

Моисеева Людмила Викторовна

**КРИСТАЛЛЫ, СТЕКЛА И РАСПЛАВЫ
ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ АКТИВНЫХ
СРЕД ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:

к.т.н. Дмитрук Леонид Николаевич

к.х.н., доцент Петрова Ольга Борисовна

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Кристаллы хлорида свинца и двойных хлоридов в системе MCl (MCl_2)- $RECl_3$ ($M= Li, Na, K, Rb, Cs, Pb$).....	15
1.2 Стекла на основе фторидов элементов I-IV групп Периодической системы	22
1.3 Хлоридные, бромидные и иодидные стекла систем $MX-MX_2$ ($M= Li, Na, K, Cs, Ag, Zn, Pb, Cd$; $X=Cl, Br, I$)	47
1.4 Лазерные среды на основе неорганических жидкостей	51
1.5 Заключение по обзору литературы	51
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	53
2.1 Методы исследования	53
2.2 Используемые реактивы	57
2.3 Используемое оборудование	57
3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА СВИНЦА И ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ В СИСТЕМЕ $KCl-LaCl_3$, $KCl-Ba(Sr)Cl_2$, ЛЕГИРОВАННЫХ RE	59
3.1 Кристаллы хлорида свинца $PbCl_2$, легированные ионами RE	59
3.1.1 Методики очистки исходного хлорида свинца	59
3.1.2 Методики получения $RECl_3$	60
3.1.3 Выращивание кристаллов хлорида свинца, легированных ионами RE	64
3.1.4 Исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $PbCl_2$, легированных ионами RE	66
3.2 Синтез и рост кристаллов в двойных системах $KCl-LaCl_3$, $KCl-Ba(Sr)Cl_2$, легированных RE^{3+}	68
3.2.1 Методики синтеза и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4	68
3.2.2 Выращивание кристаллов K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 , легированных RE^{3+} , и оценка их изоморфной емкости и гигроскопичности	72
3.2.3 Исследование люминесценции кристаллов K_2LaCl_5 , легированных Nd^{3+}	74
3.3 Заключение по главе 3	75
4 ФТОРИД-ХЛОРИД-БРОМИДНЫЕ СТЕКЛА И НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ, ЛЕГИРОВАННЫЕ RE	77

4.1	Стеклообразование и кристаллизация в системе $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (HBLAN), с замещением компонентов состава тяжелыми катионами и анионами.....	77
4.2	Методики снижения концентрации кислородсодержащих примесей и потерь хлора и брома из расплава во время синтеза.....	88
4.2.1	Способ предварительной подготовки хлорида бария, позволяющий снизить концентрацию кислородсодержащих примесей.....	89
4.2.2	Способ получения фторидных хлор- и бромсодержащих стекол с малой концентрацией кислородсодержащих примесей, с одновременным предотвращением испарения тяжелых галогенов в процессе синтеза.....	91
4.2.3	Способ получения фторидных стекол с малой концентрацией кислородсодержащих примесей и расширенным диапазоном оптического пропускания.....	95
4.3	Оптические и люминесцентные свойства полученных фторидных хлор- и бромсодержащих стекол и стеклокерамики на их основе.....	99
4.4	Заключение по главе 4.....	103
5	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$), ЛЕГИРОВАННЫХ Er^{3+}	105
5.1	Методика синтеза.....	105
5.2	Исследование стеклообразования и кристаллизации полученных иодидных, иодид-бромидных и иодид-бромид-хлоридных стекол.....	106
5.3	Исследование люминесценции ионов Er^{3+} в стекле $52\text{AgI}\cdot 7\text{AgCl}\cdot 39\text{CsBr}\cdot 2\text{PbCl}_2$	110
5.4	Заключение по главе 5.....	111
6	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ AlI_3 И KI , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ RE^{3+}	113
6.1	Методики синтеза и очистки.....	113
6.2	Исследование оптического пропускания и люминесценции ионов Er^{3+} в расплаве $\text{AlI}_3\text{-KBr}$	122
6.3	Заключение по главе 6.....	124
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
	СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	128
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время во всем мире активно ведутся работы по созданию компактной техники и устройств генерации и приема когерентного электромагнитного излучения в среднем ИК диапазоне. Это диктуется широкими возможностями применения приёмно-передающих устройств этого диапазона, как в научных исследованиях, так и в прикладных областях: в астрофизике, в спектроскопии (в т.ч. мониторинге производственных процессов в химической промышленности), в экологии и контроле окружающей среды, системах связи, тепловидении, в военно-технических применениях [1].

