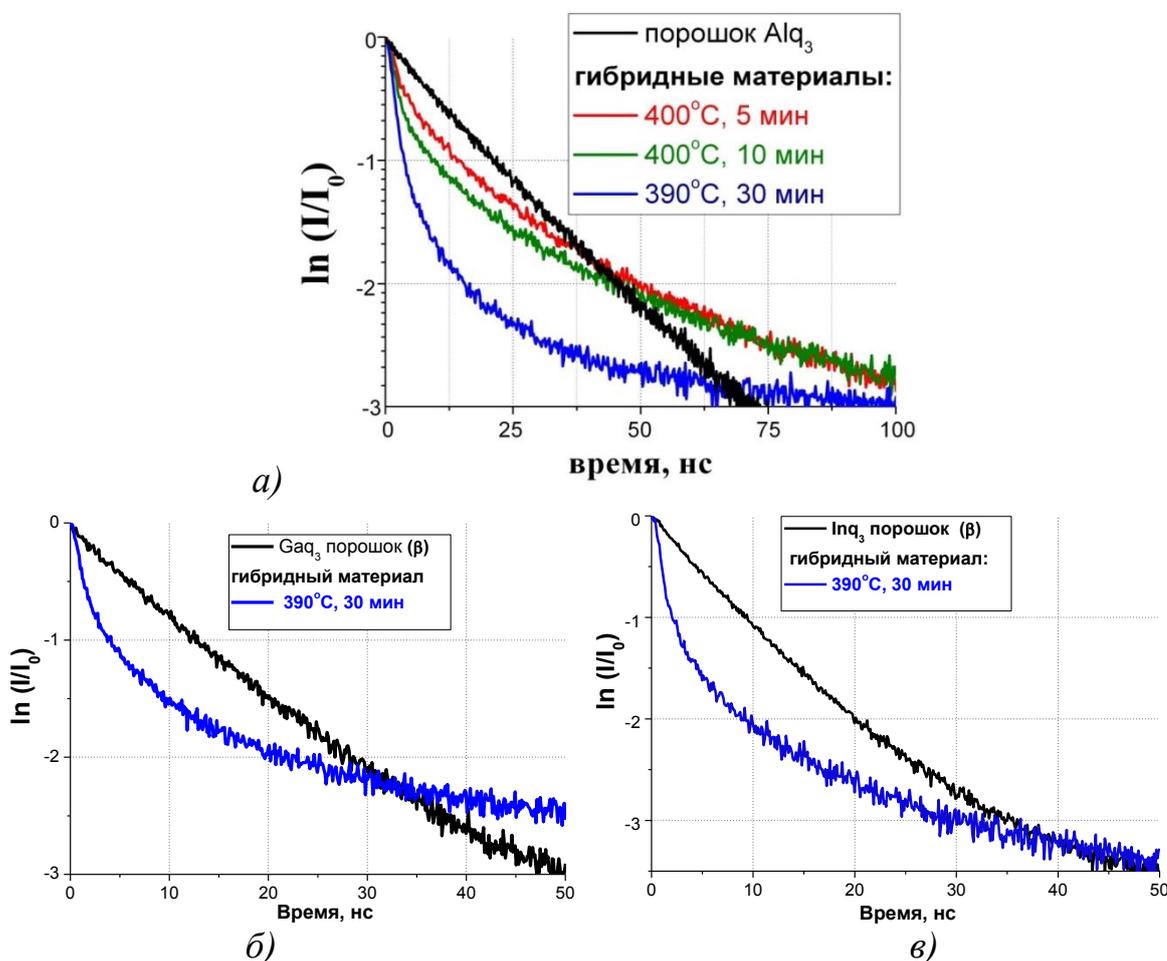


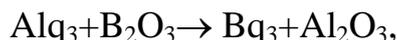
Рис. 3.7. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 490 нм ($\lambda_{exc} = 370$ нм) чистых Mq_3 и гибридных материалах на их основе ($Mq_3-B_2O_3$) для Alq_3 (а) Gaq_3 (б) Inq_3 (в)

Таблица 3.3 – Режимы синтеза и основные свойства гибридных материалов на основе Alq_3

№	Режим синтеза		Длина волны максимума (максимумы компонент), нм	Времена жизни, нс	
	Температура, °C	Время, мин		τ_1	τ_2
1	Без обработки		518 (510, 554)	13,2	26,7
2	400-520	8	493 (463, 501)	5,0	37,6
3	400	10	490 (477, 492)	3,4	38,7
4	390	30	485 (450, 487)	2,7	32,6
5	400	60	443 (429, 474)	—	—

С увеличением времени синтеза и смещением люминесценции в синюю область время жизни быстрозатухающих центров (τ_1) снижается более чем в 6 раз, в то время как для долгозатухающих центров время жизни (τ_2) меняется незначительно.

Существенный сдвиг максимума люминесценции в сторону коротких длин волн в ГМ на основе $Mq_3-B_2O_3$ ($M= Al, Ga, In$) может быть объяснен образованием Vq_3 по реакции:



Получение порошкового препарата три-(8-оксихинолята) бора [271], который до этого считался очень нестабильным, и о котором ничего не было известно, кроме квантовохимических расчетов, которые предсказывали ему высокую эффективность люминесценции [271], подтвердило наше предположение. Спектрально-люминесцентные свойства фаз $\delta-Vq_3$ и $\alpha-Vq_3$ совпали с коротковолновыми компонентами ГМ. Таким образом, протекание гетерофазной обменной реакции в расплаве подтверждено.

Таким же методом были синтезированы ГМ с эффективным высокостабильным металлоорганическим люминофором - β -дикетонным комплексом Eu ($Eu(NTA)_3(Phen)$), который является популярным люминофором красного цвета свечения благодаря высокой интенсивности и узкому спектру, все линии которого сосредоточены в красной области [268, 270] (табл. 3.4). В качестве образца для сравнения синтезировали стекло, активированное ионами Eu^{3+} в форме неорганического фторида в концентрации 1 мол.% – $79PbF_2-20B_2O_3-1EuF_3$ – по такой же методике, как и в разделе 1.4.2.

Таблица 3.4 – Условия синтеза и спектрально-люминесцентные свойства ГМ на основе $Eu(NTA)_3(Phen)$

№	Соединение	Условия синтеза		Длина волны максимума люминесценции, нм	Внешний вид
		Температура, °С	Время, мин		
1	$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	-	-	611	Желтый порошок
2	$79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	-	-	612	Бесцветное стекло
3	Проплавленный B_2O_3 + $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	350	5	611	Бесцветное стекло
4	Непроплавленный B_2O_3 + $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	300	5	611	Бесцветное стекло с тёмными включениями
5	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{+Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	450	2	480	Бесцветное стекло

Сравнение спектров ФЛ исходного $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (рис. 3.8, линия 1), неорганического стекла, активированного Eu (рис. 3.8, линия 2) и ГМ (рис. 3.8, линии 3-5) показало, что порошок $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ обладает наиболее узкими линиями люминесценции, при этом все линии соответствуют энергетическим переходам иона Eu^{3+} . Для стекла и ГМ линии существенно уширены, что связано с образованием нескольких близких по структуре центров свечения.

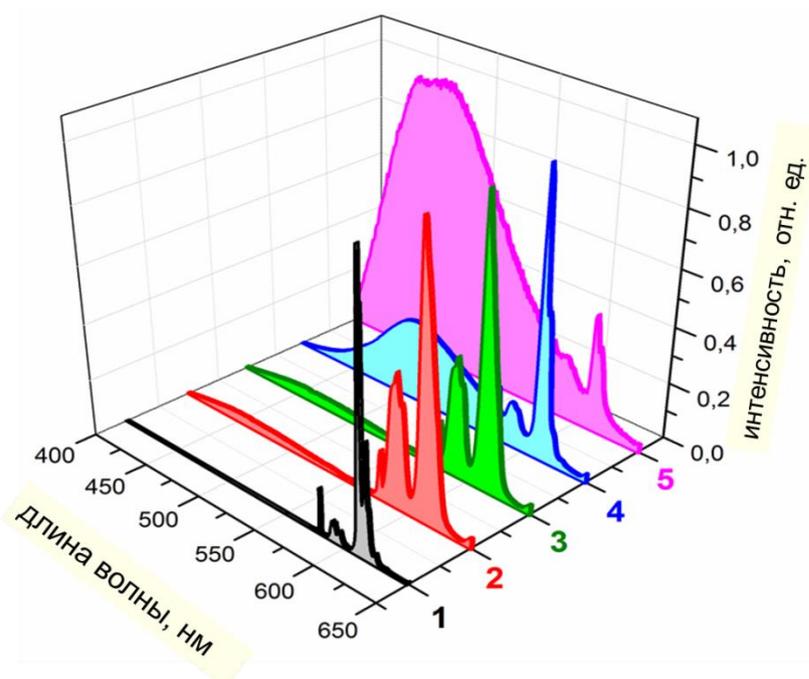


Рис. 3.8. Спектр люминесценции исходного люминофора $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (1), $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ стекла (2), и ГМ (3-5), (цифры соответствуют номерам образцов в таблице 3.3)

На спектре ГМ на основе проплавленного оксида бора (рис. 3.8, линия 3), практически отсутствует испускание в коротковолновой области, обусловленное флуоресценцией органического лиганда, и присутствуют полосы иона Eu^{3+} . При этом спектр близок к спектру неорганического стекла.

В материалах, полученных на основе непроплавленного оксида бора и, особенно, свинцового фтороборатного стекла наблюдается широкая полоса люминесценции в зеленой области спектра. Для ГМ на основе непроплавленного оксида бора ее максимум лежит в области 510 нм, и относительная интенсивность меньше интенсивности перехода Eu^{3+} . Наличие в непроплавленном оксиде бора значительного количества воды может препятствовать эффективному переносу энергии возбуждения от лигандов к иону Eu и приводить к собственной люминесценции лигандов [273]. Длина волны максимума этой полосы люминесценции хорошо согласуется с энергией триплетного уровня T1 в три(4,4,4-трифлюоро-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европия, которая составляет 19724 см^{-1} [274]. Для ГМ на основе свинцового стекла максимум «зеленой» полосы лежит в области 480 нм и значительно превосходит линии Eu^{3+} .

Можно предположить, что в ГМ на основе свинцового стекла, которое синтезировали при более высокой температуре, происходит гетерофазная обменная реакция, которая сопровождается частичным разложением органических комплексов. При этом ионы Eu^{3+} переходят в неорганическое оксофторидное окружение, что приводит к снижению интенсивности их люминесценции до 20-30 раз, а люминесценция, связанная с лигандами, оказывается более интенсивной [247, 248, 249]. Лиганды при этом могут связываться с компонентами стеклянной матрицы – свинцом или бором. Сродство лигандов к свинцу больше, чем к бору, а концентрация свинца в 2 раза больше, таким образом, более вероятной нам кажется образование комплексов со свинцом. В [275, 276, 277] описаны комплексы свинца с аналогичными лигандами, но спектрально-люминесцентные свойства указанных соединений не исследовались.

Анализ координат цветности (рис. 3.9) полученных гибридных люминесцентных материалов на основе различных неорганических матриц показал, что происходит смещение координат цветности от красного цвета к синему.

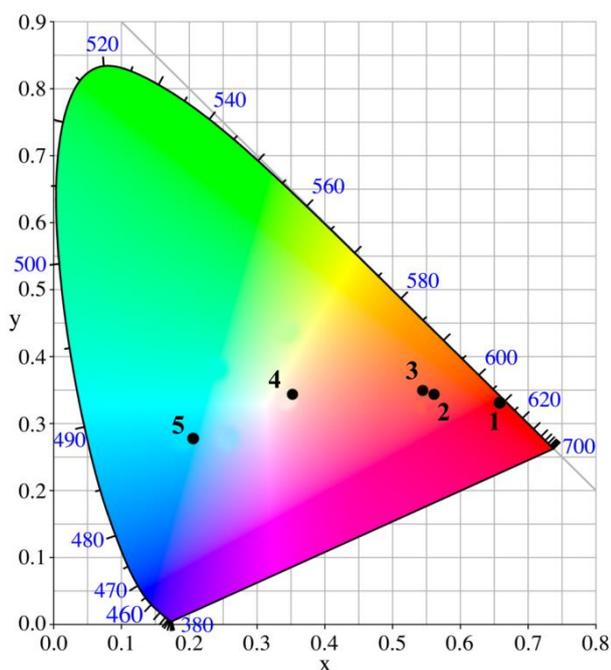


Рис. 3.9. Координаты цветности CIE люминесцентных материалов на диаграмме цветности, (цифры соответствуют номерам образцов в табл. 3.3)

Кинетика затухания люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм близка к моноэкспоненциальной с временем жизни 185 мс (рис. 3.10 врезка), что согласуется с данными [273]. Однако при возбуждении импульсным диодным лазером с $\Delta\tau = 1.5$ нс нам удалось зафиксировать для всех исследованных материалов короткую составляющую, описываемую двумя экспонентами с временами жизни около 0,3 и 2 мкс (рис. 4.3), первая из которых согласуется с данными [270] (табл. 4.2).

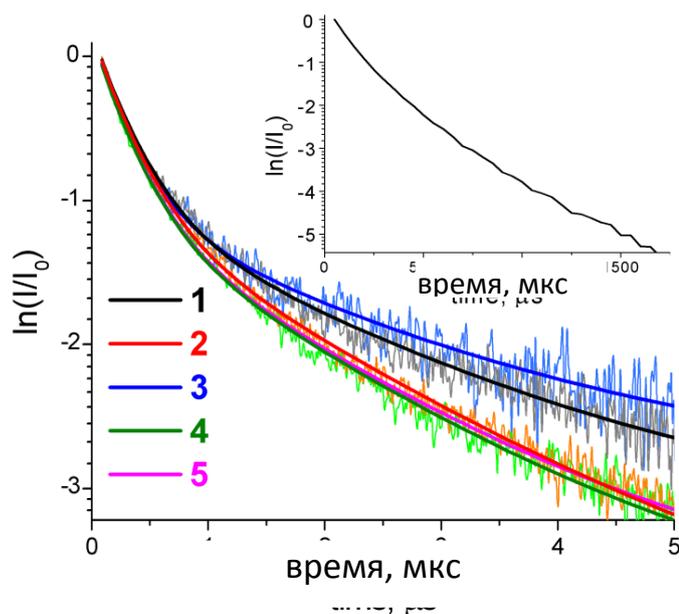


Рис. 3.10. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 611 нм: $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (1), стекло $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (2) и ГМ (3–5, цифры соответствуют номерам образцов в таб.4.1), $\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм $\Delta\tau = 1.5$ нс импульсный диодный лазер; врезка - $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм импульсная лампа.

Важную информацию о структуре центров свечения Eu^{3+} можно получить из соотношения линии 580 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ магнито-дипольный переход MD, нечувствителен к окружению) по сравнению с линией 611-612 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ электродипольный переход ED, сверхчувствительный к симметрии окружения) [164, 165].

Таблица 3.5 – Спектрально-люминесцентные свойства ГМ.

№	Соединение	Соотношение компонент Eu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ED/MD)	Координаты цветности CIE X – Y	Время жизни, мс	
				τ_1	τ_2
1	Eu(NTA) ₃ (Phen)	12,8 ± 0,05	0,6613 – 0,3385	0,324 ±0,008	2,150 ±0,071
2	79PbF ₂ -20B ₂ O ₃ - 1EuF ₃	2,1 ± 0,01	0,5498 – 0,3427	0,318 ±0,005	1,946 ±0,034
3	ГМ (Проплавленный В ₂ O ₃ +Eu(NTA) ₃ (Phen))	2,4 ± 0,02	0,3468 – 0,4310	0,305 ±0,005	1,801 ±0,033
4	ГМ (Непроплавленный В ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen))	6,3 ± 0,05	0,3483 – 0,3427	0,307 ±0,011	2,227 ±0,106
5	ГМ (80PbF ₂ - 20B ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen))	1,9 ± 0,04	0,2054 – 0,2769	0,304 ±0,005	1,792 ±0,037

Большая величина отношения ED/MD характерна для металлокомплексов люминофоров на основе европия, т.к. ион Eu^{3+} окружен в них асимметрично разными лигандами. При этом снимается запрет с ED перехода, и интенсивность линии на 611 нм становится максимальной (ED/MD=12,8). При синтезе ГМ ион Eu^{3+} переходит в матрицу стекла и меняет окружение на более симметричное, что приводит к снижению интенсивности линии 611 нм. В случае с непроплавленным оксидом бора Eu^{3+} переходит в стеклянное окружение, что видно по уширению линий ФЛ. Однако большая доля воды и OH- групп в таком материале нарушает симметрию окружения иона Eu (ED/MD=6,3) по сравнению со стеклом (ED/MD=2,1) или проплавленным оксидом (ED/MD=2,4).

3.1.2. Гибридные люминесцентные материалы на основе оксофторидных стекол^{41,42,43,44,45,46}

Анализ легкоплавких стекол показал, что наилучшими свойствами отвечающими требованиям к матрицам для синтеза ГМ по расплавной методике, обладают свинцовые оксофторидные стекла. Были выбраны три матрицы (табл. 3.6), на основе которых синтезировали ГМ. Для синтеза матричных стекол были использованы следующие реактивы: PbF_2 (ос.ч. 7-3, ТУ 6-09-2037-72), SiO_2 (ос.ч. 7-5, ТУ 6-09-4574-85 для волоконной оптики), B_2O_3 (ос.ч. 12-3, ТУ 6-09-3558-79) и ZnO (99,99, LANHIT Ltd.).

Таблица 3.6 – Свойства стеклянных матриц.

Наименование	Состав шихты, мол.%	Коротковолновый край пропускания, нм, ± 1	Энергетическая щель, E_g , эВ, $\pm 0,05$	Микротвердость, кг/мм ² , ± 10	Показатель преломления, n_D , $\pm 0,01$	Температура начала плавления, T_m °С, ± 5
M1	80 PbF_2 – 20 B_2O_3	366	3,40	223	2,04	510
M2	62 PbF_2 –	337	3,63	94	2,26	448

⁴¹ Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on europium organic complex and borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol.429. P. 213-218

⁴² Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I., Petrova O. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass ceramic matrix // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 2016. Vol.60. № 3. P. 152-156

⁴³ Anurova M.O., Ermolaeva C.V., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphour complexes and oxyfluoride glass // Proceedings IEEE 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg, Russia 27 June-1 July 2016, R6-p06.

⁴⁴ Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // Optical Materials. 2017. Vol. 69. P. 141-147

⁴⁵ Petrova O., Avetisov R., Akkuzina A., Anurova M., Mozhevitina E., Khomyakov A., Taydakov I., Avetissov I. Luminescent stability of hybrids based on different borate glass matrix's and organic metal complexes // IOP Conference Series. 2017. Vol. 225. P. 012083.

⁴⁶ Runina K.I., Shmelyova V.A., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Taidakov I.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Effect of inorganic matrix composition on luminescent properties of hybrid materials // IEEE Xplore Proceedings 2018 International Conference Laser Optics (ICLO), St. Petersburg. Russia. 4-8 June 2018. P. 402-402

Наименование	Состав шихты, мол.%	Коротковолновый край пропускания, нм, ± 1	Энергетическая щель, E_g , эВ, $\pm 0,05$	Микротвердость, кг/мм ² , ± 10	Показатель преломления, n_D , $\pm 0,01$	Температура начала плавления, T_m °С, ± 5
	26 B_2O_3 – 12 SiO_2					
МЗ	55 PbF_2 – 30 B_2O_3 – 5 ZnO – 10 SiO_2	391	3,14	132	2,16	468

Стекла были синтезированы при 900–950 °С в течение 0,25–0,5 ч в закрытых корундовых тиглях. Расплав выливали в стальную форму, нагретую до 200°С. Синтез ГМ также проводился в корундовых тиглях. Предварительно синтезированное стекло (5 г) расплавляли при 700 °С, затем охлаждали до 550 °С и добавляли порошкообразные органические компоненты (0,10 мас.%) в расплав. Затем смесь перемешивали в течение 5-30 секунд. Образцы были получены путем быстрого литья в стальную форму (рис. 3.11). ГМ выглядели как прозрачные пластинки, бесцветные или с желтоватым оттенком. Высокая однородность распределения люминофоров в матрице, определенная СЭМ-съёмкой образцов с энергодисперсионным анализом и картированием по нескольким элементам (O, Al, Pb и Eu), показала предпочтительность такой методики синтеза ГМ.

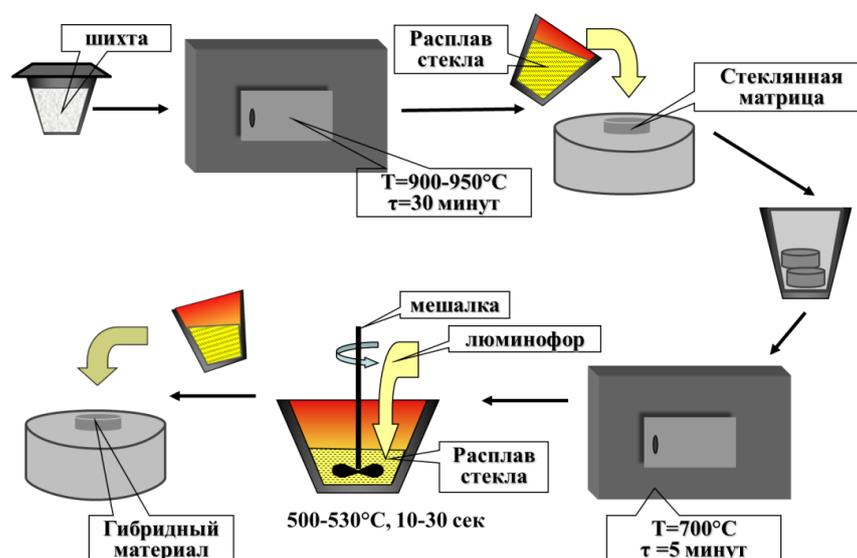


Рис. 3.11. Схема синтеза ГМ по расплавной методике.

По данной методике были синтезированы ГМ в широком ряду 8-оксихинолиновых и β -дикетонных металлокомплексов, а также отдельных органических лигандов.

Показано, что изменение лигандного окружения центрального иона может влиять на результаты синтеза ГМ. Так при использовании разных Eu-комплексов были получены разные спектры ФЛ (рис. 3.12). Для ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров с пиразольной группой (линия 1 - $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и линия 2 - $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$) появляется широкая полоса в коротковолновой области, но она менее интенсивная, чем линии Eu^{3+} , а для люминофоров с нафтильной группой интенсивность «зеленой» полосы значительно превосходит линии Eu^{3+} (табл. 3.6). Мы связываем это с большей термоустойчивостью фтор-замещенных пиразольных комплексов.

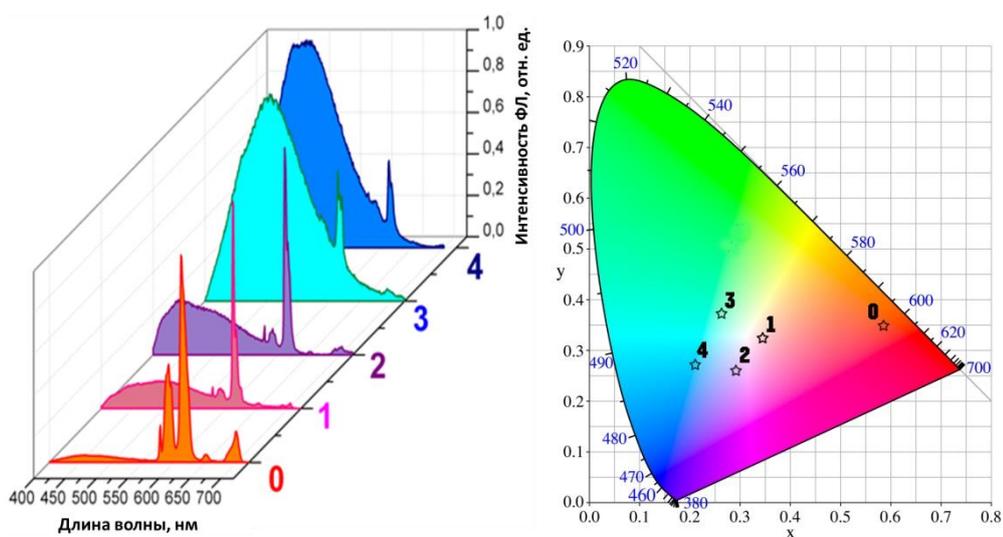


Рис. 3.12. ГМ на основе матрицы М1 ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$) и различных Eu-комплексов: Спектры ФЛ (слева). Координаты цветности СIE (справа). Цифры соответствуют номерам образцов в табл.3.7.

Таблица 3.7 – Характеристики люминесцентных материалов

№	Соединение	Соотношение компонент Eu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ED/MD)	Ширина линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ на полу- высоте, нм	Длина волны максиму ма люминес- ценции, нм	Координа- ты цветности CIE X – Y
0	79PbF ₂ -20B ₂ O ₃ - 1EuF ₃	2,1 ± 0,01	11,5	612	0,5498 – 0,3427
1	ГМ (M1 + Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen))	10,2 ± 0,05	3,6	611	0,3476 – 0,3272
	Люминофор Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	20,1 ± 0,05	9,1	611	0,6598 – 0,3297
2	ГМ (M1 + Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen))	8,3 ± 0,02	7,0	611	0,2938 – 0,2630
	Люминофор Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)	15,2 ± 0,05	9,5	611	0,6603 – 0,3375
3	ГМ (M1 + Eu(NTA) ₃ (Bath))	1,5 ± 0,03	11,1	504	0,2592 – 0,3749
	Люминофор Eu(NTA) ₃ (Bath)	24,0 ± 0,05	3,7	611	0,6623 – 0,3187
4	ГМ (M1 + Eu(NTA) ₃ (Phen))	1,9 ± 0,05	9,1	480	0,2054 – 0,2769
	Люминофор Eu(NTA) ₃ (Phen))	12,8 ± 0,04	1,6	611	0,6613 – 0,3385

Все исследованные люминофоры характеризуются низкой симметрией окружения Eu³⁺ и высоким значением отношения ED/MD > 12. Для ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров с пиразольной группой сохраняется большое значение отношения ED/MD (8-10), тогда как для ГМ на основе люминофоров с нафтильной группой это соотношение такое же, как и для неорганического стекла, активированного Eu (около 2). Ширина линии на 611 нм в этих ГМ соответствует ширине этой линии в неорганическом стекле (9-11 нм). Т.е. металлокомплексы Eu с фтор-замещенными и пиразольными лигандами не успевают полностью разложиться за время синтеза. В результате ион Eu³⁺ в таких ГМ частично сохраняет лигандное окружение, которое, однако, становится всё-таки более симметричным. Например, металлокомплекс теряет фенантролиновый лиганд, и в окружении Eu остаются одинаковые лиганды.