Большой интерес к среднему ИК диапазону обусловлен целым рядом обстоятельств. Прежде всего, в этом диапазоне расположены «окна прозрачности» атмосферы (в районе 3,5-4 мкм, 4,5-5 мкм, 8-10 мкм и 20 мкм). Кроме того, в среднем ИК диапазоне (2-8 мкм) лежат линии поглощения колебательных переходов многих молекул, в том числе ядовитых и вредных газов и жидкостей, взрывчатых веществ и т.п. Создание лазеров, работающих в «окнах прозрачности», позволило бы решить проблемы, относящиеся к дистанционному мониторингу атмосферы и защите окружающей среды - например, осуществлять спектроскопическую диагностику наличия молекул примесных или загрязняющих газов. Однако преимущества оптического детектирования таких веществ не используются в полной мере из-за отсутствия простых и надежных источников когерентного излучения на этот диапазон. Применения перестраиваемых лазеров в этом диапазоне могли бы быть очень широкими, поскольку на их основе можно, например, создавать системы, нацеленные на анализ определенной примеси в атмосфере или химических производствах. Имеется также целый ряд задач военно-технического назначения, для решения которых необходимо использование лазеров среднего ИК диапазона длин волн.

Развитие волоконной оптики и лазерной техники невозможно без создания новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. В настоящее время активно проводятся исследования по разработке технологии получения

принципиально новых твердотельных и волоконных и усилителей, планарных волноводов, нелинейных преобразователей частоты для ИК спектрального диапазона, в том числе, конверторов ИК излучения в видимую спектральную область для повышения эффективности солнечных батарей и возбуждения фотокатализаторов.

Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные ионами редкоземельных элементов (RE) представляют в связи с этим большой интерес. Низкоэнергетический фононный спектр галогенидных материалов, легированных RE, позволяет рассчитывать на получение индуцированного излучения в спектральном диапазоне от 2,0 до 5,0 мкм на электронных переходах ряда редкоземельных ионов (например, Er^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+}), шунтированных безызлучательными переходами в материалах с более протяженным фононным спектром (например, оксидных). Однако использование этих веществ в ИК лазерной технике сдерживается из-за сложности получения подобных кристаллов и стекол. Это связано с гигроскопичностью и гидролизом на воздухе большинства галогенидных соединений, а в ряде случаев - также и малой изоморфной емкостью RE активаторов.

Необходимым условием для использования оптических материалов ИК диапазона является их хорошая прозрачность вплоть до 50 мкм, низкая гигроскопичность и высокая изоморфная емкость по отношению к редкоземельным активаторам.

На сегодняшний день в фотонике в качестве активных, пассивных и нелинейных оптических сред применяется весьма ограниченное количество (несколько десятков) объемных монокристаллических галогенидных материалов, которые, как правило, более или менее легко выращиваются из расплавов или растворов. Известны такие кристаллы как CaF_2 (диапазон пропускания 0,14-8 мкм), BaF_2 , PbF_2 (0,23-12 мкм), LaF_3 , CdF_2 (0,22-8 мкм) SrF_2 (0,2-11 мкм), KPb_2Cl_5 (0,3-20 мкм) PbCl_2 (0,2-25 мкм), [2, 11, 14], $\text{Li}(\text{K}, \text{Na})\text{YF}_4$, LiErF_4 , LiHoF_4 , CsY_2F_7 , K_2YF_5 , LiKYF_5 , Cs_2NaYF_6 [18-21]. В то же время известно большое количество соединений, обладающих перспективными с точки зрения применения

в фотонике оптическими свойствами, которые в силу ряда обстоятельств (неустойчивость к атмосферной влаге, инконгруэнтный характер плавления, наличие полиморфных превращений и др.) невозможно получить в виде кристаллов, пригодных для практического применения.

Одним из таких материалов являются галогенидные стекла (фторидные, хлоридные, бромидные, иодидные), особенно стекла на основе тяжелых металлов, имеющие существенно больший ИК диапазон пропускания, что указывает на более короткий фононный спектр по сравнению с известными оксидными стеклами. Это ведет к меньшим пассивным потерям и меньшей безизлучательной релаксации при генерации в среднем ИК диапазоне. На рисунке 1 приведены области пропускания различных ИК прозрачных материалов, известных в настоящее время. Как видно из рисунка, именно галогенидные материалы обладают наиболее широким диапазоном ИК пропускания. По сравнению с оксидными и фторидными кристаллами и стеклами исследований по лазерным материалам из хлоридов бромидов, иодидов очень мало, несмотря на их привлекательные оптические свойства, поэтому получение новых сведений о таких материалах представляется весьма актуальным.

Наряду с оптическими требованиями ИК техника предъявляет к этим материалам и требования относительно их химических, механических, термических и других свойств [1]. В настоящее время не существует универсальных материалов и необходимо принимать компромиссное решение, отбирая материалы с определенными оптическими характеристиками. Поэтому настоящая работа, посвященная поиску, получению и исследованию новых галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких лазерных материалов с коротким фононным спектром, является актуальной. Работа была частично поддержана грантами РФФИ 12-03-00531, 15-03-02507, 18-03-00149.

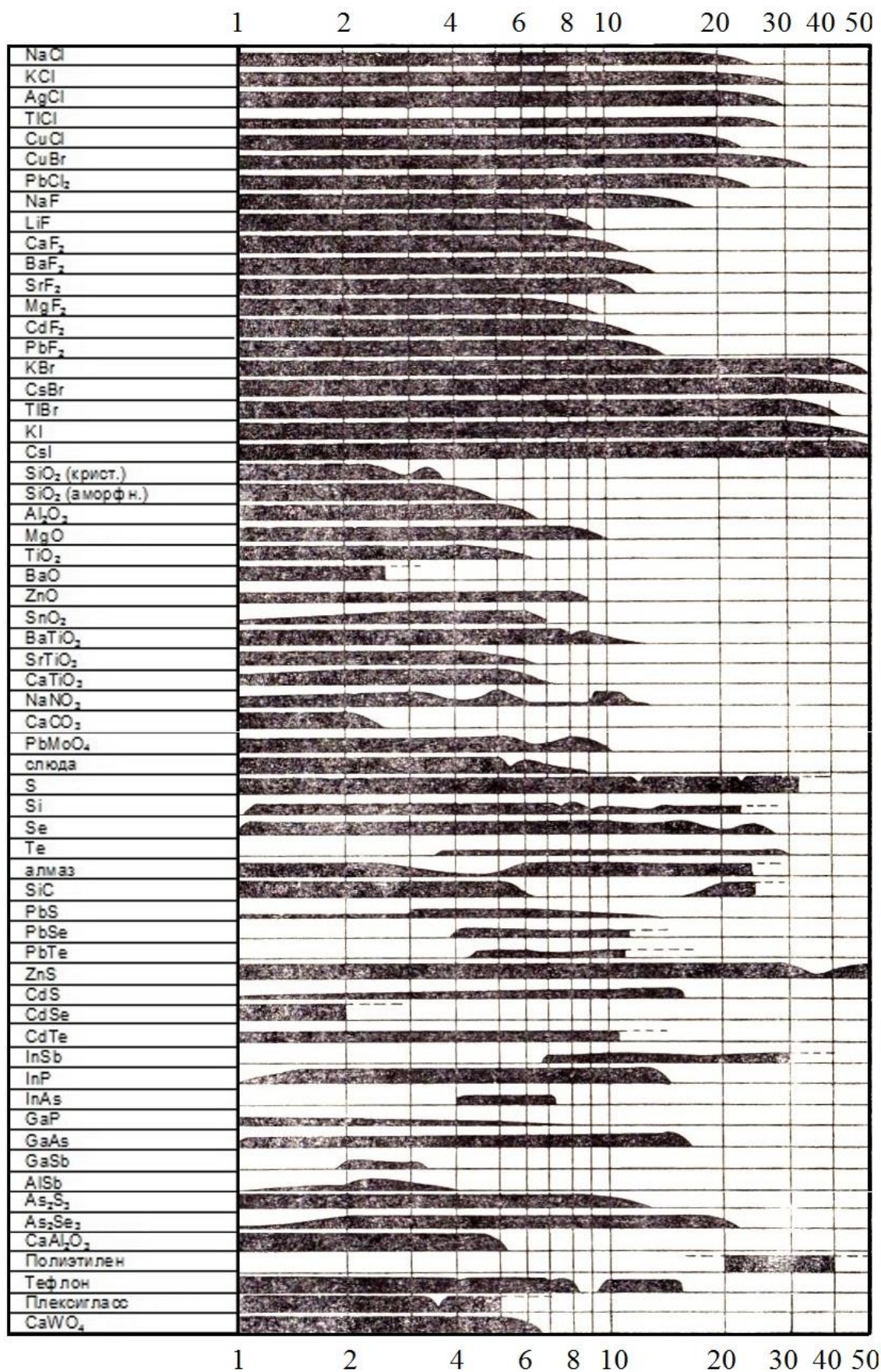


Рис. 1. Спектральное пропускание материалов для ИК техники [1]

Целью диссертационной работы являлись поиск, получение и исследование новых галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких лазерных материалов с коротким фононным спектром.