Анализ кинетики затухания ФЛ ГМ не показал разницы при возбуждении люминесценции импульсным диодным лазером с $\Delta\tau = 1.5$ нс: для всех ГМ зафиксирована короткая составляющая, описываемая двумя экспонентами с временами жизни около 0,3 и 2 мкс (так же как на рис. 3.10). Долгоживущая компонента времени жизни были измерена для разных линий Eu^{3+} (рис. 4.6 линии $\lambda^{\text{ФЛ}} = 612$ нм пререход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, и $\lambda^{\text{ФЛ}} = 592$ нм переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и широкой полосы $\lambda^{\text{ФЛ}} = 528$ нм). Кинетики были описаны одной экспонентой при этом времена жизни двух линий Eu^{3+} были близки между собой, но отличались от времени жизни широкой полосы более, чем в два раза: при $\lambda^{\text{ФЛ}} = 612$ нм $\tau = 320$ мс при $\lambda^{\text{ФЛ}} = 528$ нм $\tau = 134$ мс.

Перспективными β -дикетоновыми комплексами с металл-центрированной люминесценцией являются комплексы Nd, Er и Yb, линии люминесценции которых сосредоточены в ИК-области. Однако, полученные на их основе ГМ люминесцируют дополнительно и в видимом диапазоне (рис.3.13).

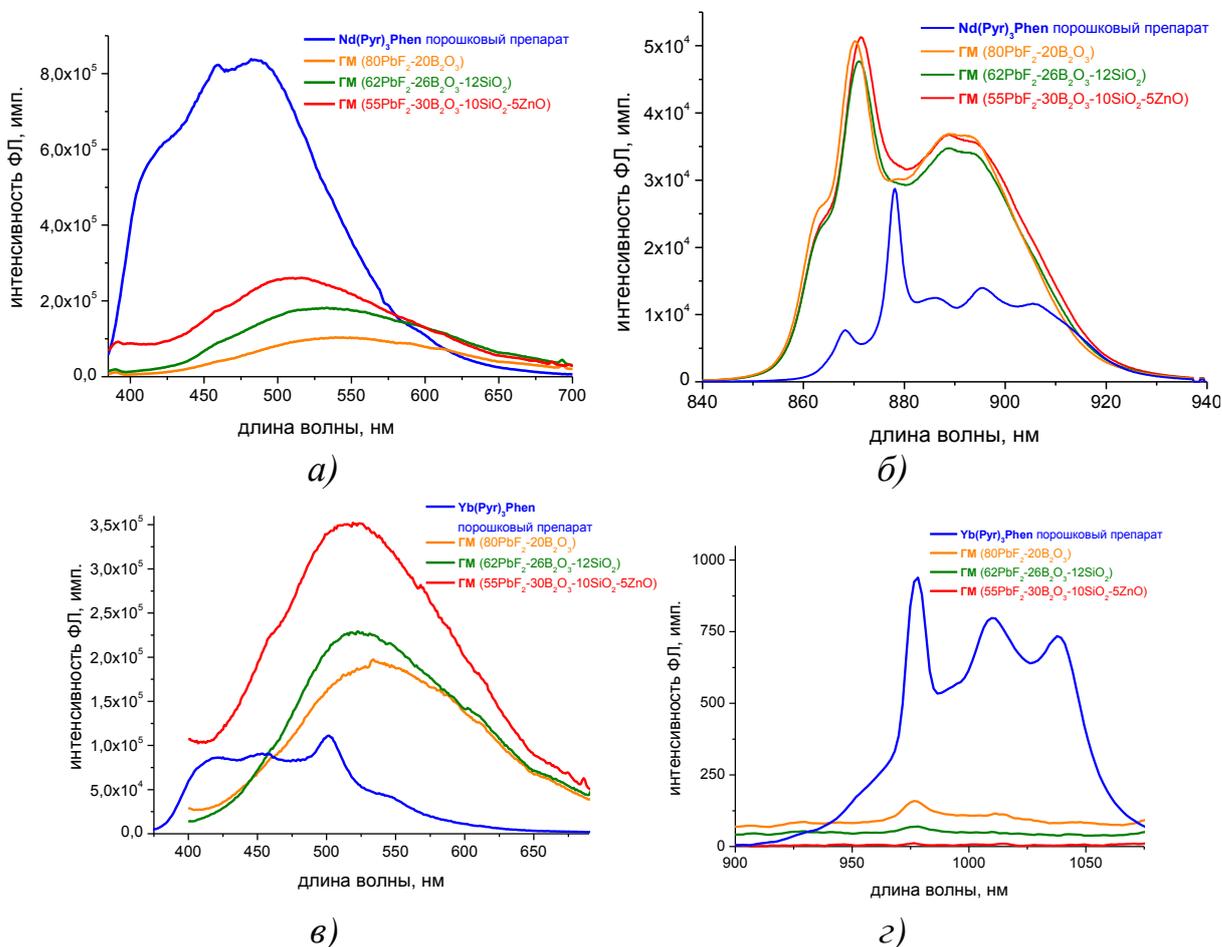


Рис. 3.13. Спектры ФЛ ГМ
Верхний ряд - на основе Nd-комплекса:
а) возбуждение 377 нм, б) возбуждение 785
Нижний ряд - на основе Yb-комплекса:
в) - г) возбуждение 377 нм

В исходном люминофоре (рис. 3.13 синяя линия а, в) наблюдается люминесценция лигандов, а в ГМ – комплексов с матрицей стекла (рис. 3.13 красная, зеленая и оранжевая линии). Линии с максимумами люминесценции 520-540 нм не могут относиться к собственной люминесценции лигандов. При этом при уменьшении содержания свинца в матрице, максимум ФЛ ГМ смещается в коротковолновую область, т.е. возможно формирование комплексных соединений с кремнием и цинком.

При возбуждении непосредственно резонансно в линии поглощения иона Nd^{3+} (рис. 3.13 б) наблюдаются спектры, типичные для материалов, активированных Nd. В ГМ спектры типичные для стекол, активированных Nd (см., например, рис.1.82). Т.е. Nd находится в полностью стеклянном неорганическом окружении.

В люминофоре наблюдалось другое соотношение и длины волн шариковых компонент (локальные максимумы на спектре ФЛ люминофора и ГМ не совпадают), что говорит о другом окружении. При этом спектры ГМ интенсивнее, при том, что концентрация Nd в ГМ намного ниже, чем в порошковом препарате люминофора.

Спектры ГМ на основе Yb-комплекса в области 400-600 нм (рис. 3.13 нижний ряд) очень похожи на спектры ГМ на основе Nd-комплекса: наблюдается такая же широкая полоса ФЛ; смещение происходит одинаково, также характерно, что наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается у ГМ с матрицей $55 PbF_2-30 B_2O_3-5 ZnO - 10 SiO_2$.

На переходе ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} (рис. 3.13 з) хорошо видно, что при синтезе ГМ, Yb переходит в стекло, и возбуждение 377 практически не доходит до Yb^{3+} , а в порошковом люминофоре доходит очень эффективно.

Кинетики затухания ФЛ порошковых препаратов и ГМ практически одинаковые (описываются двумя экспонентами с $\tau_1=60-75$ нс, $\tau_2=520-580$ нс). Таким образом, можно утверждать, что люминесценция в ГМ связана с органической частью. В результате синтеза получают, действительно, гибридные материалы, свойства которых зависят как от органической, так и неорганической части (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Спектральные данные ГМ на основе β -дикетонатов РЗЭ.

Состав	λ_{\max} , нм ± 1	FWHM, нм ± 2	Координаты цветности CIE, X – Y	Времена жизни люминесценции, нс
Nd(Pyр) ₃ (Phen) порошковый препарат	454, 477	141	0,1867 – 0,2568	$\tau_1=62,3 \pm 1,1$ $\tau_2=521,4 \pm 5,1$
ГМ (Nd(Pyр) ₃ (Phen) +M1	534	156	0,3576 – 0,4454	$\tau_1=65,6 \pm 1,2$ $\tau_2=537,4 \pm 5,7$
ГМ (Nd(Pyр) ₃ (Phen) +M2	528	159	0,3410 – 0,4384	$\tau_1=71,8 \pm 1,3$ $\tau_2=559,4 \pm 5,9$
ГМ (Nd(Pyр) ₃ (Phen) +M3	511	144	0,2867 – 0,3890	$\tau_1=70,9 \pm 1,2$ $\tau_2=544,4 \pm 5,8$
Yb(Pyр) ₃ (Phen) порошковый препарат	419, 502	128	0,1840 – 0,2444	$\tau_1=71,8 \pm 1,3$ $\tau_2=559,4 \pm 5,9$
ГМ (Yb(Pyр) ₃ (Phen) +M1	534	139	0,3424 – 0,4386	$\tau_1=73,8 \pm 1,2$ $\tau_2=579,8 \pm 6,2$
ГМ (Yb(Pyр) ₃ (Phen) +M2	523	144	0,3344 – 0,4458	$\tau_1=64,9 \pm 1,2$ $\tau_2=554,8 \pm 5,7$
ГМ (Yb(Pyр) ₃ (Phen) +M3	519	141	0,2880 – 0,3907	$\tau_1=74,2 \pm 1,3$ $\tau_2=575,8 \pm 6,0$

Координаты цветности для ГМ лежат вблизи белого цвета, смещены от белого вверх к зеленой и желто-зеленой области (рис.3.14).

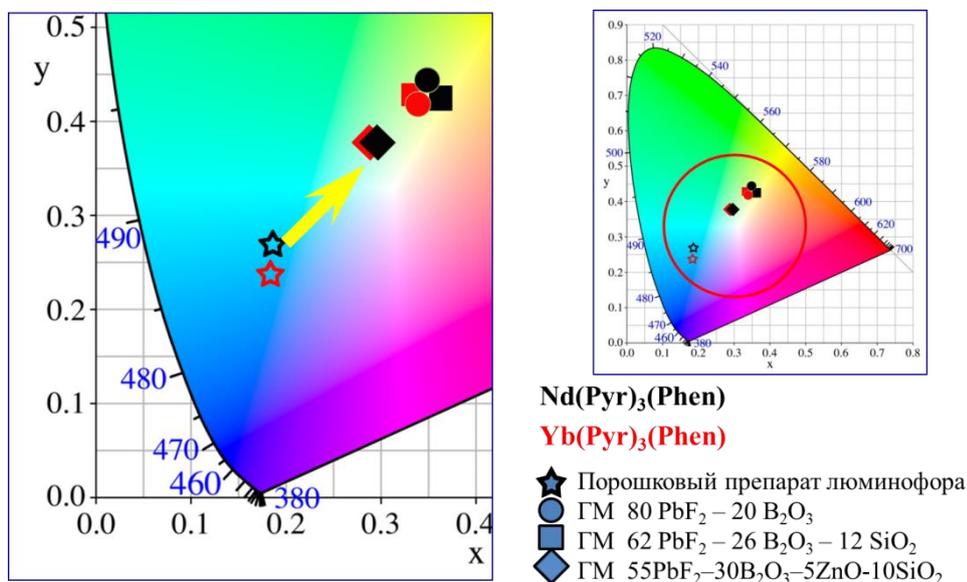


Рис. 3.14. Координаты цветности СТЕ порошковых препаратов β -дикетонатов Nd и Yb и ГМ на их основе.

Был синтезирован ряд ГМ, в которых в качестве органической части использовали люминофоры с редкоземельными элементами, которые не имеют своих переходов в видимой области – это гадолиниевый и иттриевый комплексы и отдельные лиганды с нафтильной и фенантролиновой группой (1,10-фенантролин (Phen) и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион (NTA)), а в качестве неорганической матрицы стекло М1. Введение в стекло как отдельных органических лигандов, так и лиганд-центрированных люминофоров, привело к получению люминесцирующих ГМ (рис. 3.15), при этом наблюдалась широкая полоса ФЛ, охватывающая область 420-570 нм. Наиболее близким к коротковолновой части спектра люминесценции ГМ на основе Eu(III)-комплексов является спектр ГМ с NTA-группой. Механизм высвечивания в ГМ может быть связан с образованием в матрице стекла комплексов между лигандами и элементами стекла.

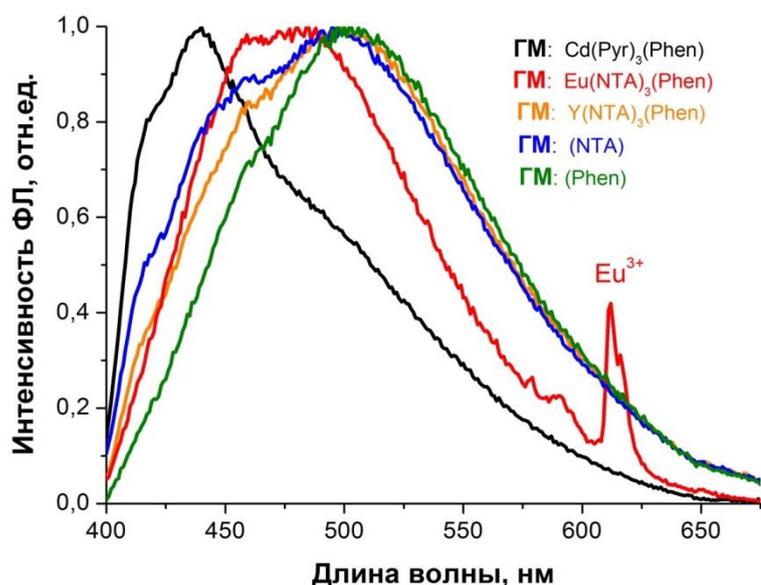
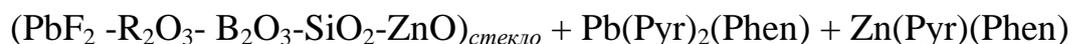
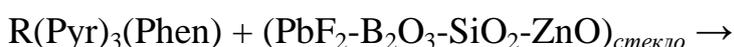
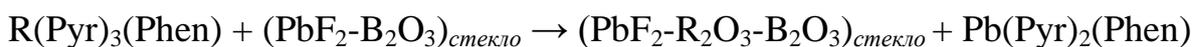


Рис. 3.15. Спектры ФЛ ГМ с лигандами Phен и NTA и с Y- и Gd-комплексами.

Таким образом, при использовании любых β -дикетонных комплексов РЗЭ (Nd, Y, Yb, Gd, Eu), а также лигандов были получены ГМ с широкой полосой люминесценции 400-700 нм и координатами цветности, близкими к белому цвету.

Характерно, что координаты цветности для ГМ на основе Zn-содержащей матрицы заметно смещены относительно координат для ГМ на основе двух других (не содержащих Zn) матриц. Можно предположить, что при синтезе ГМ протекают обменные реакции:



с образованием различных комплексов свинца и цинка. РЗИ в комплексах имеют координацию 8 (и окружены 4-мя лигандами). Свинец может иметь различную координацию (например, для подобных лигандов, 6 [276]), для цинка с подобными лигандами характерно к.ч.=4 [278], все эти образующиеся комплексы в совокупности дают широкую полосу люминесценции.

При использовании металлоорганических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Таблицы Менделеева, получены ГМ

со спектрами люминесценции, представляющей собой также широкую полосу в диапазоне 400-700 нм (рис. 3.16).

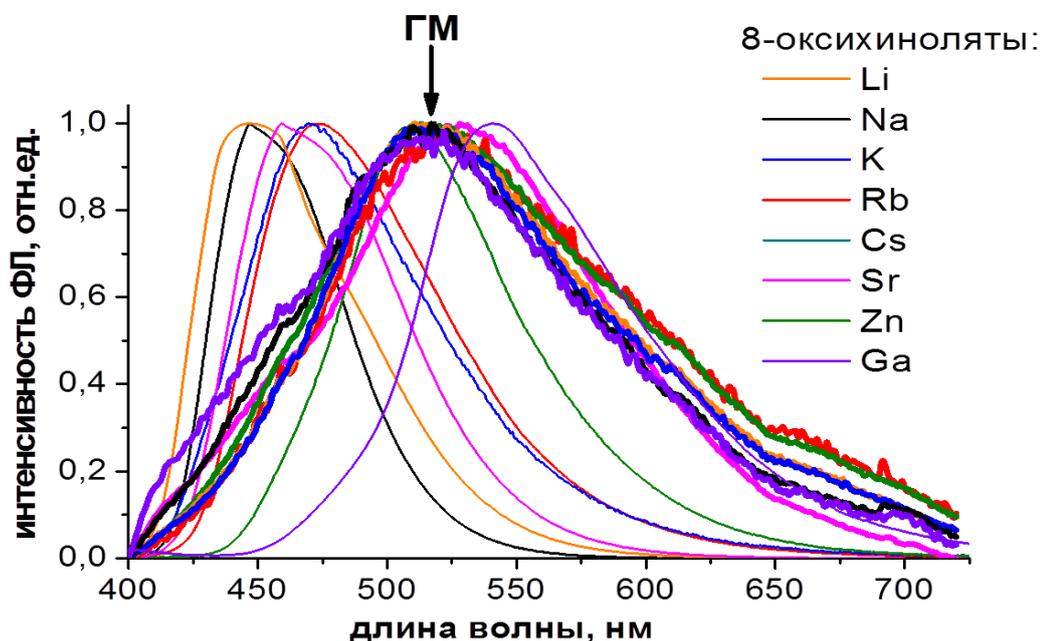


Рис. 3.16. Спектры ФЛ ГМ на основе 8-оксхинолятов металлов I, II и III группы.

Характерно, что спектр ГМ практически не зависит от спектра исходного 8-оксхинолята, что говорит о формировании в ГМ одинаковой структуры оптических центров независимо от центрального атома исходного комплекса (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Спектрально-люминесцентные свойства ГМ на основе 8-оксхинолятов металлов

№	Состав	Длина волны, λ_{\max} , нм	Ширина на полувысоте, нм	Интенсивность в максимуме, имп.	Координаты цветности (CIE) X-Y	
					исходный Mq_x	ГМ
1	Liq+M1	514	128	88323	0,1484 – 0,0569	0,3102 – 0,4478
2	Naq+M1	517	135	67617	0,1770 – 0,2842	0,2895 – 0,4191
3	Kq+M1	517	129	61264	0,1660 – 0,2426	0,3081 – 0,4471

№	Состав	Длина волны, λ_{\max} , нм	Ширина на полувысоте, нм	Интенсивность в максимуме, имп.	Координаты цветности (CIE) X-Y	
					исходный Mq_x	ГМ
4	Rbq+ M1	523	143	27565	0,1767 – 0,2538	0,3272 – 0,4395
5	Mgq ₂ + M1	471	210	77842	0,3320 – 0,5211	0,292 – 0,330
6	Srq ₂ + M1	528	126	815130	0,1413 – 0,0851	0,3035 – 0,4358
7	Znq ₂ + M1	493	147	39568	0,2449 – 0,4707	0,3167 – 0,4371
8	Scq ₃ + M1	505	148	139142	-	0,274 – 0,377
9	Alq ₃ + M1	512	103	119338	0,3007 – 0,5364	0,2708 – 0,4997
10	Gaq ₃ + M1	519	138	17073	0,3617 – 0,5600	0,2829 – 0,4020
11	Inq ₃ + M1	511	146	31367	0,3571 – 0,5542	0,2563 – 0,3651

Для материалов наблюдается смешение координат цветности из зеленой, голубой и синей области к центру треугольника (рис.3.17).

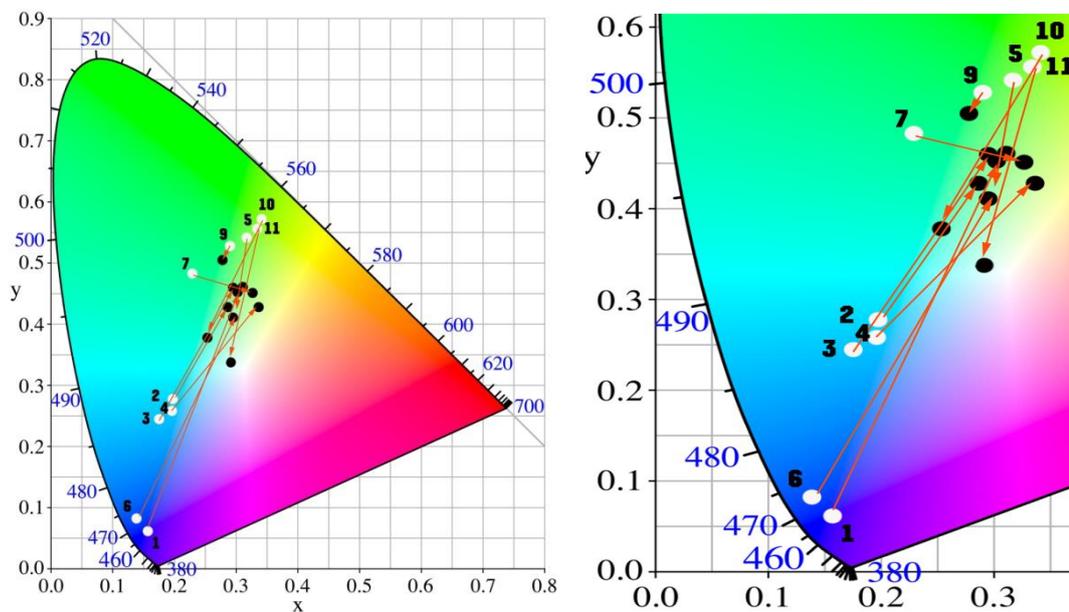


Рис. 3.17. Координаты цветности CIE ГМ (цифры соответствуют табл. 3.9). Белые кружки - исходный люминофор, черные кружки – ГМ, стрелками показано изменение координат цветности

Таким образом, ГМ могут быть перспективны для создания материалов с белым цветом свечения.

Кинетика затухания люминесценции всех ГМ хорошо описывается двумя экспонентами, характерные времена жизни τ_1 и τ_2 составляют порядка десятков и сотен нс, соответственно (табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Время жизни люминесценции ГМ

Состав	Время жизни, нс	
	τ_1	τ_2
$\text{Liq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	27 ± 12	192 ± 63
$\text{Rbq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	89 ± 29	708 ± 35
$\text{Scq}_3+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	35 ± 6	416 ± 52

Спектры возбуждения люминесценции (рис. 3.17) ГМ были сняты для подтверждения механизма высвечивания с участием 8-оксихинолиновых лигандов.

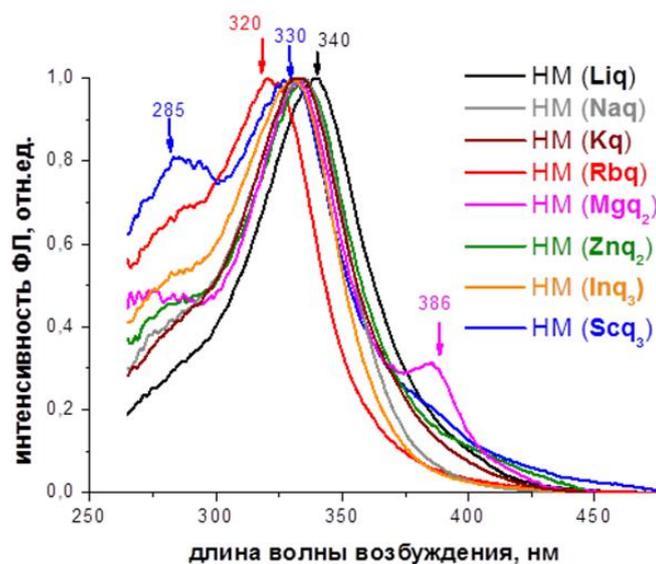


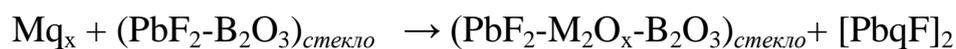
Рис. 3.18. Спектры возбуждения люминесценции ГМ

Общий вид спектров схож со спектрами возбуждения люминесценции в комплексах Alq_3 [255], только смещен в длинноволновую область на 20-25 нм. Для 8-оксихинолятов металлов I-III групп как спектры поглощения, так и излучения в основном связаны с $\pi-\pi^*$ -переходами в хромофорных заместителях органического лиганда. Ионы металлов практически не влияют на эти

переходы. Спектры возбуждения ФЛ для всех ГМ продемонстрировали основную полосу около 330 нм, которая отвечала за вышеупомянутые переходы в q-анионе. Таким образом, спектры возбуждения люминесценции подтверждают наше предположение о механизме свечения ГМ – образование новых комплексов между лигандами и ионами матрицы.

Известно, что с 8-оксихинолином свинец может образовывать устойчивый до высоких температур (выше 413°C) димерный комплекс с иодом $[\text{PbqI}]_2$, который обладает интенсивной фото- и электролюминесценцией с широкой полосой 400-700 нм и максимумом 540 нм и может применяться в технологии ОСИД [279].

Можно предположить, что в оксофторидных стекломатрицах происходит реакция образования аналогичного комплекса:



3.2. Порошковые гибридные материалы, полученные по растворной методике^{47,48}

Как было показана в предыдущем разделе ГМ на основе β -дикетонных и 8-оксихинолиновых металлоорганических комплексов, полученные реакцией высокотемпературного синтеза в расплаве стекла, имеют широкий гладкий спектр, охватывающий практически весь видимый диапазон с координатами цветности, близкими к белому цвету. Однако, высокие температуры, при которых происходит синтез, могут приводить к частичной деструкции органического компонента, поэтому изучения центров люминесценции в ГМ была разработана методика низкотемпературного растворного синтеза с использованием матрицы PbF_2 .

Синтез соосаждением осуществляли по такой же методике, описанной в [168, 169, 170, 171], как и синтез фторидов (PbF_2 и твердых растворов на его основе) в низкотемпературной области в разделе 1.4.2. Были приготовлены раствор нитрата свинца в бидистиллированной воде ($C = 0,08 \text{ M}$) и раствор 0,10 мас.% органических компонентов в этаноле ($C = 0,001\text{-}0,003 \text{ M}$). Затем растворы смешали и по каплям добавляли полученную смесь в раствор плавиковой кислоты при постоянном перемешивании магнитной мешалкой⁴⁹. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой для достижения отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы и сушили на воздухе при температуре 40-50 ° C. В результате получили белый порошок, которые исследовали как непосредственно после синтеза и сушки, так и после термической обработки при 200°C в течение 2 часов.