Основные задачи исследования:

1. Изучение возможности и разработка методик выращивания легированных ионами RE кристаллов $PbCl_2$, K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 .
2. Изучение возможности получения новых устойчивых к кристаллизации стекол, легированных ионами RE:
 - фторид-хлорид-бромидных стекол на основе системы $HfF_4-BaF_2(BaCl_2, BaBr_2)-LaF_3-AlF_3-NaF(NaCl, NaBr)$;
 - иодид-бромид-хлоридных стекол в системе $Ag-Cs-X$ ($X=I, Br, Cl$).
3. Изучение возможности и разработка методик синтеза легированных эрбием расплавов иодидных и иодид-бромидных солей в системах AlI_3-KI и AlI_3-KBr .
4. Изучение оптических и спектроскопических свойств полученных новых материалов с точки зрения перспективности их использования в ИК лазерной технике.

Научная новизна работы

- Впервые получены кристаллы $PbCl_2$, легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} в концентрации до 1 мол.%, и Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации до 0,5-0,6 мол.%. Впервые получены кристаллы K_2LaCl_5 , легированные Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации до 0,5-5 мол.%. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 . Определены времена затухания люминесценции в области 5 мкм с уровней ${}^6H_{11/2}$ Dy^{3+} , 7F_5 Tb^{3+} , ${}^4I_{11/2}$ Nd^{3+} в матрице хлорида свинца и уровня ${}^4I_{11/2}$ Nd^{3+} для кристаллов K_2LaCl_5 .
- Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава $56,5HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 2,5AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$ и хлорбромсодержащих стекол состава $61HfF_4 \cdot 11BaF_2 \cdot 11BaCl_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 10NaBr$. Установлено, что при превышении температуры стеклования в первую очередь происходит

выделение кристаллических фаз BaCl_2 , BaBrCl и $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$, после чего кристаллизуются фазы $\beta\text{-BaHf}_2\text{F}_{10}$, $\beta\text{-BaHfF}_6$, $\text{LaHf}_2\text{F}_{11}$. Определены температурно-временные условия получения стеклокерамических образцов с различной прозрачностью.

- Показано, что синтезированные в работе хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами (система $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN)) (до 8,5 мкм по сравнению с 7 мкм у стекол ZBLAN).
- Получены фторгафнатные хлор- и бромсодержащие стекла и стеклокерамика на их основе, активированные Er, Tm, обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне. Зарегистрирована люминесценция ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень ${}^3\text{H}_4$. Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.
- Впервые изучено стеклообразование в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), легированной Er^{3+} . Синтезированы стекла и изучена их кристаллизация. Исследована люминесценция ионов Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в стекле $52\text{AgI} \cdot 7\text{AgCl} \cdot 39\text{CsBr} \cdot 2\text{PbCl}_2$.
- Впервые синтезированы легкоплавкие расплавы в системах $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$, $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$ и исследованы их термические и спектрально-люминесцентные свойства.

Практическая значимость работы

- Разработаны методики глубокой очистки хлорида свинца от кислородсодержащих примесей; выращивания кристаллов хлорида свинца в хлорирующей атмосфере; синтеза и очистки трихлоридов RE; синтеза, очистки и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 . Показано, что для выращивания совершенных кристаллов наиболее эффективна

комбинированная очистка расплава направленной кристаллизацией в сочетании с хлорированием расплава газообразными хлорагентами.

- Разработаны методики подготовки шихты и синтеза фторидных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие значительно снизить их загрязнение кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов и улучшить оптическое качество стекол. Данные методики защищены патентами на изобретение RU 2 526 955 C1 от 23.07.2013 и RU 2 598 271 C1 от 16.07.2015.
- Разработана методика получения легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X (X=I, Br, Cl).
- Разработана методика получения легкоплавких расплавов в системах AlI_3 -KI- ErI_3 , AlI_3 -KBr- ErI_3 , свободных от примесей иода и оксоиодидов.
- Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов PbCl_2 и K_2LaCl_5 , фторгафнатных хлор- и хлорбромсодержащих стекол, иодид-бромид-хлоридных стекол, позволяющие получить материалы оптического качества.

Достоверность результатов проведенных исследований обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов (ДТА, РФА, микрорентгеноспектрального анализа, оптической спектроскопии) взаимодополняющих и подтверждающих полученные сведения.

Личный вклад автора состоит в совместной с научным руководителем постановке цели и задач исследования, в планировании и проведении экспериментов, в обработке, обсуждении и обобщении полученных результатов. Основная экспериментальная часть работы по синтезу выполнена лично автором на оригинальных установках. Часть работы по фторированию шихты XeF_2 для получения фторидных стекол выполнена совместно с зав. лаб. д.х.н. Бреховских

М.Н. (ИОНХ РАН). Результаты, полученные спектроскопическими методами, и их обсуждение проведены совместно с к.ф.-м.н. с.н.с. Галаганом Б.И., к.ф.-м.н. с.н.с. Поповым А.В., к.ф.-м.н. в.н.с. Батыговым С.Х. (ИОФ РАН). Результаты диссертации отражают личный вклад автора в опубликованные работы.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XIII, XIV, XVII Международных Конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-1999», «МКХТ-2000», «МКХТ-2003», Москва; Межрегиональной научной школе для студентов и аспирантов, Саранск, 2002 г.; 5th International Conference «Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer», Obninsk, 2003 (ICSC-2003); 5-й Всероссийской молодежной научной школе, Саранск, 2006 г.; International Conference «Functional Materials» ICFM-2007 и ICFM-2013, Ukraine, Crimea; XVIII, XIX и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г., Волгоград, 2011 г., Екатеринбург, 2016; XIII, XIV, XV, XVI Конференциях и VI, VIII, IX школах молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», Нижний Новгород, 2007 г., 2011 г., 2015 г., 2018 г.; IX, X Международных Курнаковских совещаниях по физико-химическому анализу, Пермь, 2010 г., Самара, 2013 г.; 10-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы, Саранск, 2011 г.; VII, VIII, IX Международных научных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 2012 г., «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, 2014 г., «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», Иваново, 2016 г.; XXth International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, Nizhny Novgorod, Russia, 2016 г.; Международной конференции «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 2017 г. (GlasSP2017); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и

функциональные материалы» и 12-м Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 2018 г.

Публикации по теме диссертации. Материалы диссертации представлены в 15 опубликованных научных статьях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в книге «Высокочистые вещества» / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова – М.: ООО «Издательство «Научный мир», 2018. – 996 с.: ил. Гл. 33. Часть результатов диссертации защищена двумя патентами Российской Федерации (RU 2 526 955 C1 и RU 2 598 271 C1).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы и одного приложения. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включающие 45 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 135 наименования.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, данная диссертационная работа «Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК диапазона» соответствует паспорту специальности научных работников 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, занимающейся созданием новых и совершенствованием существующих технологий и оборудования для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, проводников и технологических сред, а также приборов на их основе, включающей 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 материаловедения, конструирования, технологии, моделирования, измерения характеристик, применения указанных материалов и приборов в диссертационной работе:

1. Разработаны методики:

- глубокой очистки хлорида свинца от кислородсодержащих примесей;
- выращивания кристаллов хлорида свинца в хлорирующей атмосфере;
- синтеза и очистки трихлоридов RE;
- синтеза, очистки и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 ;
- подготовки шихты и синтеза фторидных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие в значительной степени снять проблемы загрязнения их кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов и улучшить оптическое качество стекол. Данные методики защищены патентами на изобретение RU 2 526 955 C1 от 23.07.2013 и RU 2 598 271 C1 от 16.07.2015;
- получения легкоплавких иодидных и иодид-бромидных расплавов в системах $AlI_3-KI-ErI_3$, $AlI_3-KBr-ErI_3$ свободных от примесей иода и оксоиодидов (область исследования п. 1, 5).

2. Создано лабораторное оборудование:

- установка для очистки и выращивания кристаллов хлоридов методами направленной кристаллизации и зонной плавки;
- установка синтеза хлоридов RE (область исследования п. 2, 4).

3. исследованы функциональные характеристики новых кристаллических, стеклообразных и жидких галогенидных материалов, включая вопросы их эффективного применения в качестве матриц для ИК лазеров (область исследования п. 6).

Благодарности

В первую очередь автор выражает глубокую благодарность своему руководителю к.т.н. Дмитруку Леониду Николаевичу, без которого эта работа вряд ли когда-нибудь была бы выполнена.

Автор благодарен своему руководителю к.х.н. Петровой Ольге Борисовне за участие в обсуждении результатов и помощь при оформлении диссертации.

Особые слова благодарности автор выражает д.ф.-м.н. Соболю Александру Александровичу за неоценимую поддержку и обсуждение полученных результатов.

Автор искренне благодарен академику Осико Вячеславу Васильевичу за рассмотрение работы и ценные рекомендации.

Автор благодарит к.ф.-м.н. Галагана Бориса Ивановича, к.ф.-м.н. Батыгова Сергея Хачатуровича и к.ф.-м.н. Попова Александра Владимировича за исследования, проведенные спектроскопическими методами, их обсуждение и интерпретацию полученных данных.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Настоящая работа посвящена получению и исследованию новых галогенидных материалов, активированных RE, на основе хлоридных кристаллов свинца, двойных хлоридов в системах KCl-LaCl₃, KCl-Ba(Sr)Cl₂, фторгафнатных хлорид-бромидных стекол (на основе системы HfF₄-BaF₂(BaCl₂, BaBr₂)-LaF₃-AlF₃-NaF(NaCl, NaBr)), иодид-бромид-хлоридных стекол (в системе Ag-Cs-X (X=Cl, Br, I)) и легкоплавких солевых расплавов на основе AlI₃ и KI. Ниже рассмотрены работы по изучению подобных материалов, полученные до нашего исследования.