⁴⁷ Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A. V., Avetisov R.I., Avetisov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF_2 powder and PbF_2 -containing glass matrix // *Optical Materials*. 2019. Vol. 88. P. 378–384.

⁴⁸ Петрова О.Б., Рунина К.И., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Маякова М.Н., Тайдаков И.В. Люминесцентные характеристики органо-неорганических гибридных материалов на основе нанопорошковых и стеклянных PbF_2 -содержащих матриц // *Материалы XXIV Международной конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред"*. Изд. Кубанского госуниверситета Краснодар, 2018. С. 319–323.

⁴⁹ Автор благодарит сотрудника НЦЛМТ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН М.Н. Маякову за помощь в осуществлении растворных синтезов.

Таким образом, в работе было проведено сравнение 16 образцов ГМ (табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Наименование образцов ГМ.

№	Наименование	Состав	Методика получения и обработка
1	ГМ (M1+Liq)	Стеклянная матрица M1 + Liq	Расплавная технология
2	ГМ (M2+Liq)	Стеклянная матрица M2 + Liq	Расплавная технология
3	ГМ (M3+Liq)	Стеклянная матрица M3 + Liq	Расплавная технология
4	ГМ (PbF ₂ + Liq)	PbF ₂ + Liq	Соосаждение
5	ГМ (PbF ₂ + Liq), Т.О.	PbF ₂ + Liq	Соосаждение и термическая обработка
6	ГМ (M1+GaF ₃)	Стеклянная матрица M1 + GaF ₃	Расплавная технология
7	ГМ (M2+GaF ₃)	Стеклянная матрица M2 + GaF ₃	Расплавная технология
8	ГМ (PbF ₂ + GaF ₃)	PbF ₂ + GaF ₃	Соосаждение
9	ГМ (PbF ₂ + GaF ₃), Т.О.	PbF ₂ + GaF ₃	Соосаждение и термическая обработка
10	ГМ (M1+Eu(L ¹) ₃ Phen)	Стеклянная матрица M1 + Eu(L ¹) ₃ Phen	Расплавная технология
11	ГМ (M2+Eu(L ¹) ₃ Phen)	Стеклянная матрица M2 + Eu(L ¹) ₃ Phen	Расплавная технология
12	ГМ (M3+Eu(L ¹) ₃ Phen)	Стеклянная матрица M3 + Eu(L ¹) ₃ Phen	Расплавная технология
13	ГМ (PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen)	PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen	Соосаждение
14	ГМ (PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen), Т.О.	PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen	Соосаждение и термическая обработка
15	ГМ (M1+NTA)	Стеклянная матрица M1+NTA	Расплавная технология
16	ГМ (PbF ₂ +NTA)	PbF ₂ +NTA	Соосаждение

При получении ГМ методом соосаждения с фторидом свинца получены порошки различного фазового состава и морфологии в зависимости от вводимого органического компонента (рис. 3.18-3.19, табл. 3.8). При этом плохо

растворимые в этаноле люминофоры (Liq, Gaq₃, NTA) – приводили к образованию ромбического PbF₂, точно также, как и при осаждении номинально чистого PbF₂ [280]. При соосаждении хорошо растворимого соединения Eu(L¹)₃Phen получена неизвестная фаза, скорее всего представляющая собой сложный оксогидрат свинца.

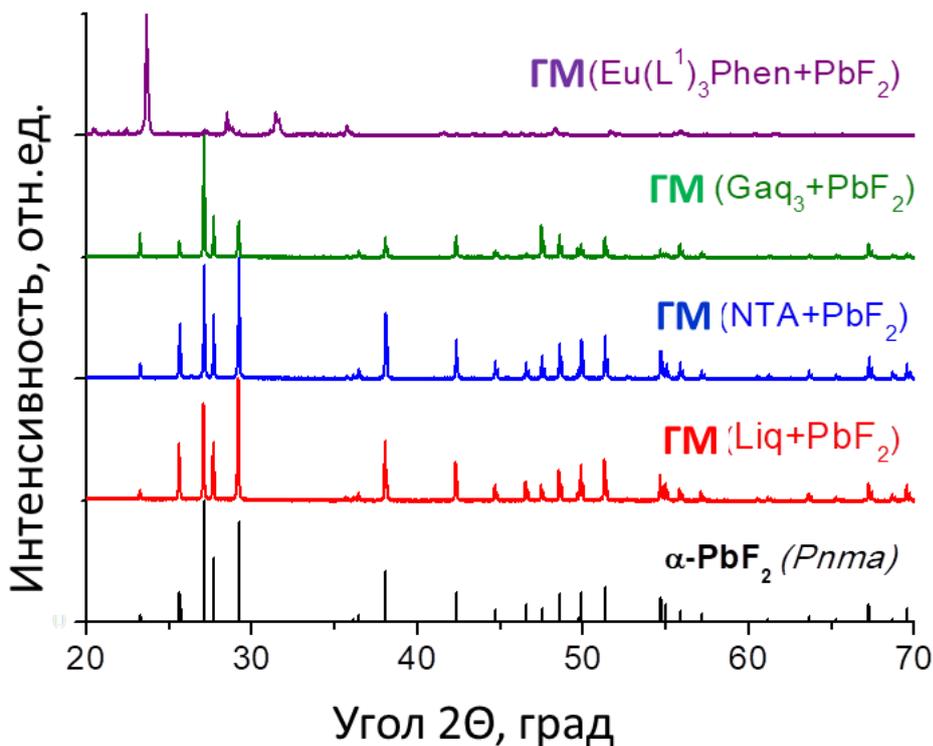


Рис. 3.19. Рентгенограмма ГМ на основе порошков PbF₂ в сравнении с α-PbF₂.

Кристаллиты, соответствующие орторомбическому PbF₂, имели размер несколько микрон, но форма изменялась от пластин до удлинённых плоских чешуек (рис.3.20).

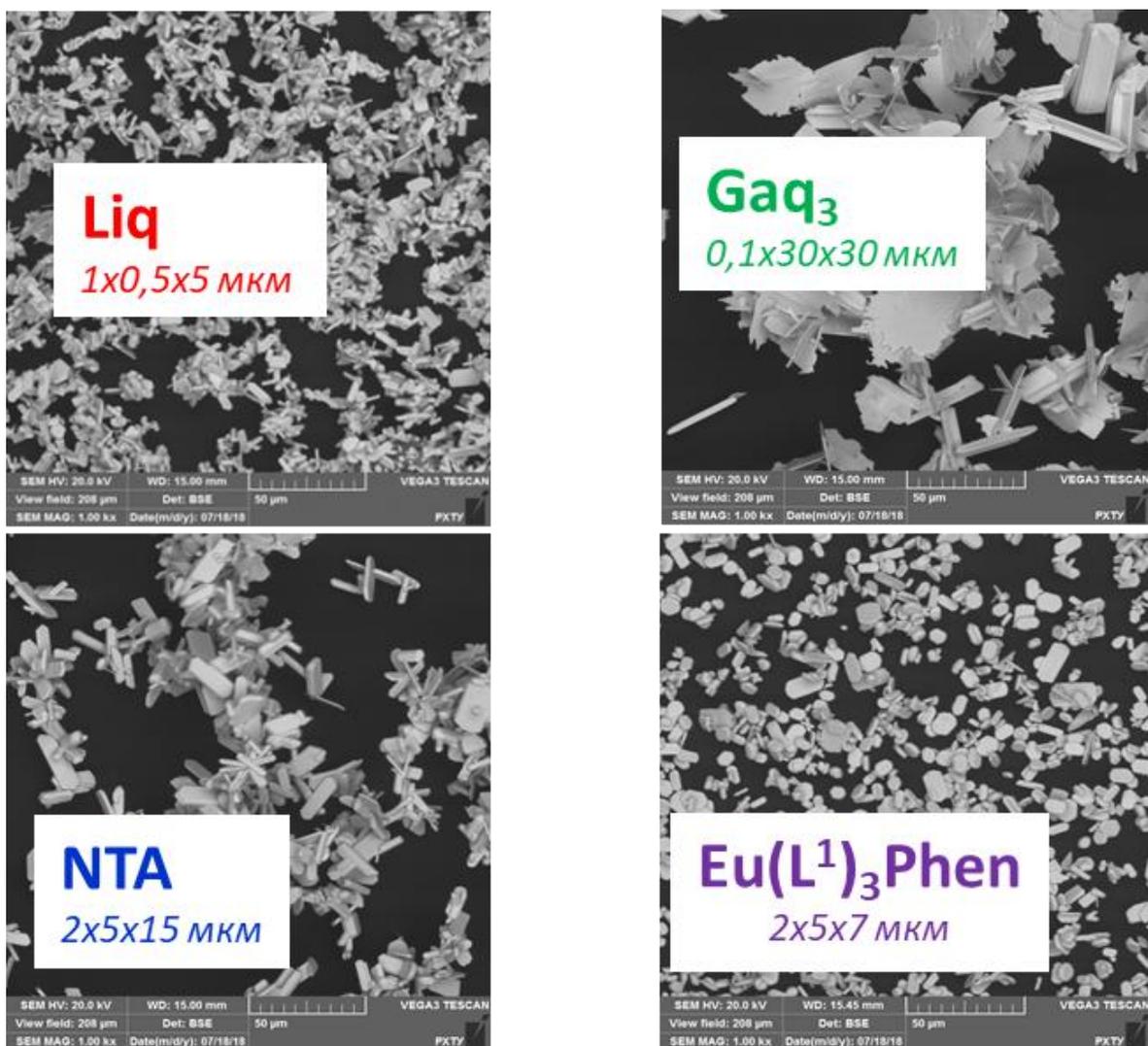
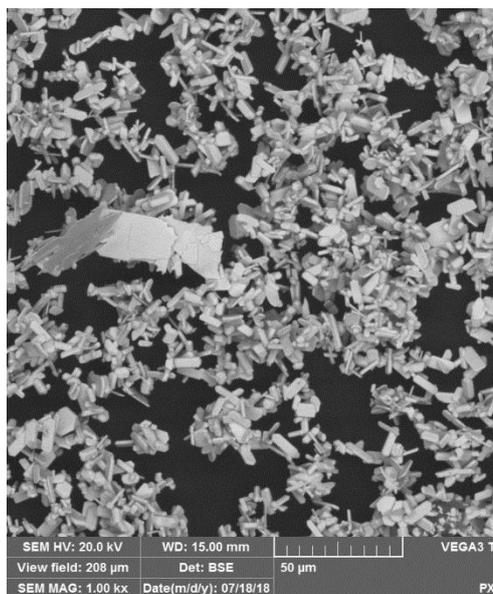


Рис. 3.20. СЭМ-изображения ГМ на основе порошков PbF_2

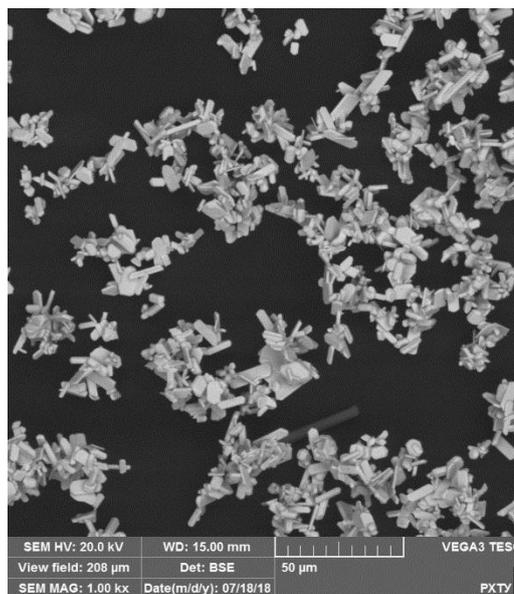
Размеры пластин в основном соответствовали области когерентного рассеяния, то есть пластинки были монокристаллическими. После термообработки форма и размер кристаллитов практически не изменились (рис. 3.21).

ГМ ($\text{PbF}_2 + \text{Liq}$)

После синтеза

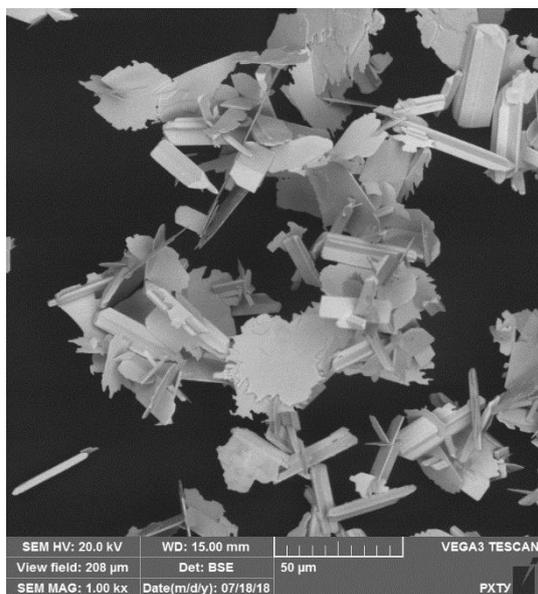


После Т.О. 200°C, 2 ч.



ГМ ($\text{PbF}_2 + \text{Gaq}_3$)

После синтеза



После Т.О. 200°C, 2 ч.

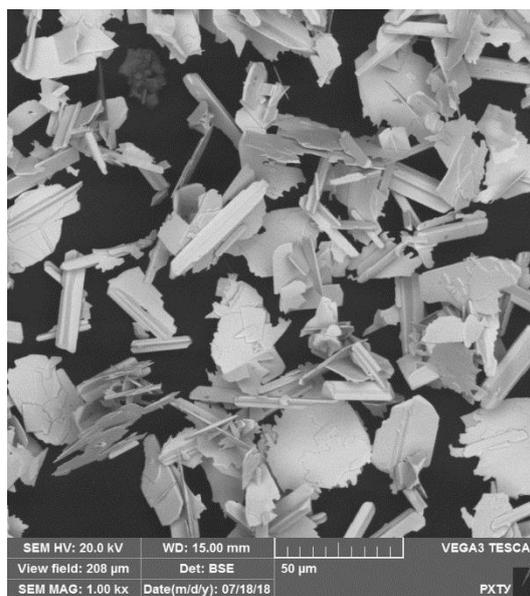


Рис. 3.21. СЭМ изображения ГМ на основе порошков PbF_2 до и после термообработки

Таблица 3.12. Рентгенограммы ГМ на основе порошков PbF₂.

Наименование	Параметры ре- шетки	Размер области когерентного рассеяния, нм	Размер кристал- литов, мкм
ГМ (Liq+PbF ₂)	6.4432(1) 3.9000(1) 7.6515(1)	>700	1x0,5x5
ГМ (NTA+PbF ₂)	6.4423(1) 3.8996(1) 7.6505(1)	>200	2x5x15
ГМ (Ga _{q3} +PbF ₂)	6.4442(1) 3.9016(1) 7.6531(1)	>1000	0,1x30x30
ГМ (Eu(L ¹) ₃ Phen +PbF ₂)	-	-	2x5x7

Спектры ФЛ гибридных материалов (рис. 3.22-3.25) показали, что в результате синтеза из раствора (т.е. при низкой температуре) мы получили те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе. Полнота синтеза для разных люминофоров различна. Для Liq синтез не прошел полностью. Полоса люминесценции представляет собой суперпозицию двух полос, одна из которых может быть отнесена к исходному органическому люминофору ($\lambda^{\max} = 450$ нм), а другая – к высокотемпературному ГМ ($\lambda^{\max} = 500$ нм) (рис. 3.22). Изменение соотношения люминесцентных центров после термообработки при 200 °С может показывать, что происходит обменная реакция.

Оценка доли излучающих центров показала, что доля центров, соответствующих исходному Liq, после термообработки уменьшилась с 46% до 35%. Таким образом, термообработка способствует прохождению реакции образования центров, типичных для ГМ, полученных расплавом методом.

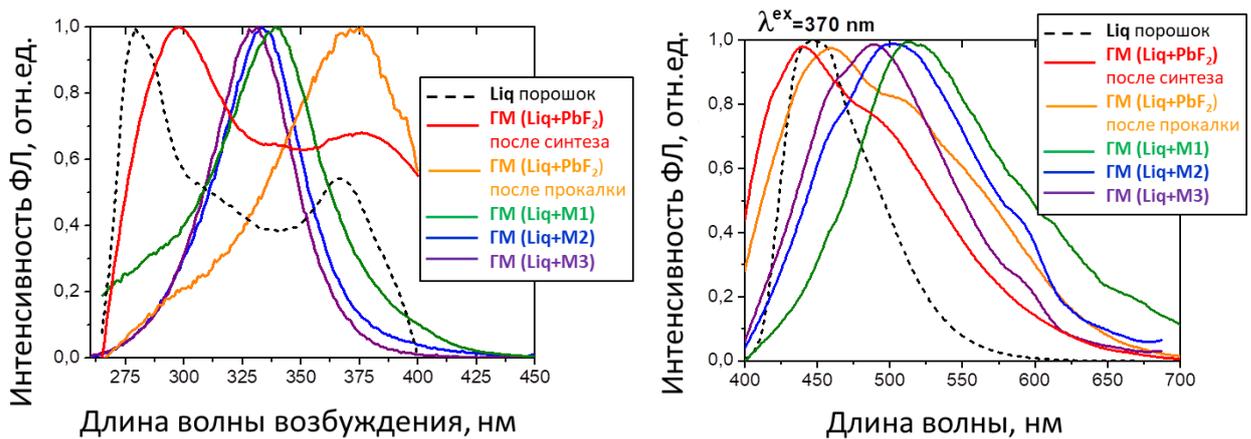


Рис. 3.22. Спектры возбуждения (а) и ФЛ (б) порошкообразных люминофоров Liq и ГМ на основе PbF₂-содержащих матриц.

Для Gaq₃ синтез прошел почти до конца (рис.3.23). Спектры ФЛ НМ при низкотемпературном и высокотемпературном синтезе были очень похожи.

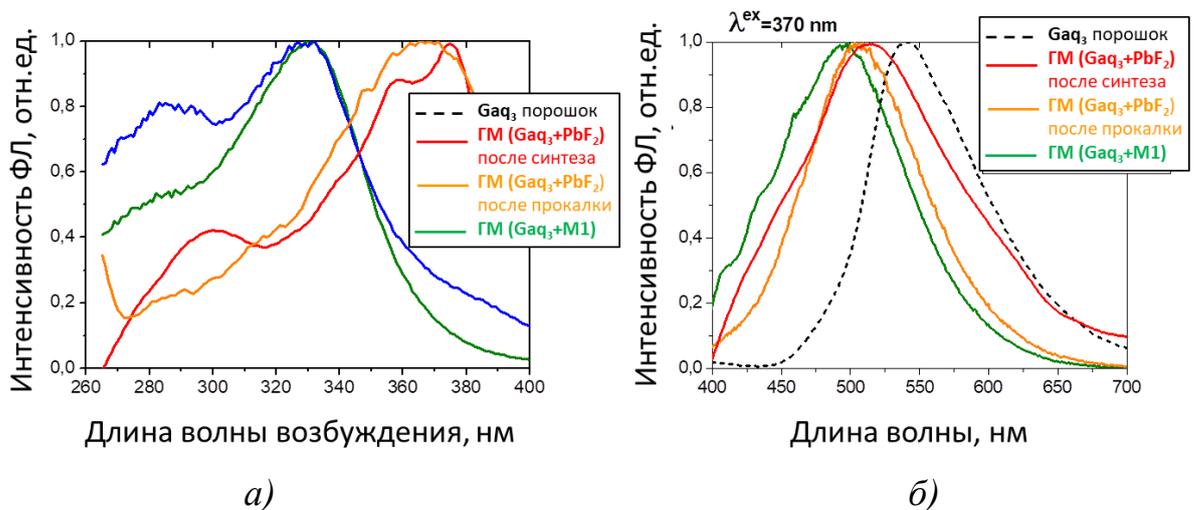


Рис. 3.23. Спектры возбуждения (а) и ФЛ (б) порошкообразных люминофоров Gaq₃ и ГМ на основе PbF₂-содержащих матриц.

Все ГМ на основе Eu(L¹)₃Phen продемонстрировали появление широкой полосы ФЛ в диапазоне длин волн 400-600 нм (рис.3.24). Для ГМ, полученных с использованием расплавной методики, полоса ФЛ была шире и смещена в длинноволновый диапазон ($\lambda_{PL}^{max} = 490-515$ нм). Мы объяснили это различными долями различных оптических центров и большей шириной диапазона прозрачности для матрицы PbF₂ (коротковолновая граница про-

пускания 250 нм) по сравнению со стеклянными матрицами (коротковолновая граница пропускания 336-390 нм). Термическая обработка ГМ на основе матриц PbF_2 привела к увеличению доли оптических центров с $\lambda_{PL}^{max} = 515$ нм. Таким образом, аналогично ГМ на основе Liq, термообработка способствовала образованию центров свечения, специфичных для ГМ, полученных расплавленным методом.

В спектрах возбуждения ГМ, полученных методом соосаждения (рис. 3.24, а), мы наблюдали больше полос ФЛ электронных переходов в ионе Eu^{3+} [281] по сравнению со спектрами ГМ, полученных по расплавной технологии. Но мы не наблюдали изменения полосы переноса с $\lambda_{PL}^{max} = 330$ нм.

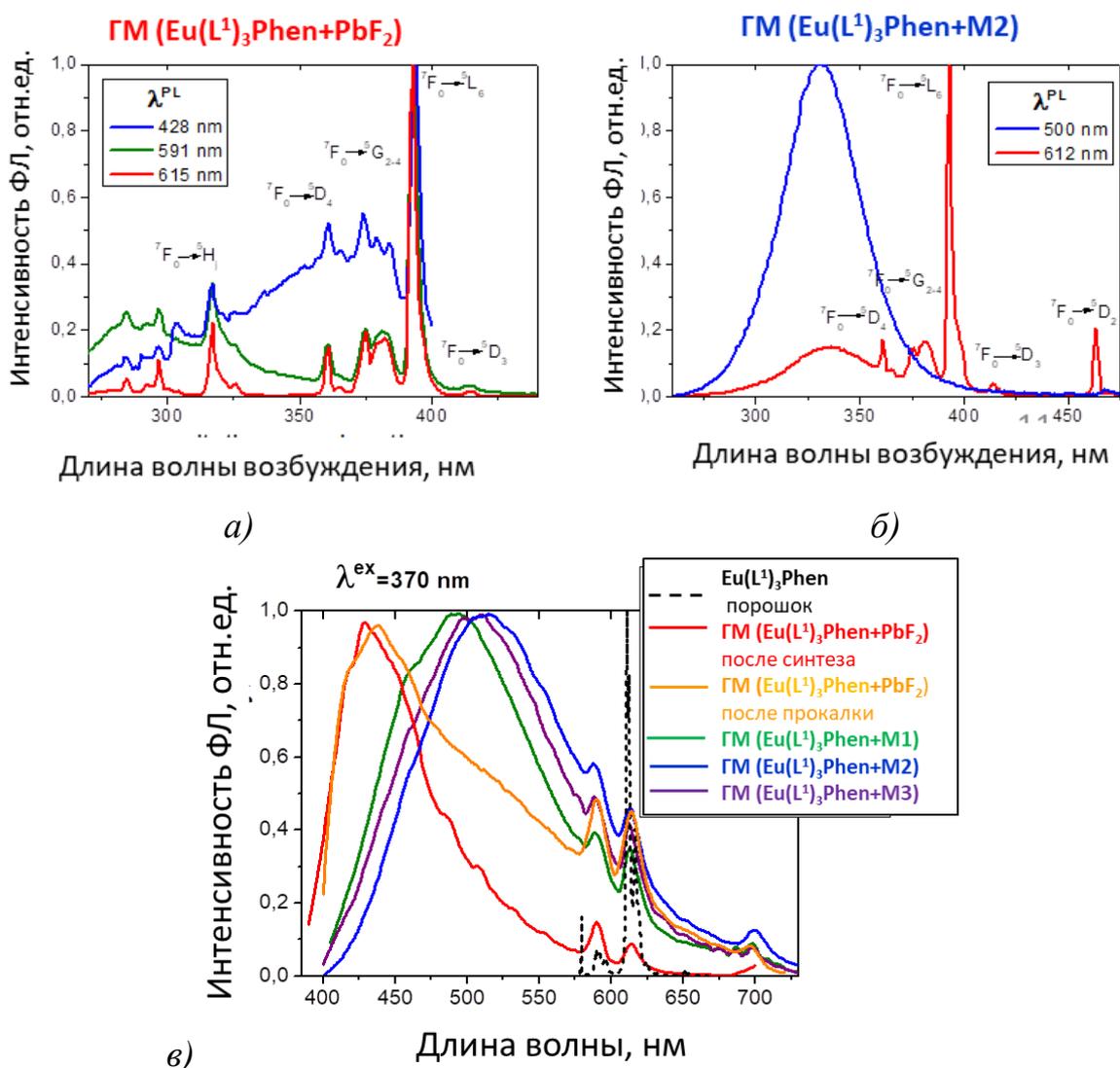


Рис. 3.24. Спектры возбуждения (а, б) и ФЛ (в) порошкообразных люминофоров $\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ и ГМ на основе PbF_2 -содержащих матриц.

В спектрах возбуждения ГМ, полученных методом соосаждения (рис. 3.24 а), наблюдается больше полос электронных переходов в ионе Eu^{3+} [281], чем в спектрах возбуждения ГМ полученных по расплавной методике (рис. 5 с), но при этом не наблюдается полосы с переносом заряда ($\lambda^{\text{max}} = 330 \text{ nm}$). Полоса с переносом заряда (charge transfer band) характерна как для спектров возбуждения ФЛ в металлоорганических комплексах Eu^{3+} [282], так и для неорганических соединений, активированных Eu^{3+} [283, 284]. В первом случае наличие этой полосы свидетельствует о эффективности передачи энергии через состояние переноса заряда, обусловленной высокой поляризуемостью лиганда, а во втором – переносом заряда между уровнями Eu^{3+} и разрешёнными состояниями кристалла или высокополяризуемыми анионами.

Таким образом, в случае ГМ, полученных по расплавной методике, Eu^{3+} находится в стеклянном окружении, и перенос заряда на Eu происходит эффективно, однако в люминесценцию широкой полосы Eu он не вносит вклад. В случае ГМ, полученных по методике соосаждения, наблюдается перенос энергии, наоборот, с узких электронных уровней возбуждения Eu к широкой полосе люминесценции.

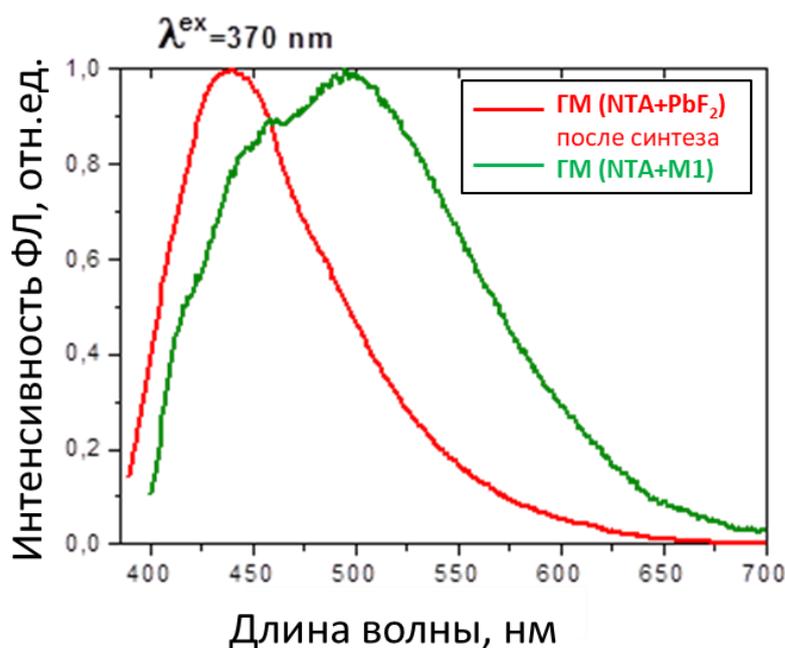


Рис. 3.25. Спектры ФЛ ГМ на основе NTA PbF_2 -содержащих матриц.

В случае растворного синтеза ГМ на основе отдельного лиганда (рис.3.25) наблюдается полоса несколько суженная и сдвинутая в коротковолновую область, по сравнению с ГМ, полученным по расплавной методике.

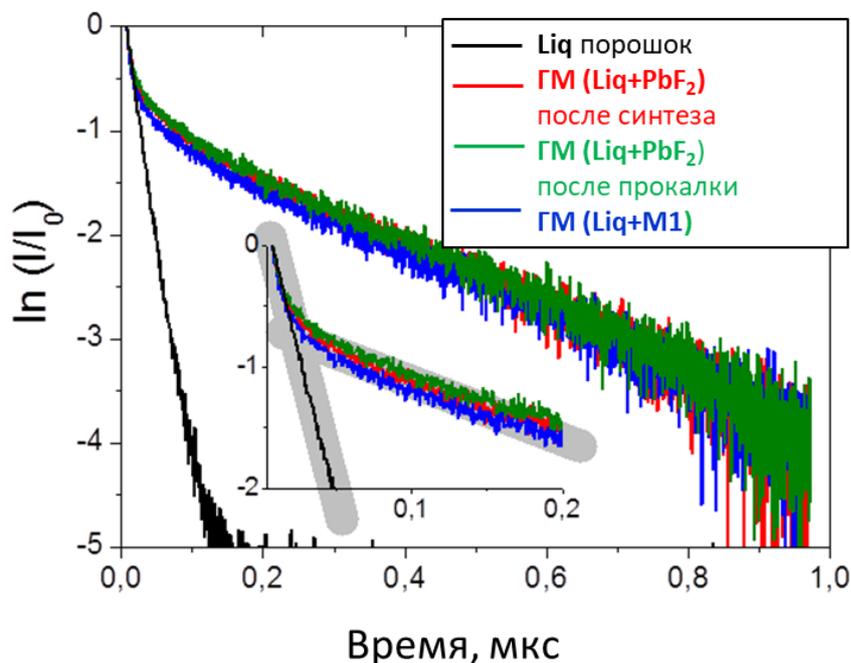


Рис. 3.26. Кинетика затухания люминесценции ГМ порошкообразных люминофоров и ГМ на основе PbF_2 -содержащих матриц (увеличенный фрагмент на вставке).

Кинетика затухания люминесценции порошкового препарата Liq близка к моноэкспоненциальной, а для всех ГМ на основе Liq описывается двумя экспонентами. Время жизни короткоживущей компоненты близко к времени жизни порошкового препарата Liq, а долгоживущей компоненты примерно в 20 раз больше (рис. 3.26, табл. 3.13).

Таблица 3.13 – Люминесцентные свойства ГМ.

Наименование	λ_{PL}^{max} , нм	Полуширина, нм	Координаты цветности CIE X-Y	Время жизни, нс
Порошковый препарат Liq	447	73	0.1476 0.1154	19.8±0.1
ГМ (M1+Liq)	513	129	0.3102 0.4478	11.5±0.2 268.3±2.3
ГМ (M2+Liq)	503	135	0.2518 0.3761	-
ГМ (M3+Liq)	488	116	0.2096	-

Наименование	λ_{PL}^{max} , нм	Полуширина, нм	Координаты цветности CIE X-Y	Время жизни, нс
			0.3135	
ГМ (PbF ₂ + Liq)	430	130	0.2325 0.2916	14.6±0.3 281.9±2.6
ГМ (PbF ₂ + Liq), Т.О.	460	157	0.1965 0.2326	14.7±0.3 281.5±2.5
Порошковый препарат Gaq ₃	541	96	0.3617 0.5600	-
ГМ (M1+Gaq ₃)	496	116	0.2829 0.4020	27.2±1.1 192.5±6.3
ГМ (PbF ₂ + Gaq ₃)	515	142	0.1950 0.3181	13.4±0.2 279.1±2.6
ГМ (PbF ₂ + Gaq ₃), Т.О.	504	101	0.2307 0.4105	-
Порошковый препарат Eu(L ¹) ₃ Phen	611	2	0.6598 0.3297	-
ГМ (M1+Eu(L ¹) ₃ Phen)	491	124	0.1799 0.1517	
ГМ (M2+Eu(L ¹) ₃ Phen)	515	131	0.2296 0.3114	--
ГМ (M3+Eu(L ¹) ₃ Phen)	500	140	0.2677 0.3806	-
ГМ (PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen)	429	70	0.1851 0.1447	-
ГМ (PbF ₂ + Eu(L ¹) ₃ Phen), Т.О.	438	127	0.2547 0.2566	-
ГМ (M1+NTA)	497	155	0.2323 0.3205	-
ГМ (PbF ₂ +NTA)	438	92	0.1726 0.1550	-

Координаты цветности для ГМ на основе Liq, были смещены в сторону белого цвета от синего цвета исходного люминофора (рис.3.27).

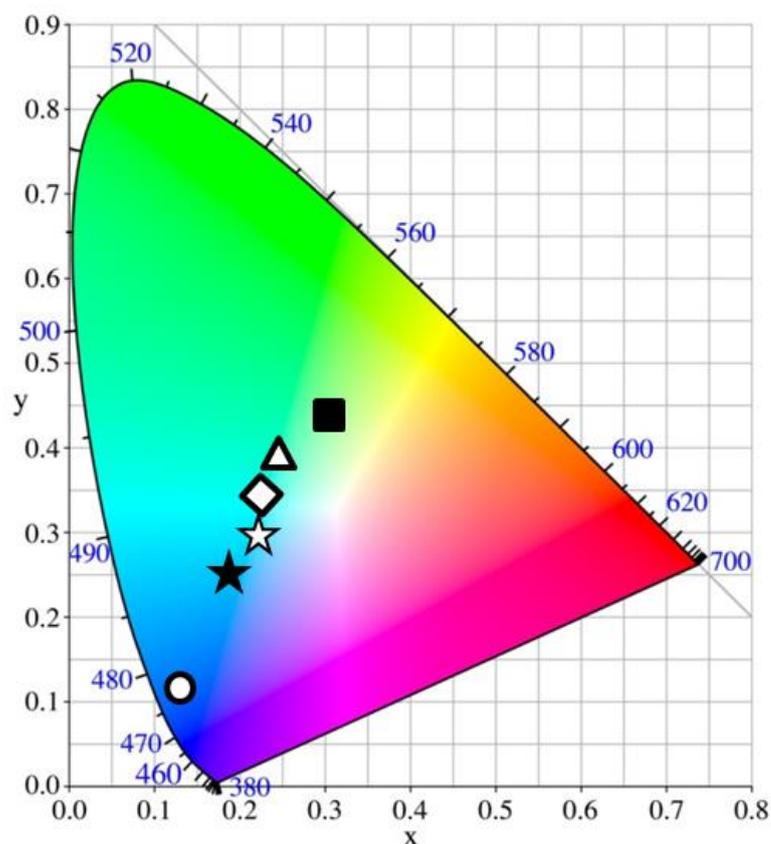
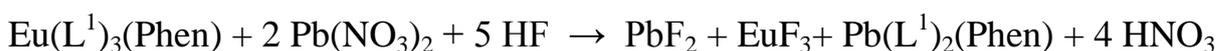


Рис. 3.27. Координаты цветности CIE.

- | | | | | | |
|---|-------------|---|-----------------------------|---|------------------------------------|
| ○ | Liq порошок | ★ | ГМ (PbF ₂ + Liq) | ☆ | ГМ (PbF ₂ + Liq), Т.О.. |
| ■ | ГМ (M1+Liq) | △ | ГМ (M2+Liq) | ◇ | ГМ (M3+Liq) |

Изменение состава матрицы, например, добавление ZnO, повлияло на интенсивность ФЛ и сместило максимум полосы ФЛ (рис.3.27). Мы связали это с образованием в ГМ комплексов Pb [275, 276, 277] и Zn [278], аналогично расплавному синтезу, по следующим реакциями обмена:



При синтезе ГМ на основе различных металл-органических люминесцентных комплексов (8-оксихиноляты Li и Ga, β-дикетонат Eu(III)), отдельных органических лигандов (4,4,4-трифтор-1-(нафалин-2-ил)бутан-1,3-дион) и PbF₂-содержащих матриц соосаждением из водных растворов при комнатной температуре, полученные ГМ обладают широкой полосой люминесцен-

ции в области 400 – 600 нм и кинетикой люминесценции, отличной от люминесценции исходных органических препаратов. Анализ спектров ФЛ ГМ, полученных по методике соосаждения показал, что спектр определяется суммой излучения оптических центров, характерных для исходных препаратов и ГМ, полученных по расплавной технологии. Дальнейшая термообработка ГМ, полученных соосаждением, приводит к увеличению доли центров, характерных для ГМ, полученных по расплавной технологии, и уменьшению доли центров исходных препаратов.

Таким образом, обменная реакция в ГМ, приводящая к образованию излучающих центров, связанных с Pb-комплексами, происходит и при комнатной температуре в ходе соосаждения, однако часть органических компонентов захватывается осаждаемым PbF_2 в молекулярном виде. Термообработка инициирует обменную реакцию и образование связей между захваченными молекулами или молекулярными фрагментами и ионами Pb^{2+} . Методика соосаждения с последующей термообработкой позволяет получать порошковый люминесцентный ГМ (в том числе, используя отдельные лиганды) в более мягких температурных условиях, чем расплавная технология, что позволяет избегать термической деструкции и получать ГМ с тем же набором излучающих центров, но с большей их концентрацией.

3.3. Пленочные гибридные материалы, полученные напылением и последующей лазерной обработкой^{50,51,52,53}

Возможность получения ГМ методами напыления было продемонстрировано в [255, 285, 286]. В [255] исследуются тонкие пленки Alq_3 , заключенные в матрицу из оксида кремния SiO_2 . Пленки были получены одновременным лучевым распылением Alq_3 и SiO_2 в условиях высокого вакуума на стеклянные подложки. Исследовались концентрации Alq_3 от 100 до 0,01 об.%; общая толщина пленки составила 200 нм.

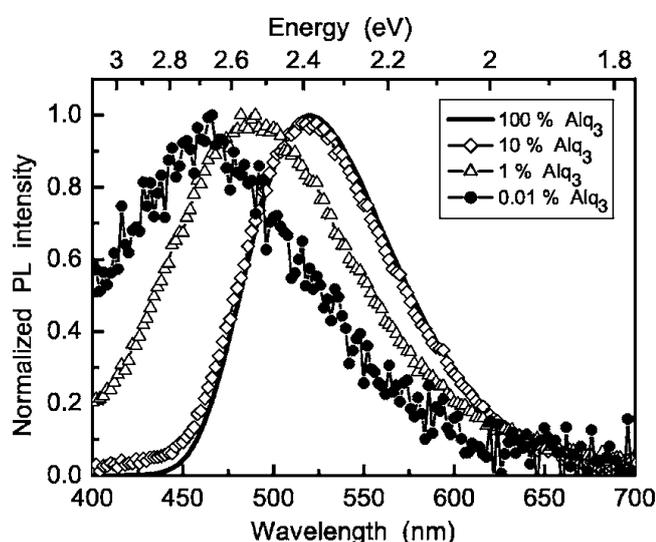


Рис. 3.28. Спектры люминесценции пленок $\text{Alq}_3/\text{SiO}_2$ с различной концентрацией Alq_3 [255].

Пик люминесценции (рис. 3.28) сдвигается в зону с более высокой энергией при уменьшении концентрации Alq_3 , при этом увеличивается ширина

⁵⁰ Saifutayarov R., Khomyakov A., Akkuzina A., Avetisov R., Petrova O., Avetissov I. Hybrid nanofilms with laser-control luminescence // IEEE Proceedings 2014 International Conference Laser Optics. St. Petersburg, Russia June 30 - July 4, 2014, R6-p03

⁵¹ Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Акузина А.А., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Кравченко С.В. Люминесцентные гибридные нанопленки на основе три(8-оксихинолята) бора. // Материалы XX всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14-19 сентября 2014 г., с. 45-49

⁵² Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Аккузина А.А., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Кравченко С.В. Лазерно-индуцированная люминесценция в гибридных нанопленках // Оптика и спектроскопия, 2015, Том. 119, № 1, с. 87-92

⁵³ Saifutayarov R., Petrova O., Taydakov I. Akkuzina A., Barkanov A., Zyкова M., Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov I. Optical properties transformation under laser treatment of hybrid organic-inorganic thin films // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials. 2019. P. 1800647.

полосы люминесценции. Такой сдвиг характерен для высокотемпературной конформации – *fac*-Alq₃. В процессе напыления молекулы Alq₃ взаимодействуют с молекулами SiO₂ при конденсации на подложке. Молекулы Alq₃ могут испытывать сильные локальные перегревы, приводящие к образованию *fac*-изомера. Кроме того, матрица из SiO₂ является жесткой средой, поддерживающей сохранение уже преобразованных молекул. Исследования [285] показали, что в смешанных пленках при концентрации Alq₃ 1 об.% и меньше преимущественно образуются ансамбли молекул. Таким образом, сдвиг люминесценции может быть интерпретирован как люминесценция смеси молекул *mer*- и *fac*-изомеров, заложенных в матрицу в процессе роста пленки. Было показано, что путем снижения скорости напыления, можно получить пленки с повышенным вкладом коротковолновых изомеров (*fac*-). При низкой скорости испарения полученная пленка плотнее и имеет меньше структурных дефектов, что помогает сохранить *fac*-изомер при низкой температуре.

В [286] исследуются тонкие пленки Alq₃ в матрице из полиметилакрилата при различных концентрациях Alq₃ – 100%, 10%, 1% и 0,1% (рис.3.29).

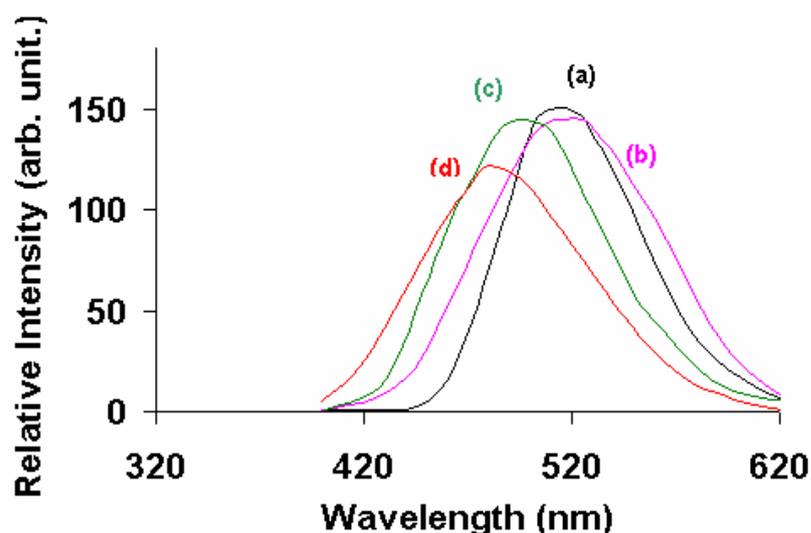


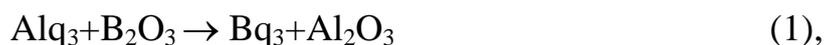
Рис. 3.29. Спектры люминесценции Alq₃ в тонких акриловых пленках при различных концентрациях: a-100% Alq₃, b-10% Alq₃, c-1% Alq₃, d-0,1% Alq₃

Хотя в процессе синтеза пленок не происходило нагрева до температур, достаточных для полиморфного перехода, наблюдается заметный сдвиг в си-

ную область при уменьшении концентрации Alq_3 . Таким образом, в пленках с малой концентрацией люминофора оказывается стабильным *fac*-изомер Alq_3 .

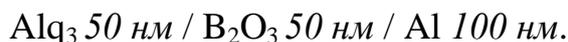
В нашей работе многослойные тонкие пленки формировали на стеклянных подложках методом вакуумного термического испарения (при скоростях осаждения 0,02 нм/с для Alq_3 и 0,01 нм/с для вакуумно осушенного B_2O_3 ⁵⁴). Координаты цветности и интенсивность ФЛ тонкопленочных ГМ структур измеряли с помощью фотометра-колориметра LumiCAM 1200 (Instrument Systems Optische Messtechnik GmbH). В качестве источника возбуждения для измерения ФЛ использовали УФ лампу (390 нм).

Так как сублимировать Vq_3 для термического напыления тонкопленочных структур оказалось невозможно, мы попытались получить тонкопленочные структуры, используя реакцию:



описанную в разделе 3.1.1.

Вакуумным термическим испарением на стеклянной подложке с прозрачным проводящим слоем ИТО была сформирована структура



Под УФ освещением структура люминесцировала однородным зеленым цветом, характерным для ФЛ Alq_3 . Для проведения реакции (1) со стороны стеклянной подложки структуру освещали диодным лазером (785 нм). При мощности излучения $150 \text{ Вт} \times \text{см}^{-2}$ лазерный луч с диаметром пятна 0,1 мм в течение 1 секунды вызывал необратимые изменения в многослойной структуре.

Согласно измерениям параметров ФЛ пленочных структур (рис.3.30, табл.3.14) для лазерно-индуцированных участков (#001) по сравнению с ФЛ исходной структуры (#002) наблюдалось существенное возрастание яркости ФЛ с 2,502 до 3,730 Кд/м² при смещении координат цветности в голубую

⁵⁴ Автор выражает благодарность сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева Р.Р.Сайфутярову за напыление тонкопленочных ГМ.

область: от $X=0.2919, Y=0.5298$ (#002) до $X=0.2913, Y=0.4867$ (#001). Следует отметить, что при сканировании луча в точках поворота на 90° наблюдается значительное изменение яркости. Вероятно, в этих точках экспозиция обработки была больше 1 секунды, поэтому реакция (1) протекала с большим выходом целевого продукта и приводила к образованию ГМ с более эффективной ФЛ.

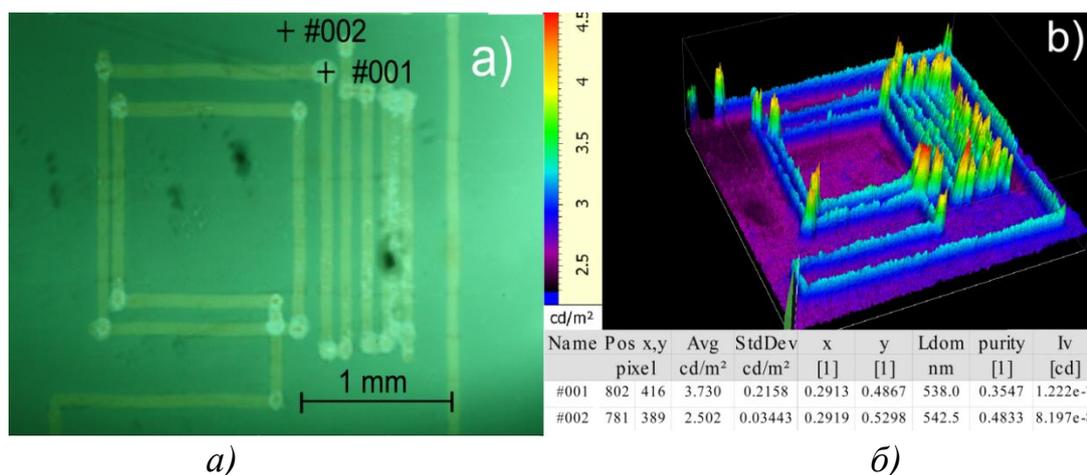


Рис. 3.30. а) Фотография участка пленочной структуры при возбуждении ФЛ ($\lambda^{ex} = 365$ нм при 293 К), индуцированной лазерным излучением (линии) (б) трехмерное распределение интенсивности ФЛ.

Таблица 3.14 – Характеристики фотолюминесценции пленочной структуры 50 нм Alq₃/50 нм В₂О₃/ 100 нм Al

№	Координаты пикселя		$I_{\text{сред}}$	S_I	X	Y	$\Phi L_{\text{макс}}$	Чистота цвета	$I_{\text{общая}}$
			Кд/м ²	Кд/м ²			нм		Кд
#001	802	416	3.730	0.2158	0.2913	0.4867	538.0	0.3547	1.22×10^{-7}
#002	781	389	2.502	0.0344	0.2919	0.5298	524.5	0.4833	8.20×10^{-8}

Таким образом, возможно проведение твердофазной обменной реакции в тонкопленочных структурах индуцированной лазерным облучением. Управляя лазерным нагревом можно создавать области с различными спектрами и интенсивностью люминесценции, формируя заданную картину.

Однако при применении непрерывного лазера невозможно отделить воздействие фотонов от нагрева, поэтому были проведены исследования влияния воздействия фемтосекундного лазера на тонкопленочные люминесцент-

ные структуры. Для того, что бы сравнить протекание реакций в ОГМ и в порошковых ГМ в качестве матрицы для тонкопленочных структур были выбраны свинец-содержащие материалы – PbO и PbF₂.

Были изготовлены четыре типа структур на стеклянных подложках в качестве объектов исследования:

тип I из 20 чередующихся слоев Alq₃ (7,5 нм) и PbO (2 нм);

тип II из 20 слоев Alq₃ (7 нм) и PbF₂ (2,1 нм);

тип III и тип IV изготавливали в виде гетерофазных смесей Alq₃ (10 мас.%) + PbO (тип III) и Alq₃ (10 мас.%) + PbF₂ (тип IV), нанесенных одновременно с общей толщиной 500 нм.

Многослойные тонкопленочные структуры были изготовлены методом вакуумного термического напыления (<10⁻⁵ Па) на стеклянной подложке (RMS = 2,5 нм). В качестве неорганических соединений использовали β-PbO (99,99 мас.%) и PbF₂ (99,98 мас.%). Для распыления Alq₃ использовался контейнер из кварцевого стекла с W-проводным нагревателем. PbO и PbF₂ распылялись из резистивного нагревателя из фольги Мо. Скорости осаждения 0,015 нм/с для каждого компонента позволят изготовить структуру как с послойной топологией, так и с одновременным осаждением двух компонентов, то есть Alq₃ и PbO (PbF₂).

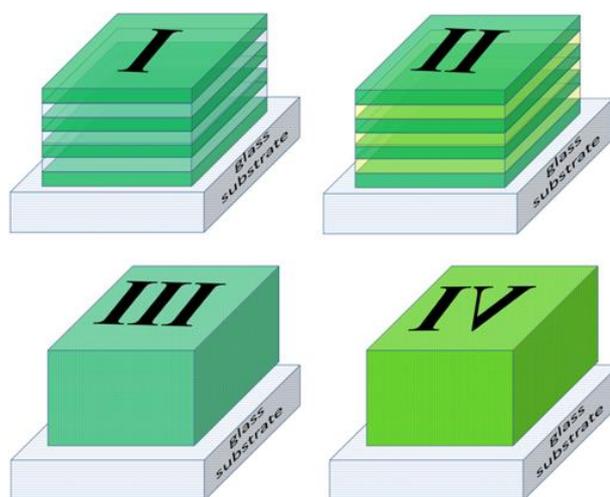


Рис. 3.31. Топология тонкопленочных структур на основе Alq₃, PbO и PbF₂ на стеклянных подложках: тип I - (Alq₃ / PbO) 20 (190 нм);
тип II - (Alq₃ / PbF₂) 20 (182 нм);

тип III - Alq_3 (10 мас.%) + PbO (500 нм);
 тип IV - Alq_3 (10 мас.%) + PbF_2 (500 нм).

Все полученные структуры были прозрачными в видимой области спектра, но они поглощали свет в диапазоне длин волн 260-460 нм, что характерно для Alq_3 , также как в ОГМ (рис. 3.3, 3.18). Совместный анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) и оптической люминесцентной микроскопии (рис. 3.32) показал, что структуры типа I и типа III с неорганической матрицей на основе PbO характеризуются гораздо более высокой однородностью по сравнению с типом II и типом IV структуры на основе PbF_2 .