1.1 Кристаллы хлорида свинца и двойных хлоридов в системе MCl (MCl₂)-RECl₃ (M= Li, Na, K, Rb, Cs, Pb)

Хлоридные кристаллы, легированные RE, вызывают повышенный интерес как материалы для лазеров среднего ИК диапазона. Связано это, в первую очередь с тем, что они имеют широкую область пропускания в ИК диапазоне (до 20 мкм) по сравнению с оксидными и фторидными кристаллами и низкое внутрицентровое тушение люминесценции с возбужденных уровней RE ионов, расположенных с малым энергетическим зазором друг относительно друга. Однако хлоридные соединения обладают рядом существенных недостатков, таких как гигроскопичность, высокое давление пара при температурах плавления, наличие полиморфных превращений, малая изоморфная емкость RE активатора, которые осложняют их выращивание из расплава в виде достаточно больших и совершенных кристаллов.

Одним из перспективных ИК лазерных галогенидных материалов являются кристаллы PbCl₂ [2-9]. Другой активно изучаемый материал – кристаллы KCl·2PbCl₂, легированные RE [10-17].

PbCl₂ - конгруэнтно плавящееся соединение без полиморфных превращений. Некоторые свойства PbCl₂ представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Свойства PbCl_2 [22]

Химическая формула	PbCl_2
Окраска	бесцветный
Кристаллическая система	ромбическая
Размеры элементарной ячейки (нм)	
a	0,7623
b	0,9048
c	0,4535
Координация Pb^{2+}	4
Пространственная группа	Pnam
Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$)	495
Температура кипения ($^{\circ}\text{C}$)	953
Плотность (г/см^3)	5,85
Показатель преломления, D_{Na}	2,2
Растворимость в воде (г в 100 г H_2O)	
20 $^{\circ}\text{C}$	0,98
100 $^{\circ}\text{C}$	3,25
Диапазон оптического пропускания (мкм)	0,2-25

В работах [2–6] изучены способы очистки PbCl_2 от кислородсодержащих примесей. Авторы [2] предлагают очистку PbCl_2 от кислородсодержащих примесей направленной кристаллизацией, а в [5] в дополнение к этому также хлорированием газообразным SiCl_4 , фильтрацией расплава при высокой температуре, а затем направленной кристаллизацией. В [3] описана очистка исходного PbCl_2 сублимацией (не подходит для больших количеств, но получены кристаллы высокой чистоты). Другой способ – многократная чистка методом зонной плавки (от 20 до 40 прогонов) в атмосфере азота с CCl_4 . Полученные материалы использовались для роста кристаллов методом Бриджмена. В работе [4] очистка PbCl_2 от кислородсодержащих примесей осуществлялась хлорированием расплава (хлорагентом), а затем многократной зонной плавкой. В результате из очищенных таким образом материалов методом Бриджмена выращены кристаллы PbCl_2 , KPb_2Cl_5 , RbPb_2Cl_5 и CsPbCl_3 диаметром до 20 мм и длиной от 40 до 50 мм. В [5] предложена очистка PbCl_2 сушкой в вакууме, кристаллизацией в вакууме и в комбинации с зонной плавкой в присутствии хлорирующего агента. Обработанный таким образом PbCl_2 использовался для роста кристаллов хлорида свинца и двойных хлоридов в системе хлоридов