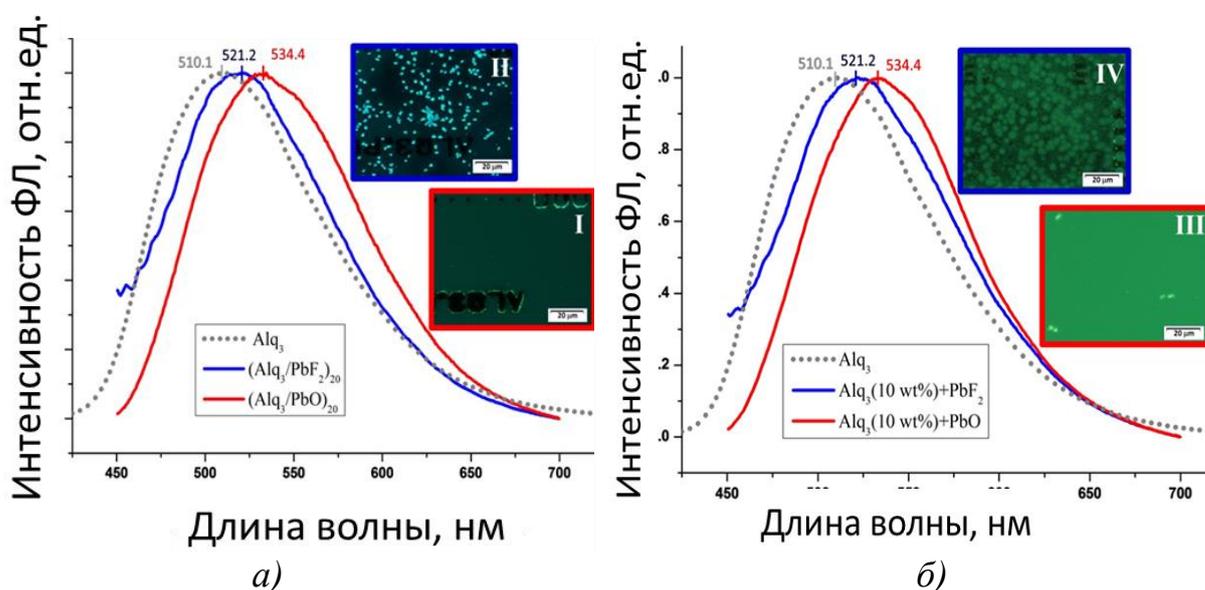


Рис. 3.32. Спектры фотолюминесценции и оптическое микроскопическое изображение при УФ-освещении ($\lambda^{\text{exc}} = 365 \text{ нм}$) осажденных структур и пленки Alq_3 (100 нм): а) типа I и типа II типа б) III и типа IV.

Для всех структур λ^{max} спектра излучения смещается в красный цвет по сравнению с пленками Alq_3 , нанесенных при тех же условиях (см. рис. 3.32 пунктирная линия). В случае структур на основе PbO наблюдается одинаковое значение $\lambda^{\text{max}} = 534,4 \text{ нм}$ как для структур типа I, так и для структур типа III (см. рис. 3.32 красная линия). Спектры ФЛ уширены, как это наблюдалось для объемных гибридных материалов на основе Mq_x ($M = \text{Li}, \text{Rb}, \text{Sc}$) и стеклянной матрицы (рис. 3.16).

Фемтосекундный лазер Pharos SP (длина волны 1030 нм) использовался для модификации тонких пленок. Лазер был настроен на минимальную дли-

тельность импульса 180 фс, частота повторения импульсов 100 кГц. Лазерный луч фокусировался на тонкой пленке объективом Olympus LCPLN IR 100X (объектив 0,85 NA). Образец был переведен в плоскость, перпендикулярную сфокусированному лазерному лучу, с помощью Aerotech ABL1000. Энергия импульса, измеренная после фокусировки объектива, и количество осажденных импульсов варьировались от 5 до 50 нДж и от 1 до 10^4 соответственно. Для каждой энергии импульса и количества импульсов были написаны три точки в тонких пленках с различной поляризацией лазерного луча 0, 45, 90°. Диаметр пятна составлял ~ 1 мкм, в результате чего лазерный поток составлял 640 мДж/см² при 1 импульсе и мощности 5 нДж. Наблюдение за лазерно-модифицированными точечными областями проводили с помощью люминесцентного микроскопа Olympus BX51. Флуоресцентные изображения были получены с использованием фильтра-куба Olympus U-MNV2, который обеспечивает возбуждение в диапазоне 400-410 нм и регистрацию излучения от 455 нм. Двойное лучепреломление лазерно-написанных точек анализировалось с помощью системы микрооблучения луча Abrio, установленной на поляризационном оптическом микроскопе Olympus BX61⁵⁵.

В экспериментах по облучению полимеров с помощью fs-лазера [287] было показано, что разрыв связей происходит при приложении энергий около 50-80 мДж/см². Пороговая энергия импульса хорошо коррелировала с энергией связи. Анализ лазерной абляции изготовленных структур (рис.3.33) показал, что в случае структуры PbF₂ + Alq₃ (тип IV) для одиночного импульса пороговая энергия импульса составляла 15,8 нДж, а для структуры PbO + Alq₃ (тип III) - было близко к ~ 5 нДж (рис.3.33). В целом этот результат коррелирует с энергетическими связями в неорганических матрицах: энергия связи Pb-F в PbF₂ составляет около 330 кДж/моль, в то время как связь Pb-O – 209 кДж/моль.

⁵⁵ Автор благодарит сотрудника кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева и Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д. Саркисова к.х.н. А.С. Липатьева за проведение обработки ГМ фемтосекундным лазером и заведующего кафедрой стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. В.Н. Сигаева за обсуждение результатов воздействия фемтосекундного лазера на ГМ.

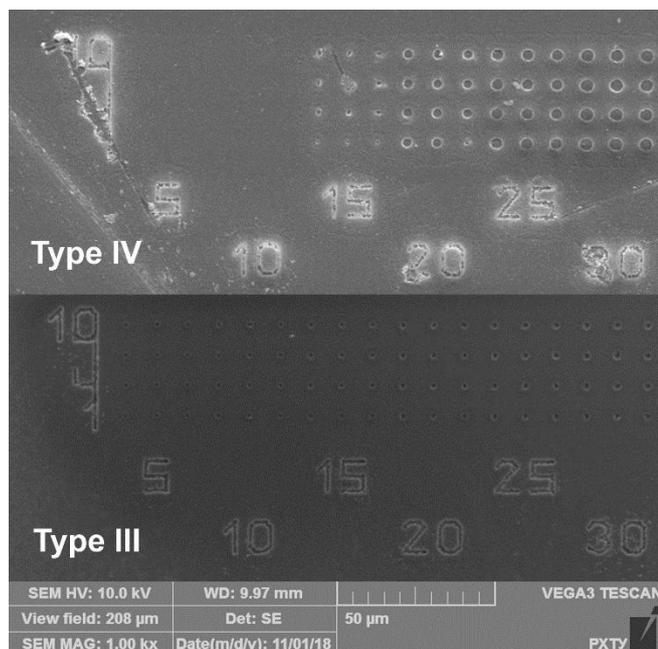
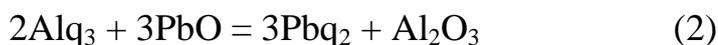


Рис. 3.33. СЭМ-изображения следов воздействия fs-лазера на структуры типа IV и типа III, облучаемых 1, 4, 7, 10 импульсами с энергией импульса 5-30 нДж и частотой повторения импульсов 100 кГц.

Энергия лазерного воздействия может быть израсходована не только на разрыв связей и абляцию, но и на инициирование обменной реакции между ионами неорганических и органических компонентов. Таким образом, часть энергии лазера во время обработки может тратиться на разрушение химических связей всех составляющих гетерофазной пленки как органических, так и неорганических. При этом меньшая часть энергии могла бы расходоваться на преодоление активационных барьеров реакций химического обмена.



При более высоких интенсивностях лазерного излучения происходит термическое разложение органического лиганда, на что указывают области, где не наблюдалось ФЛ. Люминесцентные точки, полученные при низких дозах облучения в структуре типа I и типа III на основе PbO (рис. 3.34), представляли особый интерес. В случае структуры типа I точки были сформированы нерегулярно в области слабого излучения. Мы объяснили это возможными неоднородностями в тонкой пленке толщиной 190 нм, в то время как длина Рэлея сфокусированного лазерного луча составляет около 3 мкм.

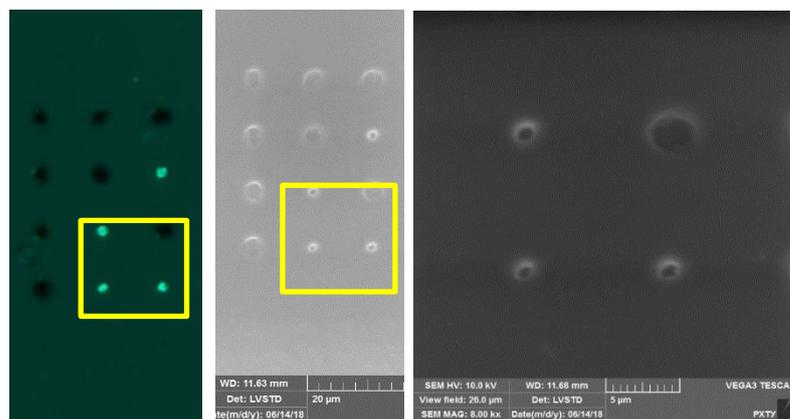


Рис. 3.34. Оптическая микроскопия структуры типа I при УФ-освещении (слева) и СЭМ-изображениях (в центре, справа) люминесцентных (малых) и нелюминесцентных точек, сформированных лазерным излучением с 10 или 100 импульсами на точку, энергия импульса Частота повторения 20 нДж и 100 кГц.

Энергии импульса 10 нДж и только 1 импульса на точку было достаточно для проведения обменной реакции и сохранения структуры пленки (рис.3.35). Из структур на основе PbO это был лучший результат в диапазоне исследуемых условий лазерного воздействия.

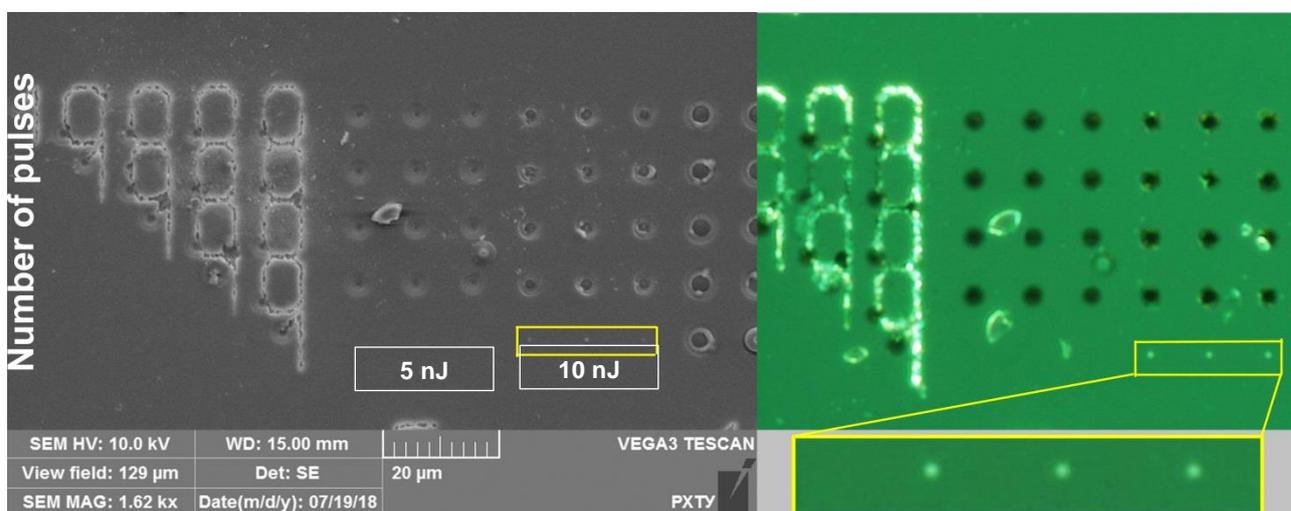


Рис. 3.35. СЭМ-изображение (слева) и фотография оптической микроскопии при УФ освещении (справа) структуры типа III, сформированной импульсами fs-лазера с энергией 5 -10 нДж.

Структуры типа II и типа IV, содержащие PbF_2 в качестве неорганической матрицы, значительно отличались от типов I и типа III. Приготовленный тип II имел неоднородную морфологию и выраженные участки (1-2 мкм) с увеличенным ФЛ (рис. 3.32). Таким образом, структура типа II была признана непригодной для дальнейших экспериментов по лазерному облучению.

Структура типа IV также была неоднородной. На изображениях флуоресцентной микроскопии можно было наблюдать правильные сферы диаметром 3-5 мкм (рис. 3.36). Эти сферы были расположены внутри пленки, потому что изображение СЭМ демонстрировало гладкую однородную поверхность.

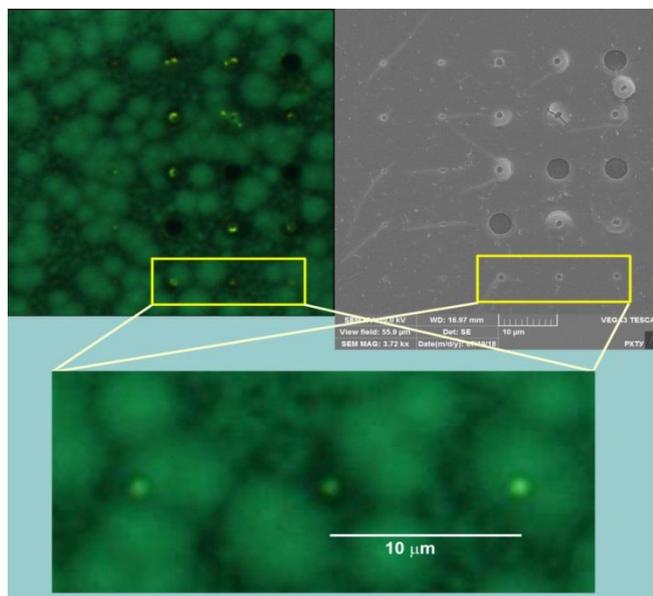


Рис. 3.36. Изображения оптической микроскопии массивов точек в структуре типа IV, образованных при мощности излучения 25 нДж при УФ освещении (вверху слева), изображения SEM (вверху справа) и увеличенные изображения (внизу).

Наблюдаемое изменение цвета свечения структуры на основе PbF_2 в виде ярких точек (рис. 3.34-3.35) можно объяснить следующим образом. Известно, что кубический $\beta\text{-PbF}_2$ может растворять легирующие примеси и образовывать люминофоры, в то время как $\alpha\text{-PbF}_2$ из-за ограничений структуры не появляется в виде люминесцентной матрицы. В пленке ($\text{Alq}_3 / \text{PbF}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$) проходит обменная реакция между Alq_3 и PbF_2 , в которой предположительно образовался комплекс $[\text{Pb}(q)\text{F}]_2$ (также как в разделах 3.1.2 и 3.2) [279].

Затухание люминесценции измеряли с использованием системы PicoQuant MicroTime 200, в которой использовался метод подсчета времени с одиночными фотонами (TCSPC). Кинетику фотолюминесценции измеряли в точке 1, не подверженной лазерной обработке (рис. 3.37 а). Для этой точки кинетика затухания ФЛ описывается двумя экспонентами с характерными

временами жизни порядка $\tau_1 = 2$ нс и $\tau_2 = 5$ нс. В области лазерного излучения (точка 2) кинетика люминесценции описывается тремя экспонентами с характерными временами порядка $\tau_1 = 1$ нс, $\tau_2 = 2,1$ нс и $\tau_3 = 3,6$ нс (рис.3.37 в).

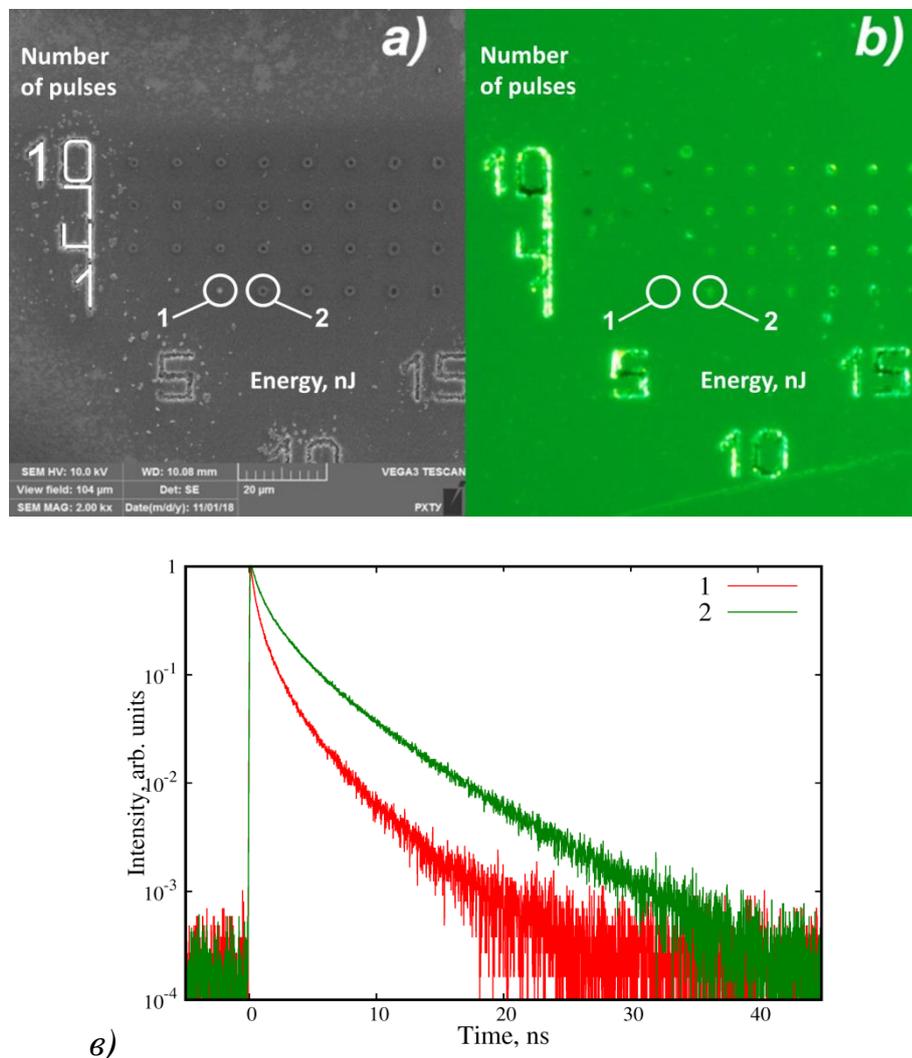


Рис. 3.37. а) - б) Изображение поверхности структуры типа Ш. в) Кинетика люминесценции в точках: 1 - в области, не подверженной воздействию fs-лазера, 2 - область после облучения лазером 1 импульсом и 10 нДж.

Наблюдаемое различие в кинетике затухания ФЛ подтвердило предположение о том, что облучение fs-лазером привело к образованию другого люминофора, отличного от исходного Alq_3 .

Продемонстрирована возможность формирования правильной двумерной структуры люминесцентных ГМ в тонких пленках. Было установлено, что для органо-неорганического ГМ на основе Alq_3 в качестве органического

компонента и PbO или PbF₂ в качестве неорганического компонента может образовываться новый люминесцентный ГМ под действием сфокусированного фемтосекундного лазерного луча. Обменная твердофазная реакция эффективно стимулируется при энергии лазерного импульса, начиная с 10 нДж. Для проведения реакции и сохранения структуры тонкой пленки требуется всего 1-4 импульса. Более высокие дозы облучения приводили к разрушению пленки ГМ. Локализация области реакции определяется фокусированной лазерной перетяжкой (диаметр ~ 1 мкм).

Таким образом, возможность обменной реакции между органическими и неорганическими компонентами в ГМ продемонстрирована для всех трех способов формирования ГМ: расплавной методики, растворной методике и напыления с последующей лазерной обработкой. При этом формируются одинаковые оптические центры, обеспечивающие ФЛ в широком диапазоне 400-700 нм с координатами свечения близкими к белому свету.

3.4. Структура объемных гибридных материалов ⁵⁶

Несмотря на комплексные исследования спектрально-люминесцентных характеристик ГМ, вопрос об их структуре и степени термической деструкции органических компонентов, оставался открытым. Одним из самых распространенных методов определения структуры органических и гибридных материалов является колебательная спектроскопия.

Структуру исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 28 (Bruker) с диапазоном измерений 400-8000 см^{-1} . Пробу в виде порошка (люминофора, матрицы, ГМ с концентрацией 0,1 масс.%, ГМ с концентрацией 0,5 масс.%) запрессовывали в осушенный KBr.

ИК-спектры органических люминофоров три-(8оксихинолятов) хорошо изучены (рис.3.28) [286, 289], они состоят из ряда узких полос.

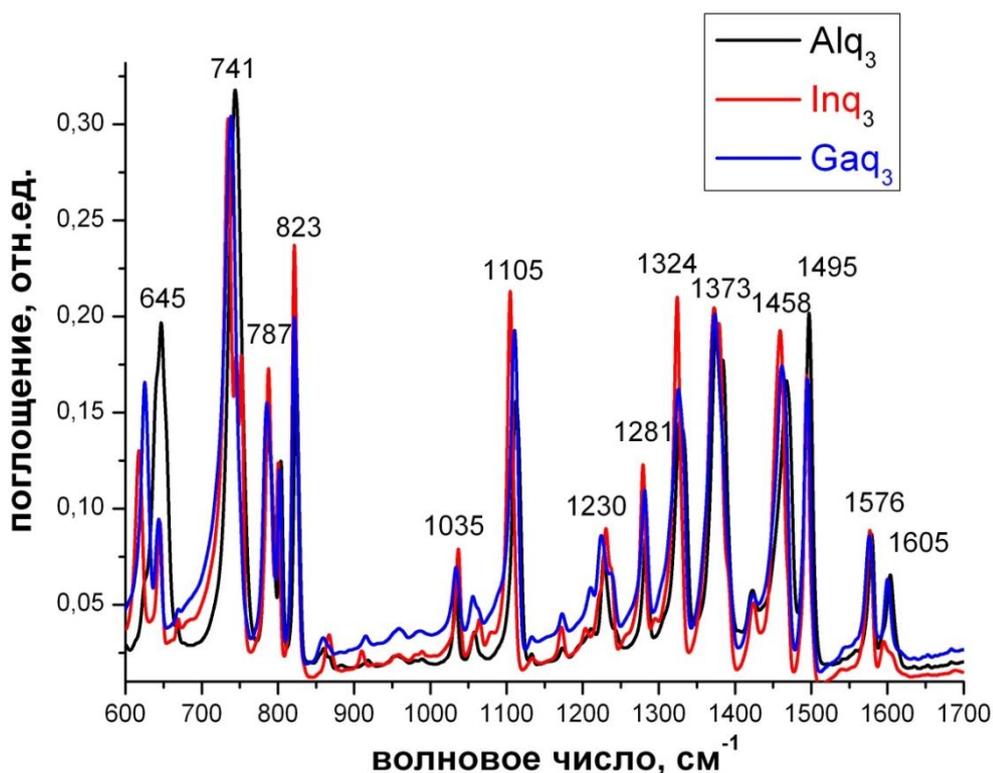


Рис. 3.38. ИК-спектры чистых кристаллических люминофоров Alq₃, Inq₃ и Gaq₃.

⁵⁶ Рунина К. И., Шмелёва В. А., Зыкова М. П., Петрова О. Б. Структура и свойства гибридных материалов на основе люминесцентных металлоорганических комплексов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32, № 3 (199). С. 41–43.

На спектрах ИК-поглощения ГМ на основе B_2O_3 (рис. 3.29), узких полос не видно. Колебания основных группировок в ГМ совпадают с колебаниями основных группировок в B_2O_3 [290] (табл. 3.15).

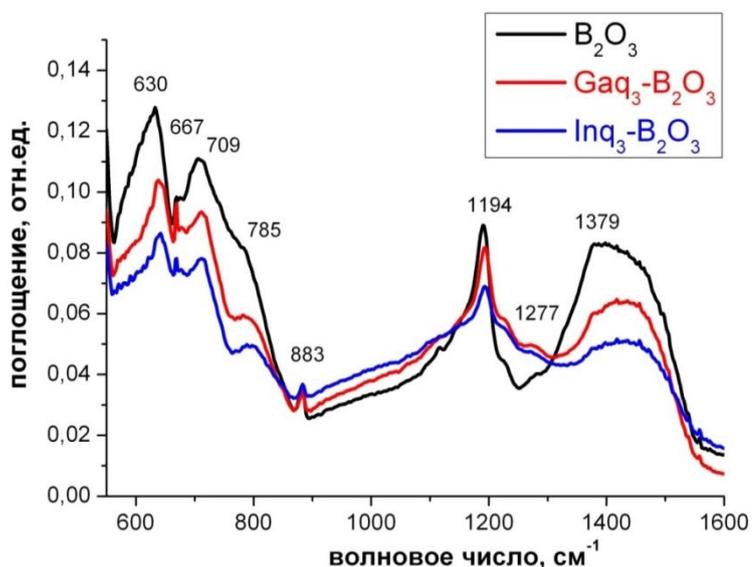


Рис. 3.39. ИК-спектры B_2O_3 и гибридных материалов на основе Inq_3 и Gaq_3 .

Таблица 3.15 – Колебания основных группировок B_2O_3 [290]

Частота, cm^{-1}	Колебания	Структурная единица
На основе BO_3 группировка (тройная координация)		
1380-1400	$B-O-B$ растяжение BO_3 без мостикового кислорода (валентные колебания)	B_3O_6
1250-1500	$B-O$ растяжение в борксольном кольце с тремя мостиковыми кислородами (валентные колебания)	B_3O_6
1200	BO_3 изолированные треугольники (валентные колебания)	BO_3
650-700	BO_3 изгиб (деформационное колебание)	$(B_3O_6)^{3-}$, $(B_4O_9)^{4-}$
На основе BO_4 группировка (четверная координация)		
880-900	$B-O$ растяжение в BO_4 с участием кислородно-связанных групп (валентные колебания)	$(B_4O_9)^{4-}$
785	Симметричное колебание шестичленного борксольного кольца с BO_4 -группой (валентные колебания)	$(B_4O_9)^{4-}$
650-300	Изгиб $B-O-B$, деформационные колебания различных боратных групп.	

Сложности определения структуры ГМ методами колебательной спектроскопии связаны, по-видимому, с тем, что для получения оптически качественных ГМ оптимально использовать около 0,1 масс.% люминофора относительно стеклянной матрицы (рабочая концентрация). Такие маленькие концентрации не фиксируются на фоне интенсивных полос колебаний материала матрицы. Для исследования структуры были синтезированы образцы ГМ (на основе матриц М1, М2 и М3 и люминофоров Liq, Znq₂ и Eu(NTA)₃(Phen)) с повышенной в 5 раз концентрацией люминофора (повышенная концентрация), что привело к ухудшению оптического качества, появлению в образцах микропузырьков и включений.

На спектре ИК-поглощения матриц (рис.3.40) видны полосы типичные для боратных и боросиликатных стекол.

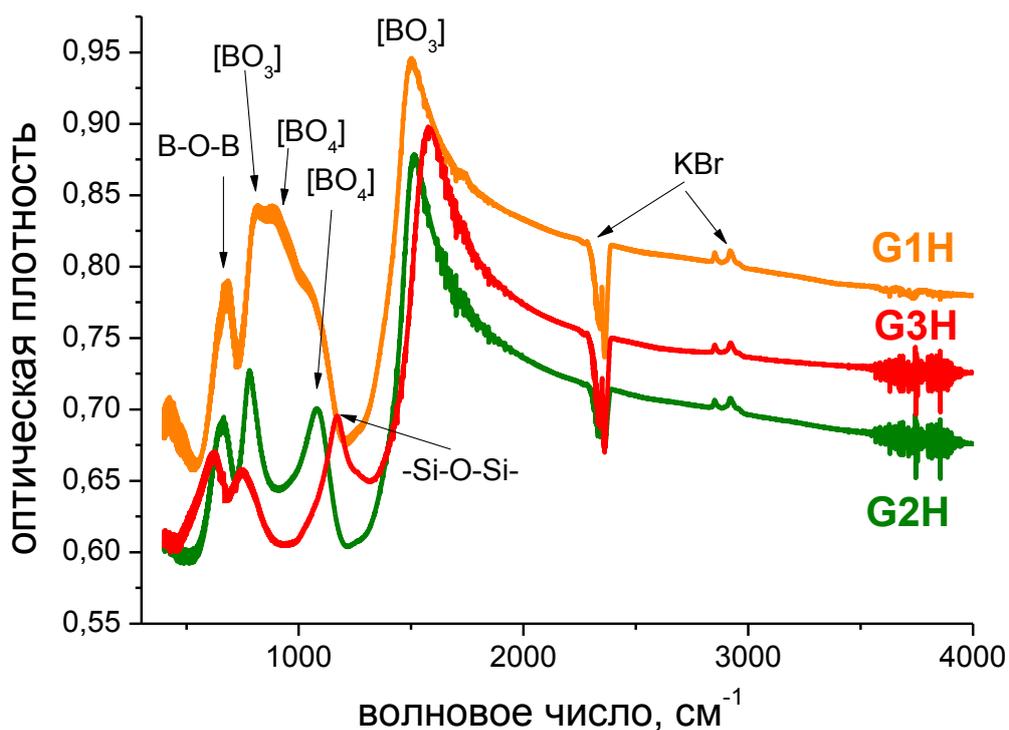


Рис. 3.40. Спектры ИК-поглощения стеклянных матриц

Спектры ГМ с рабочей концентрацией органических люминофоров не отличаются от приведенного выше. Отнесение полос к колебаниям группировок стекла показано в табл. 3.16.

Таблица 3.16 – Частоты ИК-поглощения и их соотношение с колебаниями группировок в стеклянных матрицах

Линии, см ⁻¹	Матрицы	Колебания [291, 292, 293, 294]	Комментарий
640-675	M1, M2, M3	Симметричные колебания В-О-В	С увеличением концентрации В ₂ О ₃ линия смещается в область больших частот
750-800	M1, M2, M3	Деформационные колебания В-О в треугольниках ВО ₃	С увеличением концентрации В ₂ О ₃ линия смещается в область больших частот
880	M1	Валентные колебания В-О в ВО ₄ с участием мостикового кислорода	-
1060-1080	M1, M2	Валентные колебания В-О в ВО ₄	-
1160	M3	Колебания цепочки -Si-O-Si-	-
1500-1580	M1, M2, M3	Валентные колебания В-О-В в треугольниках ВО ₃	С увеличением концентрации В ₂ О ₃ линия смещается в область меньших частот

Основные узкие линии ИК-поглощения органических люминофоров сосредоточены в области 500-1700 см⁻¹, а также имеется широкая полоса в диапазоне от 3200 до 3440 см⁻¹.

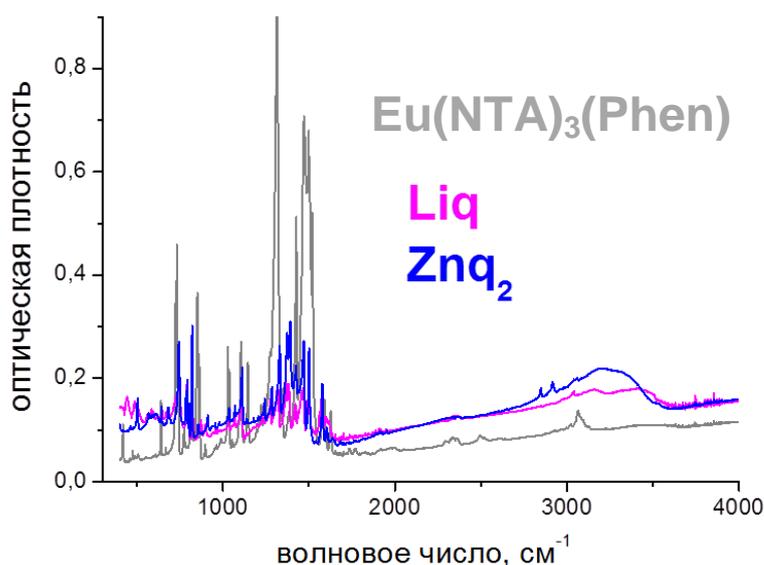


Рис. 3.41. Спектры ИК-поглощения люминофоров

Для ГМ с повышенной концентрацией люминофоров на всех спектрах (рис.3.42) видно, что добавление органического компонента не влияет на основные полосы поглощения матриц. Однако, в области 3440 см^{-1} появляется широкая полоса (отмечена на рис. 3.42 стрелками), которой нет в исходных матрицах. При исследовании ИК-спектров использованных люминофоров обнаружена полоса в диапазоне от 3200 до 3440 см^{-1} . Такая полоса наблюдается в органических люминофорах и некоторых неорганических стеклах, и может быть приписана колебаниям водородных связей [295], связей между ароматическими кольцами и ОН-группами [296, 297], колебаниям N-H [298], а в стеклах – колебаниям воды [258] и связи В-ОН [292].

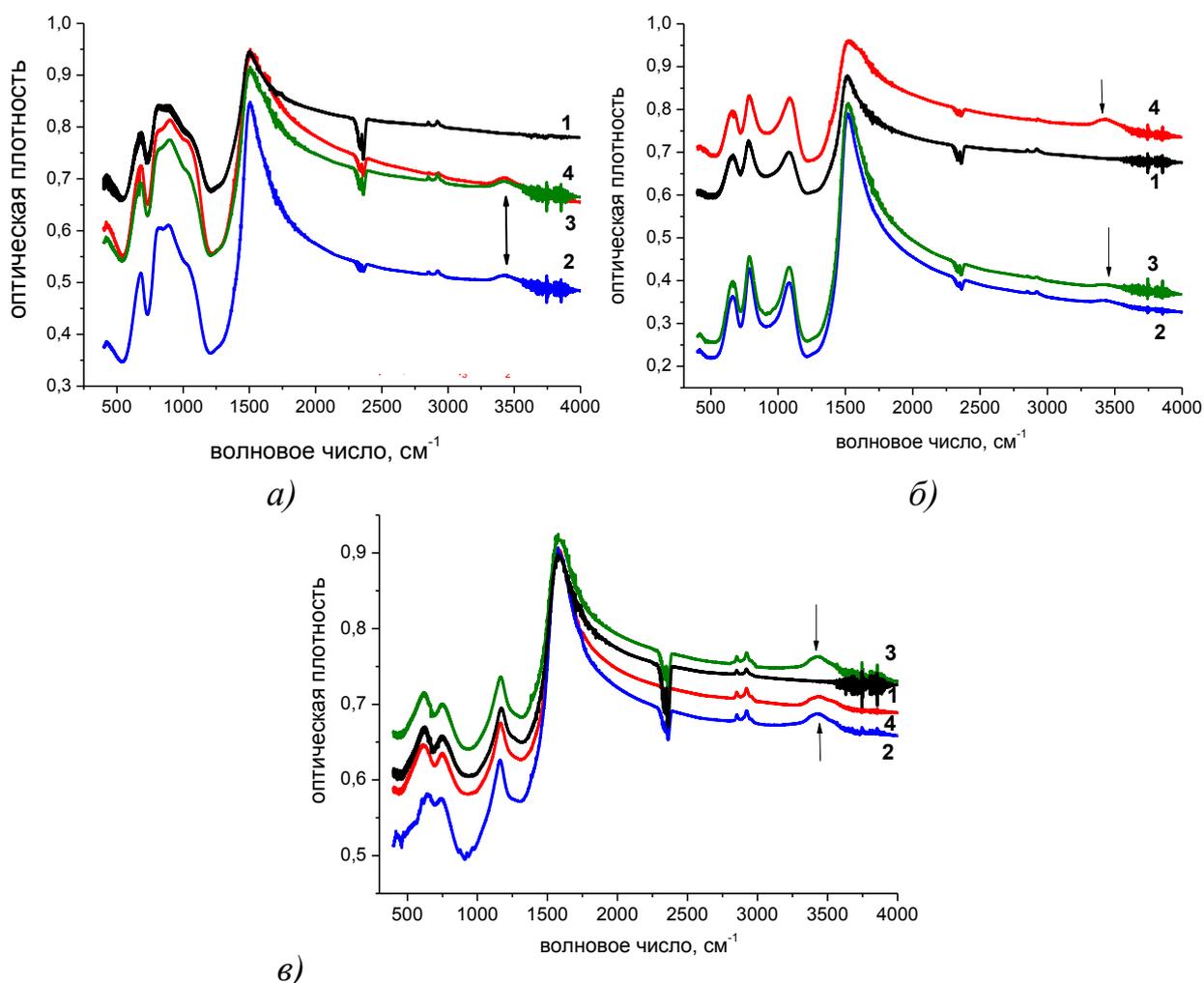


Рис. 3.42. Спектры ИК-поглощения ГМ: а) М1, б) М2, в) М3:
 1 – исходная матрица, 2 – Liq, 3 – Znq₂, 4 - Eu(NTA)₃(Phen)
 Стрелками показаны изменения в области 3440 см^{-1}

Таким образом, в люминесцентных ГМ с повышенной концентрацией люминофоров обнаружена полоса поглощения в ИК-области, которая может свидетельствовать о наличии в структуре ГМ новых связей, отсутствующих в исходных стеклах. Полоса была обнаружена благодаря тому, что в матричных стеклах в этой области отсутствуют какие-либо полосы, тогда как узкие полосы колебаний в лигандах люминофоров в области $400-1750\text{ см}^{-1}$ маскируются интенсивными полосами колебаний боратной или боросиликатной матрицы.

Для определения чувствительности метода к полосам колебаний фрагментов органических лигандов был проведен эксперимент с исследованием механических смесей порошков матричного стекла и органических люминофоров. Были приготовлены смеси порошков с различным содержанием люминофора – от 0,05 масс.% до 1 масс.%. Оказалось, что уловить узкие пики колебаний органических группировок удастся при концентрации более 0,1 масс.%. Линии ГМ (полученного на основе такой же матрицы и люминофора) проявляются при концентрации 0,5 масс.%. При этом можно определить линии колебаний хинолиновой группы, связей C-N и C=O (рис. 3.43).

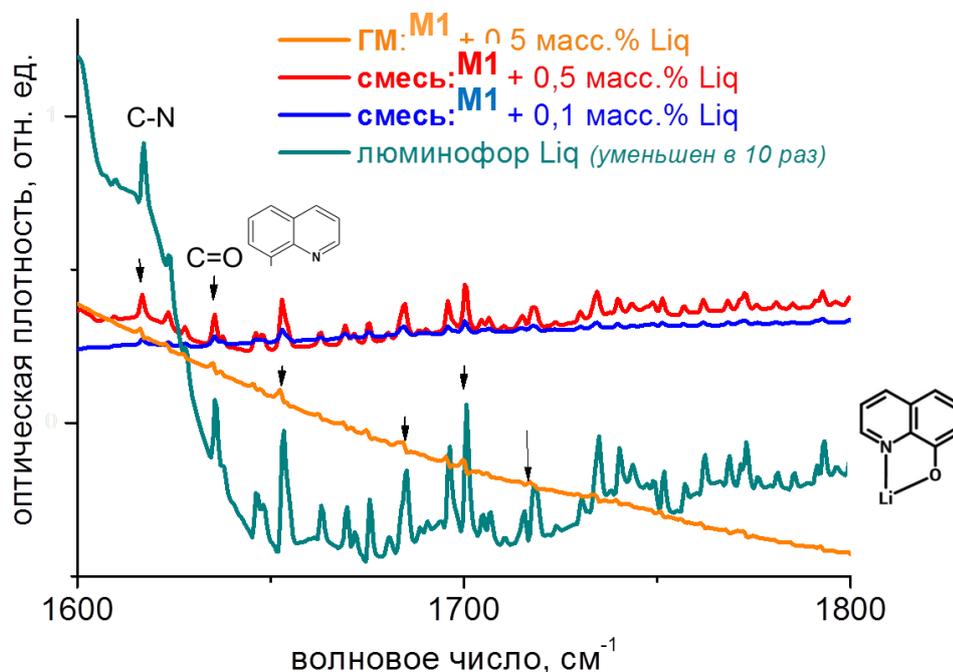


Рис. 3.43. Спектры ИК-поглощения ГМ, смесей матрицы M1 и Liq и порошкового Liq.

Видимо, при высокотемпературном синтезе ГМ в материале остается около 1/5 от введенного органического компонента. Однако данный эксперимент прямо показывает, что при расплавном синтезе часть органических компонентов сохраняется в ГМ.

ГМ с повышенным содержанием органического компонента проявляют люминесценцию, близкую к люминесценции ГМ с рабочими концентрациями (рис. 3.44).

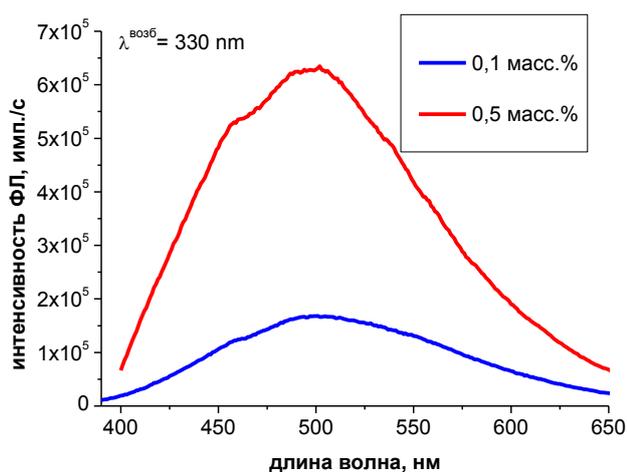


Рис. 3.44. Спектры ФЛ ГМ (M1+Liq).

Интенсивность люминесценции оказалась практически пропорциональна концентрации органических компонентов, что может свидетельствовать о том, что при синтезе термической деструкции подвергается примерно равная доля органики.

В структуре ГМ, полученных по расплавной методике, сохраняются фрагменты органических лигандов, которые можно зафиксировать методами колебательной спектроскопии. Приблизительная оценка доли органических лигандов, остающихся в ГМ, и не подвергшихся термической деструкции составляет около 20%.

3.5. Выводы по главе 3

1. Предложена новая методика синтеза люминесцентных органо-неорганических материалов путем обменной реакции в расплаве легкоплавких стекол. Показана применимость этой методики к легкоплавким матрицам V_2O_5 и свинцово-фторо-боратым стеклам с применением органических люминофоров β -дикетонатов РЗЭ, 8-оксихинолятов ряда металлов и отдельных лигандов. Полученные ГМ обладают широкополосной люминесценцией в области 400-700 нм.
2. При применении низкотемпературной растворной методики синтеза ГМ, обменная реакция, приводящая к образованию излучающих центров, связанных с Рb-комплексами, происходит в ходе соосаждения, однако часть органических компонентов захватывается осаждаемым PbF_2 в молекулярном виде. Термообработка при температурах ниже температуры разложения органических компонентов инициирует обменную реакцию и образование связей между захваченными молекулами или молекулярными фрагментами и ионами Pb^{2+} . Методика соосаждения с последующей термообработкой позволяет получать порошковый люминесцентный ГМ (в том числе, используя отдельные лиганды) в более мягких температурных условиях, чем расплавная методика.
3. В тонких пленках, содержащих органический люминофор и неорганическую матрицу обменную реакцию можно инициировать непрерывным или фемтосекундным лазером, при этом будут формироваться оптические центры, по своим спектрально-люминесцентным свойствам близкие к центрам в ГМ, полученным по расплавной или растворной методикам.
4. Исследование структуры ГМ, полученных по расплавной методике, показало, что в структуре сохраняются фрагменты органических лигандов, при этом может сохраняться до 20 % органического компонента.

ИТОГИ РАБОТЫ

- 1 Проведены экспериментальные исследования и получены данные справочного характера по взаимосвязи между условиями синтеза, составом и спектрально-люминесцентным характеристикам материалов с различной степенью упорядочения, получаемых в системах: $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$ ($M^1=Ba, Pb, La, Gd$; $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$; $X=F, Cl$).
- 2 Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере оксогалогенидных систем $PbF_2-NdF_3-LaF_3-PbO-B_2O_3$, $PbF_2-ErF_3-LuF_3-PbO-B_2O_3$.
- 3 Установлено, что в системах $PbF_2-NdF_3-PbO-B_2O_3$, $PbF_2-EuF_3-PbO-B_2O_3$, $PbF_2-ErF_3-PbO-B_2O_3$ возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации. Полученные стеклокристаллические материалы нашли применение в качестве люминесцентных компонентов маркировочных композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.
- 4 Разработаны стеклянные материалы на основе фтороборатов гадолиния, активированного Nd^{3+} , которые перспективны в качестве диагностического зонда и препарата бор-нейтрон-захватной терапии рака. Предварительное исследование фармакокинетики наночастиц состава $19Gd_2O_3-62B_2O_3-2Nd_2O_3-17Na_2O$ на лабораторных мышах с перевитыми

опухолями карциномы Эрлиха показало отсутствие выраженного токсического эффекта и симптомов интоксикации.

- 5 Впервые синтезированы объемные люминесцентные органо-неорганические материалы путем проведения обменной реакции в расплаве B_2O_3 и расплавах стекол составов $80PbF_2-20B_2O_3$, $62PbF_2-26B_2O_3-12SiO_2$ и $55PbF_2-30B_2O_3-5ZnO-10SiO_2$ между элементами расплавов и органическими люминофорами – β -дикетонатами РЗЭ (Eu, Nd, Yb, Gd, Y) и 8-оксихинолятами металлов (Li, Na, K, Rb, Mg, Sr, Zn, Sc, Al, Ga, In) – или отдельными лигандами (1,10-фенантролин и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион). Полученные ГМ обладают широкополосной люминесценцией в области 400-700 нм и временами жизни люминесценции порядка 10^1-10^2 наносекунд.
- 6 Разработана концепция синтеза объемных и наноразмерных пленочных люминесцентных гибридных материалов путем проведения обменной реакции между катионами неорганической матрицы и органическими лигандами в индивидуальных бинарных фазах, гетерофазных тонкопленочных структурах и в расплавах оксогалогенидных легкоплавких стекол. Инициирование обменной реакции возможно термическим или лазерным воздействием, а также проведением реакции в агрессивной среде.

Список литературы

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015. V. 172. P. 22–50.
2. Auzel F., Pecile D., and Morin D. Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion // *J. Electrochem. Soc.* 1975. V. 122. P. 101–107.
3. Beggiora, I.M. Reaney, Seddon A.B., Furniss D., Tikhomirova S.A. Phase evolution in oxy-fluoride glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids* V.326&327. 2003. P.476–483.
4. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q., Chen J. The effect of PbF_2 content on the microstructure and upconversion luminescence of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$ glass ceramics // *J. Non-Cryst. Sol.* V. 354. 2008. P. 3428.
5. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Москалева К.С. Люминесцентные свойства иттербий-эрбиевой наноструктурированной свинцовофторосиликатной стеклокерамики при низкой температуре // *Оптика и спектроскопия*. 2013. Т. 114, № 5. С. 818-823.
6. Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенигин А.Н. Оптическая стеклокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами. // *Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33. № 1. С. 12-19.
7. Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J. Up-conversion luminescence of Er^{3+} in transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics. // *Journal of materials science*, V. V.33. 1998. P.63 -67.
8. Qiu J., Kanno R., Kawamoto Y., Bando Y., Kurashima K. Microstructure of transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics with highly efficient Er^{3+} up-conversion luminescence // *Journal of materials science letters*, V. 17. 1998. P.653-65.
9. Silva M.A.P., Briois V., Poulain M., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. Glasses and glass ceramics in system $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ // *J.Optoelectron.Adv.Mater.*, 2002. V. 4. № 3. P. 799.
10. Silva M.A.P., Briois V., Poulain M., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and glass ceramics. // *J.Phys.Chem.Solids*. 2003. V. 64. P. 95.
11. X. Qiao, X. Fan, M. Wang, X. Zhang. Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics. // *Optical Materials*. V. 27. 2004. P.597–603.

12. Duan Z., Zhang J., He D., Sun H. Hu L. Effect of CdF₂ addition on thermal stability and up-conversion luminescence properties in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride silicate glasses. // Mater.Chem.Phys. 2006. V. 100. № 2-3. P. 400.
13. Zhao D., Qiao X., Fan X., Wang M. Local vibration around rare earth ions in SiO₂-PbF₂ glass and glass ceramics using Eu³⁺ probe. // Physica B. V. 395. 2007. P.10–15.
14. Киприянов А.А., Карпухина Н.Г., Оксигалогенидные силикатные стёкла.// Физика и химия стекла. Т 32. №1. С.3-40.
15. Beggiora M., Reaney I.M., Seddon A.B. Phase evolution in oxy-fluoride glass ceramics. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326&327. 2003. P. 476-493.
16. Sarakovskis A., Kriekė G., Upconversion luminescence in erbium doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal NaYF₄ nanocrystals. // J. Europ. Ceram. Soc. V. 35. 2015. P. 3665-3671.
17. Pisarska J., Ryba- Romanowski W., Dominiak-Dzik G. Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V.45. P. 223–225.
18. Pisarska J., Pisarski W.A. Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. Visible and infrared spectroscopy of Pr³⁺ and Tm³⁺ ions in lead borate glasses. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. V.716. №34. P. 6171-6184.
19. Jose Ezequiel de Souza «Estudo das propriedades electricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela tecnica de espectroscopia de impedancia»// Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Fisica de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do titulo de Mestre em Ciências: Fisica Aplicada. São Carlos- São Paulo, 2005, p. 91.
20. P. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, V.N. Sigaev. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system // Journal of Non-Crystalline Solids. V. 258. 1999. P.1-10.
21. Zhou D., Wang R., He X., Yi J., Song Z., Yang Z., Xu X., Yu X., Qiu J., Color-tunable luminescence of Eu³⁺ in PbF₂ embedded in oxyfluoroborate glass and its nanocrystalline glass // Journal of Alloys and Compounds. V. 621. №5. 2015. P. 62-65.
22. Klimesz B., Dominiak-Dzik G., Zelechower M. Optical study of GeO₂-PbO-PbF₂ oxyfluoride glass single doped with lanthanide ions // Optical Materials. 2008. V.30. P. 1587-1594.

23. Арутюнян Н.М., Оганесян Р.М., Халилев В.Д. Исследование стекол системы $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ // Физ. и хим. стекла. 1986, Т. 12, № 5, С. 579-582.
24. Ватлина М.И., Исаев В.А., Игнатъев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Соколов М.Е., Храпко Н.В. Анализ структуры кристаллической фазы в оксигалогенидной стеклокерамике // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы Всероссийской конференции. Краснодар, 2011. С. 131-144.
25. Bensalem C., Mortier M., Vivien D., Diaf M. Optical investigation of $\text{Eu}^{3+}:\text{PbF}_2$ ceramics and transparent glass-ceramics // Optical Materials. V. 33. 2011. P. 791-798.
26. Silva M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulain M., Villain F., Ribeiro S.J.L.. Synthesis and structural investigations on $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and transparent glass-ceramics. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63, № 4. P. 605-612.
27. Yi L.X., Wang M., Feng S.Y., Chen Y.K., Wang G.N., Hu L.L., Zhang J.J. Emissions properties of $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ transition sensitized by Er^{3+} and Yb^{3+} in fluorophosphate glasses // Optical Materials. 2009. V. 31. P. 1586 – 1590.
28. Павлушкин Н. М., Саркисов П. Д., Гуревич Б. М. Влияние фтора на вязкость ряда шлаковых стекол системы $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Тр. МХТИ им. Менделеева. Вып. 63. Силикаты. С. 1969. С. 62-66.
29. Tanabe S. Spectroscopic studies on multiphonon processes in erbium doped fluoride and oxide glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 256-257. P. 282-287.
30. Kapoor, H. B. George, A. Betzen, Mario A. atigato, S. Feller. Physical properties of barium borate glasses determined over a wide range of compositions // Journal of Non-Crystalline Solids, V.270, 2000, P. 215-222
31. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.
32. Пржеvusкий А.К., Никоноров Н.В., «Конденсированные лазерные среды». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009, с. 147.
33. Поминова Д. В. Ап-конверсионное преобразование лазерного излучения кристаллическими биомаркерами, содержащими ионы $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$: дис. канд. ф.-м. наук. М., 2017.124 с.
34. Qin G., Lu J., Bisson J.F., Feng Y., Ken-ichi Ueda, Yagi H., Yanagitani T. Upconversion luminescence of Er^{3+} in highly transparent YAG ceramics // Solid State Communications. V.132. 2004. P. 103-106

35. Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Kisel V.E., Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kuleshov N.V. Crystal growth and laser properties of new $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=Yb, Er) crystals // *J. of Optical Materials*. V.30. 2006. № 1. P. 161-163
36. Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Oleg V. Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Leonyuk N.I. Efficient 1 W continuous-wave diode-pumped Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser // *Optics Letters*. V.32. 2007. P. 3233-3235
37. Denker B., Osiko V., Galagan B. et al. *Advanced Solid-State Lasers 2002 Conference Technical Digest*. Quebec City, Canada. February 3-6, (2002) P. TuB5
38. Ganem J., Bowman S. R. Use of thulium-sensitized rare earth-doped low phonon energy crystalline hosts for IR sources // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V.8. P. 455
39. Vilejshikova E.V., Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B., Yumashev K. V. Up-conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics with $\text{PbF}_2:(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{RE}^{3+})$ (RE = Tm, Ho, or Er) nanocrystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. V. 83, № 5. 2016. P. 723–729
40. Hewak D.W., Deol R.S., Wang J., Wylangowski G., Medeiros Neto J.A., Samson B.N., Baro M.D. Low phonon-energy glasses for efficient 1.3 μm optical fibre amplifiers // *Electronics Letters*. 1993. V.29 №2. P. 237
41. Stone J.L., Reszler A., Aka G., Kahn-Harari A., Reynolds T.A. *Proc. SPIE*. 2001. V. 4268, P. 175-179.
42. Фёдоров П.П., Соболев А.А., Ткаченко Е.А., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Каргин Ю.Ф., Боярков В.С., Закалюкин Р.М. Фазовые равновесия при выращивании монокристаллов метабората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *Журнал Неорганической Химии*. Т 47, №7. 2002. С.1150-1158.
43. Joo C., Werner-Zwanziger U., Zwanziger J.W. The ring structure of boron trioxide glass // *Journal of Non-Crystalline Solid*. V.261. 2000. P. 282-286.
44. Krogh-Moe J., Ihara M. On the crystal structure of barium tetraborate, $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst*. 1969. B25, P. 2153-2154.
45. Frohlich R. Crystal structure of the low-temperature form of BaB_2O_4 // *Z. Krist*. 1984. b. V.168. P.109-112.
46. Voronko Yu.K., Gorbachev A.V., Osiko V.V., Sobol A.A., Feigelson R.S., Route R.K. Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high temperature Raman spectroscopy // *J.Phys. Chem. Solids*, 1993. V.54, №11. P.1579-1585.