щелочных металлов и свинца – KPb_2Cl_5 , K_2PbCl_4 , RbPb_2Cl_5 , Rb_2PbCl_4 , CsPbCl_3 , KPbCl_3 и Cs_4PbCl_6 . методом Бриджмена. Изучены фазовые диаграммы соединений в этих системах, кристаллическая структура, абсорбционные и эмиссионные свойства полученных кристаллов. CsPbCl_3 (пространственная группа – Pmmm) – орторомбическая, KPbCl_3 (C2/m), KPb_2Cl_5 ($\text{P2}_1/\text{c}$), RbPb_2Cl_5 ($\text{P2}_1/\text{c}$) – моноклинная, Cs_4PbCl_6 (R-3c) – гексагональная. Эмиссионные свойства определяются в основном излучательными переходами Pb^{2+} катионов [6]. Люминесцентные свойства кристаллов PbCl_2 и PbBr_2 изучены в [7-9]. Кристаллы PbCl_2 и PbBr_2 показывают красную люминесценцию при УФ возбуждении при температурах ниже 200 К, а PbCl_2 еще желтую эмиссию при температурах ниже 40 К. Красная люминесценция PbCl_2 и PbBr_2 при низкой температуре связана с возбуждением и радиационным распадом Pb'_{Pb} или $(\text{Pb}'_{\text{Pb}})_2$ центров, созданных при УФ облучении. Желтая люминесценция PbCl_2 в температурном интервале 10-40 К приписывается возбуждению и распаду Cl'_{Cl} центров. PbCl_2 и PbBr_2 разлагаются под воздействием УФ излучения при комнатной температуре. УФ люминесценция приписывается возбуждению и рекомбинации $^3\text{P}_1$ катионных экситонов. Кристаллы PbCl_2 также показывают фиолетовую люминесценцию при температурах ниже 30 К.

Необходимость в производстве мощных диодных лазеров стимулируют поиск новых компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой. Кристаллические матрицы для таких лазеров должны обладать коротким фононным спектром с высоким квантовым выходом на излучательных переходах RE ионов с минимальными тепловыми потерями. Такие кристаллы имеют большой практический интерес как активные среды для лазеров в средней ИК и видимой спектральных областях, телекоммуникационных усилителях и оптических коммуникационных линиях.

Кристаллы KPb_2Cl_5 обладают коротким фононным спектром ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$), высокой химической стабильностью, удовлетворительными механическими свойствами, что делает их перспективным материалом для активных сред лазеров в средней ИК области. Плотность кристаллов KPb_2Cl_5 $4,62 \text{ г/см}^3$,

теплопроводность $0,462 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{град.}^{-1}$. Кристаллы KPb_2Cl_5 двухосны, средний показатель преломления в видимой области $n_{\text{av}}=2,016\pm 0,001$ ($n_z=2,019\pm 0,001$ и $n_x=1,982\pm 0,001$), диапазон пропускания 0,3-20 мкм.

KPb_2Cl_5 представляет собой кристалл с неупорядоченной структурой типа твердых растворов; имеет моноклинную структуру, пространственная группа симметрии $P2_1/c$, параметры решетки: $a=0,8854$, $b=0,7927$, $c=1,2485$ нм, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90^\circ 05'$; число молекул в элементарной ячейке $Z=4$. Структура кристалла содержит 2 неэквивалентных позиции для ионов Pb^{2+} , так что RE^{3+} ионы в этой матрице могут замещать катионы Pb^{2+} в различных позициях с образованием вакансий при компенсации заряда. Коэффициент вхождения RE ионов уменьшается от 1 до 0,15 в ряду Nd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb [11, 14].

Легированные RE кристаллы $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{RE}^{3+}$ в отличие от хорошо известных кристаллов трихлоридов RE (RECl_3 , $\text{LaCl}_3:\text{RE}^{3+}$) негигроскопичны, могут быть выращены достаточно большого размера с высоким оптическим качеством. Оптические переходы в кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{RE}^{3+}$ характеризуются высокими значениями сил осцилляторов и большим числом излучательных переходов. Эти свойства делают кристаллы $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{RE}^{3+}$ перспективным материалом для использования в качестве твердотельных лазеров с диодной накачкой, излучающих в среднем ИК-диапазоне.

В [13] кристаллы $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ выращивались методом Бриджмена – Стокбаргера из шихты стехиометрического состава в откачанных кварцевых апмулах в вертикальной двухзонной печи с температурным градиентом около 50 К/см, со скоростью 2-4 мм в сутки. Хлориды K и Pb очищались многозонной плавкой в присутствии хлорирующего агента. ErCl_3 синтезировали из оксида эрбия хлорированием при высокой температуре в токе CCl_4 . Получены кристаллы диаметром до 15 мм и длиной 30 мм с концентрацией эрбия 0,6-3 ат.% (по отношению к ионам K или к молекулам KPb_2Cl_5), из которых были приготовлены ориентированные образцы размером $3\times 4\times 5$ мм. Изучены спектроскопические свойства кристаллов KPb_2Cl_5 , легированных ионами Er (флуоресценция, времена высвечивания).

Определены точные положения штарковские энергетические уровни для нижнего и первого возбужденного состояния иона Er, с использованием спектроскопических измерений при криогенных температурах. Количество и положение энергетических уровней свидетельствуют о наличии единственного вида оптических центров эрбия в матрице. Исходя из этого, авторы [15] заключают, что ион эрбия замещает только одно из двух неэквивалентных положений иона свинца в решетке матрицы, в предположении, что вакансия в подрешетке калия дает компенсацию различия зарядов.