47. Scott J. F. Raman spectra of BaClF, BaBrF и SrClF // The Journal of chemical physics. 1968. V. 49. P. 2766-2769
48. Lage M.M., Righi A., Matinaga F.M., Gesland J-Y. and Moreira R.L. Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the β -YF₃ structure // J. Phys.: Condens. Matter. V.16. 2004. P. 3207–3218.
49. Rotureau K., Daniel Ph. and Gesland J.Y. Vibrational and electric properties of the lanthanide trifluorides GdF₃, TbF₃, ErF₃ and YbF₃ studied by Raman spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. V. 59. 1998. P. 969–980.
50. Ney P., Fontanam M.D., Maillard A. and Polgar K. Assignment of the Raman lines in single crystal barium metaborate (β -BaB₂O₄) // J. Phys.: Condens. Matter. V.10. 1998. P. 673 – 681.
51. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 4. С. 404-434
52. Hull S. and Berastegui P. Superionic phases in the (PbF₂)_{1-x}-(MF)_x, M = K, Rb and Cs, systems // J. Phys.: Condens. Matter. V.11. 1999. P. 5257–5272.
53. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides // Institute of Crystallography, Moscow, Russia; Institute d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000
54. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N., Mallia M.B. Phase relation studies in Pb_{1-x}M'_xF_{2+x} systems (0.0 ≤ x ≤ 1.0; M' = Nd³⁺, Eu³⁺ and Er³⁺) // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5, P. 1746
55. Каримов Д. Н., Сорокин Н. И., Чернов С. П., Соболев Б. П., Рост оптических кристаллов MgF₂, их ионная проводимость в состоянии "as grown" и после частичного пирогидролиза // Кристаллография. Т. 59, № 6. 2014. С. 1020-1024.
56. Kassab L.R.P., Courrol L.C., Wetter N.U., Gomes L., Salvador V.L.R., Morais A. S., Lead fluoroborate glass doped with ytterbium // Journal of Alloys and Compounds. V. 344. 2002. P. 264–267.
57. Guinhos F.C., Nobrega P.C., Santa-Cruz P.A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm³⁺ –Yb³⁺ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. // Journal of Alloys and Compounds. V.323–324. 2001. P. 358–361.
58. Xu Y., Gong X., Chen Y., Huang M., Luo Z., Huang Y. Crystal growth and optical properties of YbAl₃(BO₃)₄: a promising stoichiometric laser crystal // Journal of Crystal Growth. V. 252. 2003. P. 241–245
59. Ratnakaram Y.C., Buddudu S. Optical absorption spectra and laser analysis of Nd³⁺ in fluoroborate glasses // Solid State Communications. 1996. V. 97, №. 8. P. 651-655

60. Veerabhadra A. Rao, Snnivasa M. Reddy, Ravi V. Kumar & Veeraiah N. Dielectric dispersion in $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system doped with Cr_2O_3 // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. V. 45. 2007. P. 926-934
61. Соколов И. А., Мурын И. В., Мельникова Н. А., Пронкин А. А. Электрические свойства и строение галогенсодержащих свинцовооборотных стекол. I II. Система $\text{PbF}_2\text{-PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ // *Физика и химия стекла*. 2002. Т. 28, № 5. С. 433-439.
62. Angel C.A., Scamehorn C.A., List D.J., Kieffer J. Glassforming liquid oxides at the fragile limit of the viscosity temperature relationship. // *Glass'89. Proc. XV Intern. Congress on glass*. 1989. V.1a. Leningrad. Nauka, 1989. P 204-209.
63. Levin E. M., C. R. Robbins, J. L. Waring // *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 1961. V.44, № 2, P. 87-92
64. De Araujo A.C. V., Weber I.T., Santos B.S., da Silva B.J.P., de Mello R.P. Jr., Alves S. Jr., de Sa G.F., de Mello Donega C. Spectroscopy and crystallization behavior of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ binary glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 219. 1997. P. 160-164.
65. De Araujo A.C.V., Weber I.T., Fragoso W.D., de Mello Donega C. Luminescence and properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{:Ln}$ ($\text{M}=\text{Nb(V)}$ or Ta(V)) and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-PbO/Bi}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 275–277. 1998. P. 738–741.
66. Кислородные соединения РЗЭ. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. 480 с.
67. Joo C., Werner-Zwanziger U., Zwanziger J.W. The ring structure of boron trioxide glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 261. 2000. P. 282-286.
68. Verhoef A. H., Hartog H. W. Structure and dynamic of alkali borate glasses: a molecular dynamics study // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 182. 1995. P. 235-2472.
69. Zyubin A.S., Dembovsky S.A., Kondakova O.A. Quantum chemical study of the network modification in vitreous B_2O_3 .// *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 224. 1998. P. 291–298.
70. Ramos M.A., Moreno J.A., Vieira S., Prieto C., Fernandez J.F. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in B_2O_3 glasses.// *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 221. 1997. P. 170–180.
71. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, V.N. Sigaev. Structure and crystallization behavior of glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.// *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 258. 1999. P. 1-10.

72. Zhiwu Pei, Qinghua Zeng, Qiang Su. The application and a substitution defect model for Eu^{3+} - Eu^{2+} reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO_4 anion groups. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. V. 61. 2000. P. 9–12.
73. Леонюк Н. И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов. Издательство МГУ. 1983 г. 216 с.
74. Кузнецов С.В., В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // *Успехи химии*. Т. 75, №12. 2006. С. 1193-1211.
75. Ардашникова Е.И. «Неорганические фториды» // *Соросовский образовательный журнал*. Т. 6, №8. 2000. С.54-60.
76. Callow R. J. The solubility of fluorides in glass. Part I // *J. Soc. Glass Technol.* 1949. V. 33. № 153. P. 255–266.
77. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г. Закономерности усвоения галогенов щелочносиликатными стеклами // *Тр. III науч. сессии УНЦХ СПб*. СПб, 2004. С. 70–72.
78. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г., Молодожен В. А. Исследование влияния хлоридных добавок на свойства щелочно-силикатных стекол // *Физ. и хим. стекла*. 2004. Т. 30. № 4. С. 440–451.
79. Hill R., Wood D., Thomas M. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 1767–1774.
80. Trnovcova V., Garashina L.S., Kubla A. S, Fedorov P.P., Cicka R., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Structural aspects of fast ionic conductivity of rare earth fluorides // *Solid State Ionics*. V. 157. 2003. P. 195– 201
81. Dorendos P. The intensity of the 173 nm emission of LaF_3 : Nd^{3+} scintillation crystals // *Jornal of Luminescence*. V. 69. 1996. P.229-233.
82. Bauman R. P. and Porto S. P. S. Lattice Vibrations and Structure of Rare-Earth Fluorides // *Phys. 1967. Rev.* V. 161. № 3. P. 842–847.
83. Выпринцев Д.И., Новоселов И.И. Синтез исходных компонентов и выращивание кристаллов LaBr_3 :Ce и LaCl_3 :Ce. // Тезисы доклада XII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2006). Москва, 23-27 октября 2006 года. – М.: ИК РАН, 2006 с. 283
84. Van der Marel J., Bom V.M., van Eijk C.W.E., Hollander R.W., Sarro P.M., A microgap photomultiplier for the read-out of a LaF_3 :Nd(10%) scintillator // *Nuclear Instruments Methods in Physics Research A*. V. 4101. 1998. P. 229-237.

85. Courrol L.C., Kassab L.R.P., Cacho V.D.D., Tatumi S.H., Wetter N.U. Lead fluoroborate glasses doped with Nd^{3+} . // Journal of Luminescence. V. 102–103. 2003. P. 101–105.
86. Ho-Soon Yang, Sean M. Kirkpatrick, Dennis W.M. Nonequilibrium phonon dynamics in $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. // Journal of Luminescence. 1998. V. 76&77. P. 540-543.
87. Bowman S.R., Ganem J., Feldman B.J., Kueny A.W. Infrared laser characteristics of praseodymium-doped lanthanum trichloride // IEEE Journal of quantum electronics, V. 30, № 12, 1994.
88. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып.5. Двойные системы. Ч.1. Л.: Наука, 1985. – 384 с.
89. Постников В.С. Оптическое материаловедение: курс лекций / В.С. Постников. – Пермь :Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 280 с.
90. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. - 175 с.
91. Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Пронкин А.А. О природе носителей электрического тока в бесщелочных стеклах на основе оксидов кремния, бора и фосфор // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. С. 593-612
92. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Джианг Гуо-чанг, Джинглин Ю. Фазовые превращения и структура расплава метасиликата кальция // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, №8, С. 1-6
93. Izumitani T., Rep.Governm.Ind.Res.Inst.Osaka. 1958. № 311. P. 59
94. Imaoka M., J.Inst.Ind.Sci.Univ.Tokyo. 1961. V. 13, № 11, P. 441
95. Hayakawa J., JP Patent No.59213640 Int.Cl C 03 C 3/16, 3/18, 3/30, <http://ep.espacenet.com/>, 1984.
96. Zhang Lipeng and Yuan Qihua. J.Chin.Silic.Soc. 1986. V. 14, № 2, P. 241.
97. Hirao K., Tsujimura A., Soga N. J.Soc.Mater.Sci.Jpn, 1990, V. 39, № 438, P. 283.
98. Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J. Up-conversion luminescence of Er^{3+} in transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics //Journal of materials science, V. 33. 1998. P.63-67.
99. Qiu J., Kanno R., Kawamoto Y. Bando Y., Kurashima K. Microstructure of transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics with highly efficient Er^{3+} up-conversion luminescence. // Journal of materials science letters. V. 17. 1998. P.653-65.

100. Buchner P., Burckhardt W. and Gerth K., DD Patent No.246978 Cl 4 C 03 C 3/102, 3/112, Bekanntmachungen, 1987, №. 2.
101. Coon J., Horton M., Shelby J.E. Stability and crystallization of lead halosilicate glasses // J.Non-Cryst.Solids. 1988, V. 102, № 1-3, P. 143-147.
102. Osaka A., Wang Yu Hu, Kobayashi M., Miura Y. and Takahashi K. Packing of atoms in lead halosilicate glasses of low silica content // Journal of Non-Crystalline Solids. 1988. V. 105. № 1-2. P. 63.
103. Goldammer S., Runge A., Kahnt H. New fluoride-conducting glass-ceramics in the system $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ // Solid State Ionics. 1994. V. 70-71. pt I, P.380-384
104. Пронкин А. А., Коган В. Е., Соколов И. А., Тарлаков Ю. П. Электрические свойства и строение свинцовосиликатных стекол, содержащих фтор // Физика и химия стекла. 1995, Т. 21, № 5. С. 496-506.
105. Соколов И.А., Мурин И.В., Виемхефер Х.-Д., Пронкин А. А. Транспортные процессы в стеклах системы $\text{PbF}_2\text{-PbO}\cdot\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 4, С. 509-516.
106. Ключев В.П. Зависимость дилатометрических свойств стекол от их структуры. II. Силикатные, фосфатные, фторсодержащие и титансодержащие стекла // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 2, С. 271-285.
107. Stemmermann, P. & Pöllmann, H. Lead silicate apatites - Structure models and anion condensation of "phase X" by powder data // EPDIC II, Twente, (1992)
108. Лазерные кристаллы. А.А. Каминский М., «Наука», 1975 – 256 с.
109. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.- 184.
110. Bowman S.R., Shaw L.B., Feldman B.J., Ganem J. A 7- μm praseodymium-based solid-state laser // IEEE Journal of quantum electronics, V. 32, № 4, 1996.
111. Tick P.A., Borrelli N.F., Reaney I.M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials // Optical Materials. V.15. 2000. P. 81-91.
112. Кузнецова В. В., Кожан Т. М., Першукевич П. П., Сергеев И. И., Хоменко В. С., Чернявский В. А. Концентрационные эффекты, проявляющиеся в люминесценции ионов Tm^{3+} в оксихлоридной матрице. // Журнал прикладной спектроскопии. Т.69, 2002, № 4. С.511-518.

113. Mortier M., Monteville A., Patriarche G., Maze G., Auzel F. New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics // *Optical Materials*. V.16. 2001. P. 255-267.
114. Guinhos F.C., Nobrega P.C., Santa-Cruz P.A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm^{3+} – Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. V.323–324. 2001. P. 358–361.
115. Goutaland P. Jander, W.S. Brocklesby, Guojun Dai. Crystallization effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics // *Optical Materials*. V.22. 2003. P. 383-390.
116. MacFarlane D.R., Javorniczky J., Newman P.J., Booth D.J. Enhanced fluorescence from nano-crystallized erbium-doped fluoroaluminate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 256&257. 1999. P. 366-371.
117. Chen X.B., Nie Y.X., Du W.M., Sawanobori N. The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between ErYb:oxyfluoride glass and vitroceramics // *Optics Communication*. 2000. V. 184. P. 289-304.
118. Wang X.J., Zeng H.R., Jia D., H.Huange S., Meltzer R.S., Dejneka M.J., Yen W.M. Spectroscopy of different sites in Pr^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics // *Microelectronics Journal*. 2003. V. 34, P.549-551.
119. Осико В.В. Лазерные материалы: Избранные труды. – М.: Наука, 2002.
120. Zhang Jun-Jie, Kawamoto Yoji, and Dai Shi-Xun. Infrared-to-green up-conversion luminescence and mechanism of Ho^{3+} , Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics // *Chinese Physics*. V. 13 № 7. 2004. P. 1161.
121. Ratnakaram Y.C., Buddudu S. Optical absorption spectra and laser analysis in fluoroborate glasses // *Solid State Communication*. V.97, №8. 1996. P.651-655.
122. Balda R., Fernandez J., Sanz M., Oleaga A., De Pablos A., Fernandez-Navarro J.M. Site-selective spectroscopy of Nd^{3+} ions in heavy metal oxide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 256&257. 1999. P. 271-275.
123. Pan J., Hu Z., Lin Z., Wang G. Growth and spectral properties of Nd^{3+} -doped $Sr_3Y(BO_3)_3$ crystal. // *Journal of Crystal Growth*. V. 260. 2004. P. 456–459.
124. Ключев В. П. Зависимость дилатометрических свойств стекол от их структуры. I. Боратные, алюмоборатные и свинецсодержащие стекла // *Физика и химия стекла*. Т. 31, №6. 2005. С. 1028-1042.
125. ГОСТ 10134.1-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98 °С.

126. Dai N., Hu L., Yang J., Dai S., Lin A. Spectroscopic properties of Yb³⁺-doped silicate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 363. 2004. P.1–5
127. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A. Near-infrared luminescence of rare earth ions in oxyfluoride lead borate glasses and transparent glass-ceramic materials // *Optica Applicata*. V. 38 № 1. 2008. P. 211–216.
128. Pisarski W.A., Pisarska J., Lisiecki R., Grobelny Ł., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. Erbium-doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers // *Chemical Physics Letters*. V.472. №4–6. 2009, P. 217–219.
129. Pisarski W.A., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Pisarska J. Role of PbO substitution by PbF₂ on structural behavior and luminescence of rare earth-doped lead borate glass // *Journal of Alloys and Compounds*. V.451 № 1–2. 2008. P. 220–222.
130. Pisarski W.A., Goryczka T., Pisarska J., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Effect of heat treatment on Er³⁺ containing multicomponent oxyfluoride lead borate glass system // *Journal of Non-Crystalline Solids* V. 354 №2–9. 2008. P. 492–496.
131. Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Solarz P., Klimesz B., Żelechower M. Effect of thermal treatment on luminescence and VUV-to-visible conversion in oxyfluoride glass singly doped with praseodymium and thulium // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 345–346. 2004. P. 391–395.
132. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A., Energy transfer from Yb to X (X = Tm, Er) in lead borate glasses // *Optica Applicata*. V. 35 №4. 2005. P. 837–842.
133. Pisarska J., Lisiecki R., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Goryczka T., Grobelny Ł., Pisarski W A. Influence of PbX₂ (X = F, Cl, Br) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions // *Optica Applicata*. V. XL. № 2. 2010. P. 351-358.
134. Pisarski W.A., Pisarska J., Maczka M., Lisiecki R., Grobelny Ł., Goryczka T., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass–ceramics: Structure–property relationship // *Spectrochimica Acta Part A*. V. 79. 2011. P. 696–700.
135. Pisarski W.A., Goryczka T., Pisarska J., Ryba-Romanowski W. Er-Doped Lead Borate Glasses and Transparent Glass Ceramics for Near-Infrared Luminescence and Up-Conversion Applications // *J. Phys. Chem. B*. V. 111, № 10. 2007. P. 2427-2430.

136. M'Peko J.-C., De Souza J.E., Rojas S.S., Hernandez A.C. Fluoride-modified electrical properties of lead borate glasses and electrochemically induced crystallization in the glassy state // *Journal of Applied Physics*. 2008. V.103. P. 044908 (10)
137. Souza F.A.G., Mendes F.J., Melo F.E.A., Custodio M.C.C., Lebullenger R., Hernandez A.C. Optical properties of Sm^{3+} doped lead fluoroborate glasses. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000. V. 61 № 9. P. 1535–1542.
138. Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Степанян С.В., Варданян Р.А., Геодакян К.Д. Легкоплавкие свинецсодержащие стекла. // *Известия Национальной Академии наук Армении и Государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук* №3. 2007. С. 26-37.
139. Plescu T., Ardelean I., Simon V., Maniu D. Raman study of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Nd}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of materials science letters*. V. 14. 1995. P. 393-395.
140. Simon V., Ardelean I., Milea I., Peteanu M. and Simon S. Spectroscopic properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Nd}_2\text{O}_3$ glasses // *Modern Physics Letters B*. V. 13, № 24. 1999. P. 879-884.
141. Xi Y., Xu Z., Hou Z., Liu L., Xu L., Wang W. Second-order optical nonlinearity in bulk $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ glass. // *Optics Communications*. 2002. V. 210, № 3-6. P.367-373.
142. Prasard P.S., Raghavaiah B.V., Rao R.B., Laxmikanth C. and Veeraiah N. Dielectric dispersion in the $\text{PbO-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system.// *Solid State Comm.* 2004, V.132, № 3-4. P. 235.
143. Hwang C., Fujino S. and Morinaga K. Density of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ binary melts. // *J. Ceram. Soc. Jpn, Suppl.* 2004. V.112, № 5. P.S1200.
144. El-Damrawi G., Mansour E. Electrical properties of lead borosilicate glasses. // *Physika B*. 2005. V.364, № 1-4. P.190-198.
145. Kashchieva E., Ivanova V., Tasseva B., Ivanova Y., Dimitrieva Y. Microheterogeneous structure of melted and gel glasses in the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. V. 7, № 1, 2005, P. 397 – 400.
146. Yin Cheng, Hanning Xiao, Wenming Guo, Weiming Guo. Structure and crystallization kinetics of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses // *Ceramics International*. V. 33. 2007. P. 1341–1347.
147. Baccaro S., Sharma M. G., Thind K.S., Singh D.P. Variation of optical band gap with radiation dose in $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. V. 266. 2008. P. 594–598.

148. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов - расплавов. М., "Наука", 1978, 268 с.
149. Kumar S., Rao K.J. Dielectric relaxation in glasses: possible origin of the stretched relaxation behaviour. // Chem. Phys.Lett. 1988. V.148 №1. P.57.
150. Veeranna Gowda V.C., Narayana Reddy C., Radha K.C., Anavekar R.V., Etourneau J., Rao K.J. Structural investigations of sodium diborate glasses containing PbO, Bi₂O₃ and TeO₂: elastic property measurements and spectroscopic studies. // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353, № 11-12. P. 1150-1163.
151. Gressler C. A., Shelby J. E. Optical properties of 60B₂O₃-(40-x)PbO-xMCl₂ and 50B₂O₃-(50-x) PbO-xMCl₂ (M = Pb, Cd). // J. Appl. Phys. V. 66. 1989. P. 1127.
152. Gopalakrishnan R., Tan K.L., Chowdari B.V.R. and Vijay A.R. X-ray photoelectron spectroscopy and ionic. transport studies on lead fluoroborate glasses. // J.Phys. D: Appl. Phys. 1994. V.27, №. 12. P.2612.
153. Chayahara A., Kitamura N., Nishii J., Horino Y., Makihara M., Fujii K., Hayakawa J. Structural relaxation of mev ion-implanted silica glasses by thermal annealing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1998. V. 141. № 1-4. P.620-624.
154. Silva M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulain M., Villain F., Ribeiro S.J.L. Synthesis and structural investigations on TeO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and transparent glass-ceramics // J. Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63, № 4. P. 605-612.
155. Gressler C.A. and Shelby J.E. Properties and structure of B₂O₃ and GeO₂ glasses. // Appl. Phys. 1974. V. 45. №. 12. P. 5272.
156. Elwell D. and Coe I.M. The role of B₂O₃ in PbO-PbF₂-B₂O₃ fluxes. // J.Cryst. Growth. 1978. V. 44, № 5. P. 553-560.
157. Hager I.Z. Elastic moduli of boron oxyfluoride glasses: experimental determinations and application of Makishima and Mackenzie's theory // Mater. Sci. 2002. V.37, № 7. P.1309-1313.
158. Галаган Б.И., Глущенко И.Н., Денкер Б.И., Л К., Михайлов В.А., Сверчков С.Е. Влияние условий синтеза на оптические потери в алюмоборофосфатном лазерном стекле. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 3. С. 350-356
159. Hatta B., Tomozawa M. Effect of Al₂O₃ on phase separation of SiO₂-Nd₂O₃ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. P. 3184-3193

160. Kuz'minov Yu. S. Lithium Niobate Crystals. Cambridge Int Science Publishing, 1999 – 126 p.
161. Применение спектров комбинационного рассеяния под. ред. Андерсона А. Издательство «Мир», Москва, 1977, с. 590.
162. Воронько Ю.К., Осико В.В., Щербakov И.А. Исследование взаимодействия ионов Nd^{3+} в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 (тип I). // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1969. Т.55. №5(11). С.1598-1611.
163. Wagh A., Raviprakash Y., Kamath S. D. Dielectric properties and relaxation dynamics in $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ glasses // Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2015. V.25 P. 2637-2645.
164. Hatefi Y., Anbaz K., Moghimi A., Maddah B. Up and Down Frequency-Conversion Properties of Eu^{3+} Doped Lead Fluorophosphate Nanoglass Ceramics // Intern. J. Optics and Photonics (IJOP). 2010. V. 4. № 1. P. 57-64.
165. Weber J., Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967. P. 467.
166. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С. Оксифторидные стекла для красных люминофоров // Физика и механика материалов. 2013. V.17. № 2. P.135-141.
167. Szpikowska-Sroka B., Pawlik N., Zur L., Czoik R., Goryczka T., Pisarski W.A. Effect of fluoride ions on the optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{PbF}_2$ nanocrystals embedded into sol–gel host materials // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 174, P. 138-142.
168. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. // Журнал неорганической химии. 2011. Т.56. №10. С.1604-1610.
169. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. // Materials Research Bulletin. V. 47. 2012. P. 1794–1799.
170. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Karband O.V., Fedorov P.P. Synthesis of $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 360-362.
171. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Low-temperature phase formation in the $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ system // J. Fluorine Chemistry. 2016. V. 187, P.33-39.

172. Shalibeik, H. Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers. — Cu-
villierVerlag, 2007.
173. Rodrýgueza V.D., Tikhomirov V.K. Towards broad range and highly efficient
down-conversion of solar spectrum by Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped nano-structured
glass-ceramics // Solar Energy Materials&Solar Cells. V. 94. 2010. № 10. P.
1612-1617.
174. Information in this table was obtained from Table 1 of ISO/CIE 10527-1991,
Colorimetric Observers.
175. Шашлов А. Б., Уварова Р. М., Чуркин А. В. Основы светотехники:
Учебник для вузов. Москва: Изд-во МГУП, 2002. 280 с.
176. Асеев В.А. «Спектрально-люминесцентные свойства высококонцентри-
рованных иттербий-эрбиевых стекол и наноструктурированных стекло-
керамик». Автореферат дис. к.ф.-м.н., ИТМО, Санкт-Петербург, 2012. 16
с.
177. Воронько Ю. К., Ломонова Е. Е., Осико В. В., Соболев А. А., Ушаков С.
Н., Шукшин В. Е. Активные лазерные среды на основе кристаллов фиа-
нитов // Квантовая электроника, Т. 36. №7. 2006. С. 601–608.
178. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Угрюмов М.Ю., Казанский С.А., Рыскин
А.И., Шакуров Г.С. Кристаллические поля гексамерных редкоземельных
кластеров во флюоритах // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, № 8. С.
1381-1385.
179. Мартынова К.А., Алимов О.К., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико
В.В. Исследование спектроскопических свойств оптических центров
иона тулия в твердых растворах CaF_2 - YF_3 :Tm // Материалы нано-, мик-
ро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и при-
менение: прогр. и материалы 16-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск,
19 – 22 сен. 2017 г. С. 171
180. Бор нейтрон-захватная терапия [Электронный ресурс]
<http://altermedicina.com/article/bor-nejtron-zaxvatnaya-terapiya>. Дата обра-
щения 01.04.2019
181. Пучки нейтронов для терапии: Обзор/Э.Л. Купленников, А.Н. Довбня,
Ю.Н. Телегин, В.А. Цымбал, С.С. Кандыбей. - Харьков: ННЦХФТИ,
2011.-31 с.
182. Лукьянченко А.Б., Долгушин Б.И., Шолохов В.Н. Радиологические ме-
тоды диагностики опухолевых и опухолевидных поражений печени. //
Журнал «Вместе против рака». № 1. 2005.

183. Culea E., Milea I. Gd–O–Gd dimmer formation in $x\text{Gd}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Na}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 189. 1995. P.246-250.
184. Doris R. Siwak, Ana M. Tari and Gabriel Lopez-Berestein. The Potential of Drug-carrying Immunoliposomes as Anticancer Agents // *Clinical Cancer Research*. 2002. V. 8, № 4, P.955-956.
185. Brownell, G., Zamenhof, R.G., Murray, B.W., Wellum, G.R., "Boron Neutron Capture Therapy," In: *Therapy in Nuclear Medicine*, R.P. Spencer (ed.), Grune and Stratton, Inc., New York, 1978.
186. Barth R.F., Solloway A.H., Fairchild R.G. Boron Neutron Capture Therapy of Cancer // *Cancer Res*. 1990. V.50. P. 1061-1070.
187. Сиваев И. Б., Брегадзе В. И. Бор-нейтронозахватная терапия рака. Химический аспект // *Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*. 2004, т. XLVIII, №4. С. 109-125.
188. Климов А.Н. Ядерная физика и ядерные реакторы. — Москва: Энергоатомиздат, 1985. — С. 352.
189. Химическая энциклопедия: в 5-ти т. / Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.). — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 280. — 671 с.
190. Krut'ko V. A., Komova M. G., Pominova D. V. Synthesis and Luminescence Properties of Nanostructured $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$ Borate Tungstate // *Inorg Mater*. 2018. V. 54, № 11 P. 1144–1150.
191. Ryabova A.V., Pominova D.V, Krut'ko V.A., Komova M.G., Loschenov V.B. Spectroscopic research of upconversion nanomaterials based on complex oxide compounds doped with rare-earth ion pairs: Benefit for cancer diagnostics by upconversion // *Photonics & Lasers in Medicine*. 2013. V. 2. № 2. P 117-128.
192. Loschenov V.B., Konov V.I. and Prokhorov A.M. Photodynamic therapy and fluorescence diagnostics. // *Laser Physics*. 2000. V. 10, № 6. P. 1188-1207.
193. Kuznetsov S.V., Yasyrkina D.S., Ryabova A.V., Pominova D.V., Voronov V.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Fedorov P.P. $\alpha\text{-NaYF}_4\text{: Yb: Er@ AlPc (C}_2\text{O}_3\text{)}$ 4-Based efficient up-conversion luminophores capable to generate singlet oxygen under IR excitation // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. V. 182. P. 104-108.
194. Игнатов В.И., Краснов А. А. Способы измельчения, альтернативные механическому. // *Новые Технологии Инжиниринг*. 2010. С.1-3.
195. Новые материалы. Колл. авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабаева. – Москва: Мисис, 2002, 736 с.

196. Pang S.C., Chin S.F., Anderson M.A. Redox equilibrium of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of the pH and redox potential. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2007. V. 311. P.94–101.
197. Levin E. M., C. R. Robbins, J. L. Waring, *Journ. Amer. Ceram. Soc.* V.44, № 2. 1961. P. 87-95.
198. Cohen-Adad M. Th., Aloui-Lebbou O., Goutaudier C., Panczer G., Dujardin C., Pedrini C., Florian P., Massiot D., Gerard F., and Kappenstein Ch. Gadolinium and Yttrium Borates: Thermal Behavior and Structural Considerations // *Journal of Solid State Chemistry.* 154. V. 2000. P. 204- 213.
199. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения РЗЭ. Справ. изд. –М.: Металлургия, 1986. 480 с.
200. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Струкова Г.К. Аномальные структурные состояния оксидов редкоземельных металлов при твердофазном синтезе в режиме непрерывного нагрева // *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. № 9. С. 1834-1839.
201. Леонюк Н. И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов. Издательство МГУ. 1983 г. 216 с.
202. Peichao Lu, Yingxia Wang, Jianhua Lin and Liping You. A novel synthesis route to rare earth polyborates.// *Chem. Commun.* 2001. P. 1178-1179.
203. Lin J. H., You L. P., Lu G. X., Yang and L. Q., Su M. Z. Structural and luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. №4. P. 1051–1054.
204. Шахрай О. А. Особенности рентгенолюминесценции композитов из неорганических и органических сцинтилляторов: дис. канд. ф.-м.наук. Черноголовка, 2011. 124 с.
205. Иваненко Л.В. Синтез и исследование ортоборатов иттрия и РЗЭ, активированных европием (III) для плазменных дисплеев: автореф. дисс. канд хим. наук Ставрополь, 2004. 20 с.
206. Angel C.A., Scamehorn C.A., List D.J., Kieffer J. Glassforming liquid oxides at the fragile limit of the viscosity temperature relationship. // *Glass'89. Proc. XV Intern. Congress on glass.* 1989. V.1a. Leningrad. Nauka. 1989. P 204-209.
207. Виноградова Н. Н., Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б. Стеклование и кристаллизация стекол на основе боратов редкоземельных элементов.// *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. №1. С.3-8.

208. Fuxi Gan. Recent development of scintillating glasses with heavy metal elements. // Proc. XII Intern. Symposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials. 10-15 April 2000. Brazil. P. 433-438
209. Dolgaleva K., Boyd R. W., Milonni P. W. Influence of local-field effects on the radiative lifetime of liquid suspensions of Nd:YAG nanoparticles // J. Opt. Soc. Am. B, V. 24. №3, 2007. P. 516-521.
210. Fedorenko S.G., Popov A.V., Vagapova E.A., Baranchikov A.E., Orlovskii Yu.V. Concentration self-quenching of luminescence in crystal matrices activated by Nd³⁺ ions: theory and experiment. // Journal of Luminescence. 2018. V. 198. P. 138–145.
211. Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T. Phase relations of the system Li₂O-Gd₂O₃-B₂O₃ and the structure of a new ternary compound. // Journal of Alloys and Compounds. V. 348. 2003. P. 314-318.
212. Chaminade J. P., Jubera V., Garcia A., Gravereau P., Fouassier C. Crystal structure, crystal growth and optical properties of phases in the ternary systems Li₂O-M₂O₃-B₂O₃ (M=Ln,Y) // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2000. V. 2, № 5. P. 213-220.
213. Ristoiu T., Culea E., Bratu I. Spectroscopic and magnetic behavior some borate glasses containing gadolinium ions // Materials Letters. 1999. V.41. P. 135–138.
214. Culea E., Bratu I. Structural and magnetic behavior of some borate glasses containing dysprosium ions // Journal of Non-Crystalline Solids. V. 262. 2000. P. 287-290.
215. Kickelbick G., Introduction to hybrid materials, in: G. Kickelbick (Ed.), Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
216. Давидович Р.Л., Логинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глициния // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 807-814.
217. Banerjee P.P., Evans D. R., Lee W., Reshetnyak V.Yu., Tansu N. Hybrid organic–inorganic materials for novel photonic applications // Applied Optics. V. 52. № 22. 2013. HM1-HM3.
218. Carraro M., Gross S. Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: a review // Materials. 2014. V.7. P. 3956-3989.

219. Lebeau B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics // *Chem. Soc. Rev.* V. 40. 2011. P. 886–906.
220. Sukhyy K.M., Gomza Y.P., Belyanovskaya E.A., Klepko V.V., Shilova O.A., Sukhyy M.P. Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes // *J. Sol-Gel Scien. Tech.*, V. 74 №2. 2015. P. 472-481.
221. Sanchez C., Lebeau B., Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics // *Mater. Res. Bull.* 26. № 5. 2001. P. 377-387.
222. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // *C. R. Chim.* V.13. 2010 V. 3-39.
223. Schubert U., Cluster-based inorganic-organic hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* V.40. 2011. P. 575-582.
224. Binnemans K., Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chem. Rev.* V.109. 2009. P. 4283–4374.
225. Sanz N., Baldeck P.L., Ibanez A. Organic nanocrystals embedded in sol–gel glasses for optical applications // *Synthetic Metals.* 2000. V.115. P. 229-234
226. Adachi T., Sakka S. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. P. 4407.
227. Adachi T., Sakka S. The role of N,N - dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica-gel monoliths by sol-gel method // *J. Non-Cryst Solids.* 1988. V. 99. P.118.
228. Matthews L.R., Knobbe E.T. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. P.1697-1700.
229. Yan B., Zhang H. J., Wang S. B., Ni J. Z. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method // *Mater. Chem. Phys.* 1997. V. 51. P. 92.
230. Streck W., Sokolnicki J., Legendziewicz J., Maruszewski K., Reisfeld R., Pavich T. Optical properties of Eu(III) chelates trapped in silica gel glasses // *Opt. Mater.* 1999. V. 13. P. 41.
231. Reisfeld R., Saraidarov T., Pietraszkiewicz M., Lis S. Luminescence of europium (III) compounds in zirconia xerogels // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 349. P. 266.

232. Innocenzi P., Martucci A., Guglielmi M., Armela L. Optical and surface properties of inorganic and hybrid organic–inorganic silica–titania sol–gel planar waveguides // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 259. P. 182-190.
233. Zhao D., Qin W., Wu C., Zhang J., Qin G., Lin H. Fabrication and luminescence of rare earth complex/SiO₂ hybrid nanospheres // *J. Rare Earths*. 2004. V. 22. № 1. P. 49-52.
234. Huang C., Sun T, Tian W., Zhao B. Multiple Energy Transfers in Rare Earth Complex-Doped SiO₂ Spheres // *J. Rare Earths*. 2006. V. 24, № 2, P. 134-137.
235. Hao X., Fan X., Wang M. Luminescence behavior of Eu(TTFA)₃ doped sol-gel films. // *Thin Solid Films*. V. 353. 1999. y 1-2, P. 223-226
236. Bersani D., Lottici P.P., Casalboni M., Proposito P. Structural changes induced by the catalyst in hybrid sol–gel films: a micro-Raman investigation.// *Materials Letters*. V. 51. 2001. P. 208–212.
237. Carlos L.D., Sa Ferreira R.A., de Zea Bermudez V. An intra-Nd³⁺ visible to infrared conversion process in hybrid xerogels // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1555.
238. Fan X., Wang Z., Wang M. Luminescence behavior of the Eu(TTFA)₃ and TbSSA co-doped xerogel // *J. Lum.* 2002. V. 99. № 3, P. 247-254.
239. Li S., Lu J., Wei M., Evans D.G., Duan X. Tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonate)aluminum Intercalated Mg–Al Layered Double Hydroxide with Blue Luminescence by Hydrothermal Synthesis // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 2848–2856.
240. Pritula I., Gayvoronsky V., Gromov Yu., Kopylovsky M., Kolybaeva M., Puzikov V., Kosinova A., Savvin Yu., Velikhov Yu., Levchenko A. Linear and nonlinear optical properties of dye-doped KDP crystals: Effect of thermal treatment // *Opt. Commun.* 2009. V. 282. № 6. P. 1141.
241. Watanabe T., Doki N., Yokota M., Shimizu K. Luminescent Characteristic of Organic / Inorganic Complex Crystal at Room Temperature // *Mat. The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE-2010)*, October 5-8, 2010, Taipei.
242. *Organic Electronics. Materials, Processing, Devices and Applications.*//Edt. By Franky So. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010.
243. Shukla V. K., Kumar S. Optical studies on environmental and light induced effects on 8-hydroxyquinoline derivative metal complex small molecular thin

- Films. // 7th International conference on optoelectronics, fiber optics & photonics, Kerala, India. Photonics-2004, India, Proceedings, P.439
244. Matthews L.R., Knobbe E.T. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials // Chem. Mater. 1993. V. 5. P.1697-1700.
245. Adachi T., Sakka S. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 4407.
246. Adachi T., Sakka S. The role of N,N - dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica-gel monoliths by sol-gel method // J. Non-Cryst Solids. 1988. V. 99. P.118.
247. Yan B., Zhang H. J., Wang S. B., Ni J. Z. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 51. P. 92.
248. Streck W., Sokolnicki J., Legendziewicz J., Maruszewski K., Reisfeld R., Pavich T. Optical properties of Eu(III) chelates trapped in silica gel glasses // Opt. Mater. 1999. V. 13. P. 41.
249. Reisfeld R., Saraidarov T., Pietraszkiewicz M., Lis S. Luminescence of europium (III) compounds in zirconia xerogels // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 349. P. 266.
250. Хамова Т. В., Шилова О. А., Мовчан Т. Г., Сажников В. А., Русанов А. И. Золь-гель синтез и флуоресцентные свойства нанокomпозиционных гибридных материалов, допированных красителем нильский красный // Физика и химия стекла. 2008. Т.34, №1. С. 81-87.
251. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Самсонова Л. Г., Солодова Т. А., Дегтяренко Н. А., Зулина К. М., Тельминов Е. Н., Гадиров Р. М., Никонов Ю. С. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических соединений // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010, Т.53, №5, С. 66-74.
252. Манекина Ю.А., Кузнецова Р.Т. Взаимодействие органических люминофоров с твердотельной силикатной матрицей и оптическим излучением // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. Т.51. №2. С. 95-96
253. Кузнецова Р. Т., Майер Г. В., Манекина Ю. А., Светличный В. А., Тельминов Е. Н., Арабей С. М., Павич Т. А., Соловьёв К. Н. Спектроскопические и лазерные свойства фотовозбужденных органических люминофо-

ров, внедренных в композитные гель-системы // Оптика и спектроскопия. 2007. Т.102. №2. С. 241-251.

254. Corriu R.J.P., Mehdi A., Reye C., Thieuleux C. Direct syntheses of functionalized mesostructured silica by using an inexpensive silica source // Chem. Commun. 2004. P. 1440-1441.
255. Levichkova M. M., Assa J. J., Fröb H., Leo K. Blue luminescent isolated Alq₃ molecules in a solid-state matrix. // Appl. Phys.Lett. 2006. V. 88. № 20. P. 201912-201914.
256. Taidakov I.V., Bochkov M.A., Vitukhnovsky A.G., Vashchenko A.A., Katsaba A.V., Ambrozevich S.A., Brunkov P.N. Optimization of carrier mobility in luminescence layers based on europium β-diketonates in hybrid light-emitting structures // Semiconductors. 2014. V.48. № 3. P. 369-372.
257. Тайдаков И.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3 дикетонами пирозольного ряда синтез и физико-химические свойства: дис. на соискание степепени докт. хим. наук. М., 2015. С. 171-172.
258. Аветисов Р. И., Белозерова О. А., Чередниченко А. Г. Органические люминофоры на основе фенантролиновых комплексов 8-оксихинолятов РЗЭ // Успехи в химии и химической технологии. 2012. №10 (139) С.132-135.
259. Al-Busafi S.N., O Suliman F.E., Al-Alawi Z.R. 8-hydroxyquinoline and its derivatives: synthesis and applications // Research and Reviews: Journal of Chemistry. 2014. V. 3. № 1. P. 1-10.
260. Muhammad F.F., Sulaiman K. Effects of thermal annealing on the optical, spectroscopic, and structural properties of tris (8-hydroxyquinolate) gallium films grown on quartz substrates // Materials Chemistry and Physics. V.129. 2011. P. 1152–1158.
261. Guo Y., Wang Z., Cui Y., Zhang J., Ye Y. Tris (8-Hydroxyquinoline) Aluminium Nanostructure Film and Its Fluorescence Properties // Chin.Phys.Lett. 2008, V.25, № 12, P.4428.
262. Colle M., Forero-Lenger S., Gmeiner J., Brutting W. Vibrational analysis of different crystalline phases of the organic electroluminescent material aluminium tris(quinoline-8-olate) (Alq₃) // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 5. 2003. P. 2958–2963.
263. Ghica C., Grecu M. N., Gmeiner J., Grecu V.V. Microstructural characterization of polycrystalline Alq₃ grown by sublimation //Journal of Optoelectronics and. Advanced Materials. 2005. V. 7. №. 6. P. 2997 – 3003.

264. Rajeswaran M., Blanton T. N. Single-crystal structure determination of a new polymorph (ϵ -Alq₃) of the electroluminescence OLED (organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) // *Journal of Chemical Crystallography* V. 35. № 1. 2005. p. 71-76.
265. Brinkmann M, Gadret G, Muccini M, Taliani C, Masciocchi N, Sironi A. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). // *J. Am. Chem.Soc.* 2000. V. 122. P. 5147-5157.
266. Muccini M., Loi M. A., Kenevey K., Zamboni R., Masciocchi N., and Sironi A. Blue luminescence of facial tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in solution, crystals, and thin films. // *Adv. Mater.* V. 16 №11. 2004. P. 861-864.
267. Kaji H., Fukushima T., Takami K., Kusaka Y. Origin of the different emission wavelengths in Alq₃ analyzed by solidstate NMR // *Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.*
268. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия // *Доклады Академии наук.* 2014. Т. 454, № 2. С. 178–178.
269. Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 1. P. 189-227.
270. Eremina N. S., Degtyarenko K. M., Gadirov R. M., Kopylova T. N., Mayer G. V., Samsonova L. G., Meshkova S. B., Topilova Z. M. Photo and electroluminescence of Eu(III) and Tb(III) coordination compounds in thin polyvinylcarbazole films // *Russian Physics Journal.* 2011. V. 53. № 12. P. 1223-1228.
271. Аккузина А.А., Бехтерева А.Д., Сайфутяров Р.Р., Жуков А.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х.. Органический люминофор три-(8-оксихинолят) бора: получение и свойства // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28, № 6 (155). С. 9–12.
272. Wong, Kin-Yiu, *Topics in Applied Quantum Mechanics – Molecular Modeling.* // Technical report. The Chinese Univ. of Hong Kong, 2001.
273. Lapaev D. V., Nikiforov V. G., Knyazev A. A., Dzhabarov V. I., Lobkov V. S., Salikhov K. M., Galyametdinov Yu. G. Intramolecular energy transfer in mesogenic europium (III) adduct // *Opt. and Spectr.* 2008. V. 104. № 6. P. 851-857.
274. Fomina I. G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V. O., Aleksandrov G. G., Lysenko K. A., Puntus L.N., Gerasimova V. I., Bogomyakov A. S., Novotortsev V. M., Eremenko I. L. Synthesis, structure, thermal stability, magnetic and lumi-

- nescence properties of dinuclear lanthanide (III) pivalates with chelating N-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 22. P. 3595-3610.
275. Marandi F., Asghari-Lalami N., Ghorbanloo M., Mcardle P. Pb-II 4,4,4-trifluoro-1-naphthyl-1,3-butanedione complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine ligands. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 10. P. 1545-1552.
276. Marandi F., Rutvand R., Rafiee M. Synthesis, properties and crystal structures of new binuclear lead(II) complexes based on phenyl, naphthyl-containing fluorine β -diketones and substituted 2,2'-bipyridines // *Inorg. Chim. Acta.* V. 363. 2010. P.4000-4007.
277. Marandi F., Nikpey Z., Khosravi M., Hosseini S., Fun H-K., Hemamalini M. Synthesis and characterization of lead (II) complexes with substituted 2,2-bipyridines, trifluoroacetate, and furoyltrifluoroacetate // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. № 17. P. 3012-3021.
278. Bushuev M. B., Vinogradova K. A., Krivopalov V. P., Nikolaenkova E. B., Pervukhina N. V., Naumov D. Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E. M., Sheludyakova L. A., Alekseev A. V., Larionov S. V. Zinc (II) and cadmium (II) complexes based on 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair p interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. V. 371. № 1. P. 88-94.
279. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghour M., Razavi H., Khavasi H. Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer // *Inorganica Chimica Acta.* V. 399. 2013. P. 119–125.
280. Sloop J. C., Bumgardner C. L., Loehle W. D. Synthesis of fluorinated heterocycles // *J. Fluor. Chem.* V. 118. 2002. P. 135-147.
281. Levushkina V.S., Mikhailin V.V., Spassky D.A., Zadneprovskid B.I., Tret'yakov M.S. Luminescence Properties of Solid Solutions of Borates Doped with Rare-Earth Ions // *Physics of the Solid State.* V. 56 № 11. 2014. P. 2247-2256.
282. Puntus L.N., Zolin V.F., Kudryashova V.A., Tsaryuk V.I., Legendziewicz J., Gawryszewska P., and Szostak R. Charge Transfer Bands in the Eu^{3+} Luminescence Excitation Spectra of Isomeric Europium Pyridine-Dicarboxylates // *Physics of the Solid State.* V. 44, № 8. 2002. P. 1440-1444.
283. Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I., Kozlovskiframe V. Charge-Transfer Bands in Crystals of Alkaline Earth Fluorides with Eu^{3+} and Yb^{3+} // *Optics and Spectroscopy.* V. 105, № 3. 2008. P. 364–368.

284. Kolesnikov I.E., Tolstikova D.V., Kurochkin A.V., Pulkin S.A., Manshina A.A., Mikhailov M.D. Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} -doped nanocrystalline YVO_4 // *J. Lumin.* V. 158. 2015. P. 469-474.
285. Hernandez I., Gillin W. P. Influence of High Hydrostatic Pressure on Alq_3 , Gaq_3 , and Inq_3 (q)8-Hydroxyquinoline) // *J. Phys. Chem. B.* 2009, V. 113, P. 14079–14086.
286. Mahakhode J.G., Bahirwar B.M., Dhoble S.J., Moharil S.V. Tunable Photoluminescence from tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) // *Proc. of AS-ID '06*, 8-12 Oct, NewDelhi.
287. Lei Wang, Xiao-Wen Cao, Chao Lv, Hong Xia, Wen-Jing Tian, Qi-Dai Chen, Saulius Juodkazis, Hong-Bo Sun // *IEEE J. Quantum Electron.* 2018. V. 54 №1. P. 9200207.
288. Yu Y., Cho C., Perng T. Crystalline Gaq_3 Nanostructures: Preparation, Thermal Property and Spectroscopy Characterization // *Nanoscale Res Lett.* 2009. V.4. P. 820–827.
289. Sakurai Y., Hosoi Y., Ishii H., Ouchi Y. Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping. // *J. Appl. Phys.* V. 96. № 10. 2004. P.5534-5542.
290. Ram S., Ram K. IR and Raman studies and effect of γ radiation on crystallization of some lead borate glasses containing Al_2O_3 . // *Journal of Material Science.* V. 23. 1988. P. 4541 – 4546.
291. Selvi S., Marimuthu K., Muralidharan G. Effect of PbO on the B_2O_3 – TeO_2 – P_2O_5 – BaO – CdO – Sm_2O_3 glasses -structural and optical investigations // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2017. V.461. P. 35–46.
292. Rao D. R., Baskaran G. S., Kumar V. R. Influence of sesquioxides on fluorescence emission of Yb^{3+} ions in PbO – PbF_2 – B_2O_3 glass system // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2013. V. 378. P. 265–272.
293. Ванина Е.А., Киселева А.Н., Голубева И.А. Исследование структурообразования пористых стекол на основе натриевоборосиликатной системы // *Современные проблемы науки и образования.* 2012. № 3.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6407> (дата обращения: 15.05.2018).
294. Boev V.I., Soloviev A., Silva C.J.R., et al. Highly transparent sol-gel derived ureasilicate monoliths exhibiting long-term optical stability // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2007. V.41, № 3. P.223-229. :

295. Luo F., Huang S., Xiong X. Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer and its application for the determination of mercury in water samples // The Royal Society of Chemistry Advances. 2015. V.5. P. 67365-67371.
296. Akbar R., Baral M., Kanungo B.K. Design, synthesis and photophysical properties of 8-hydroxyquinoline-functionalized tripodal molecular switch as a highly selective sequential pH sensor in aqueous solution // The Royal Society of Chemistry Advances. 2015. V.5. P. 16207-16222.
297. Gao Y., Shu J., Zhang C., Zhang X. A fluorescence on-off sensor for Cu²⁺ and its resultant complex as off-on sensor for Cr³⁺ in aqueous media // The Royal Society of Chemistry Advances. 2015. V.5. P. 74629-74637.
298. Bahgat K., Raghe A.G. Analysis of vibrational spectra of 8-hydroxyquinoline and its 5,7-dichloro, 5,7-dibromo, 5,7-diiodo and 5,7-dinitro derivatives based on density functional theory calculations // Central European Journal of Chemistry. 2007. V. 5, № 1. P. 201–220.



МИНИСТЕРСТВО ОБОРОНЫ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(МИНОБОРОНЫ РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

18 ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ

г. Москва, 111123

«16» марта 2019 г. Исх.№22/ _____

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы О.Б. Петровой на тему «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы О.Б.Петровой, связанные с разработкой люминесцентных оксофторидных неорганических и гибридных материалов, были использованы при выполнении СЧ НИР «Радуга-Р» и по итогам работы внедрены для практического использования в Федеральном государственном унитарном предприятии «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации.

Исследования составов и условий синтеза оксофторидных стеклянных и стеклокристаллических люминофоров, легированных редкоземельными металлами, и люминесцентных гибридных материалов, которые занимают центральное место в диссертационной работе, легли в основу практически важной разработки композиционных составов, обладающих уникальным комплексом идентификационных признаков и нашедших практическое применение для маркировки предметов живописи, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа.

Врид заместителя руководителя
ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ
по научной работе



А.Пономарев