Для выяснения возможности использования кристаллов $\text{KPb}_2\text{Cl}_5\text{-Nd}^{3+}$ в качестве конверторов ИК излучения в видимый и УФ диапазоны спектра, а также в качестве активных сред твердотельных лазеров широкого спектрального диапазона излучения и сред для телекоммуникационных усилителей исследовались оптические спектры, интенсивности излучательных и безызлучательных переходов и кинетики затухания люминесценции в этих кристаллах. Совокупность относительно больших значений времен жизни излучательных уровней неодима в кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_5\text{-Nd}^{3+}$, высоких значений поперечных сечений поглощения и малых скоростей безызлучательной релаксации дает основания рассматривать кристаллы $\text{KPb}_2\text{Cl}_5\text{-Nd}^{3+}$ не только как перспективную активную среду для получения перестраиваемой генерации в областях 0,9, 1,05 и 1,3 мкм, но и создает предпосылки для использования в качестве активных сред в лазерах видимого и УФ диапазонов с накачкой по ап-конверсионным схемам [10]. В [23] изучены люминесцентные характеристики Nd^{3+} в среднем ИК диапазоне в кристаллах CaGa_2S_4 , PbGa_2S_4 , перспективных для генерации лазерного излучения, в сравнении с фторидными кристаллами CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 .

Общим недостатком для кристаллов галогенидов свинца является малая изоморфная емкость по отношению к RE, что связано с различной валентностью RE активатора и замещаемого иона Pb^{2+} , а также большой разницей радиусов этих ионов. Для получения ИК лазерных материалов, в частности, лазерных материалов среднего ИК диапазона, вызывает интерес возможность получения

кристаллов хлоридных соединений с большой изоморфной емкостью RE активатора. Соединения на основе хлоридов RE, также как и индивидуальные трихлориды RE, выгодно отличаются от KPb_2Cl_5 и хлорида свинца возможностью введения редкоземельных активаторов в относительно больших концентрациях. С целью выбора соединений для роста кристаллов проведен анализ литературных данных по фазообразованию в системах $RECl_3-MeCl$, $RECl_3-MeCl_2$, а также работ по росту кристаллов в двух- и трехкомпонентных галогенидных системах. Критериями выбора являлись конгруэнтность плавления, отсутствие полиморфных превращений, по возможности, максимальная стойкость к атмосферной влаге. Почти во всех системах $RECl_3-MeCl_2$ химические соединения не образуются. В системах $BaCl_2-LaCl_3$, $SrCl_2-LaCl_3$ существуют широкие области твердых растворов, что в принципе позволяет выращивать кристаллы из расплава [24].

Существует большое количество соединений в системе $MCl-RECl_3$, но конгруэнтно плавящихся, без фазовых переходов и не разлагающихся в твердом состоянии среди них не так много, из них можно отметить такие как $CsCe_2Cl_7$, K_2LaCl_5 , K_2CeCl_5 , $CsPr_2Cl_7$, $CsNd_2Cl_7$ [25].

Хлориды лития, цезия, рубидия сильно гигроскопичны. В системе $NaCl-RECl_3$ химические соединения или отсутствуют или же плавятся инконгруэнтно (за исключением $NaGdCl_4$, конгруэнтно плавящегося при $430\text{ }^\circ\text{C}$ и имеющего фазовый переход при $283\text{ }^\circ\text{C}$) [25]. Известно, что в системах $KCl-RECl_3$ образуются конгруэнтно плавящиеся, не имеющие полиморфных превращений соединения типа Me_2RECl_5 (где $RE \equiv PЗЭ$) [26].

Таблица 1.2 иллюстрирует характер плавления и наличие/отсутствие субсолидусного полиморфизма соединений в системах $KCl-RECl_3$.

Таблица 1.2 – Химические соединения в системе $KCl-RECl_3$ [26]

Re	$KCl \cdot 2RECl_3$	$2KCl \cdot RECl_3$	$3KCl \cdot RECl_3$
La	-	конгруэнтное плавление $640\text{ }^\circ\text{C}$	-
Ce	-	конгруэнтное плавление $624\text{ }^\circ\text{C}$	конгруэнтное плавление $632\text{ }^\circ\text{C}$, полиморфное превращение $521\text{ }^\circ\text{C}$

Re	$KCl \cdot 2RECl_3$	$2KCl \cdot RECl_3$	$3KCl \cdot RECl_3$
Pr	-	инконгруэнтное плавление 617 °С	конгруэнтное плавление 672 °С, полиморфное превращение 481°С
Nd	инконгруэнтное плавление 510°С, полиморфное превращение 458 °С	инконгруэнтное плавление 610 °С	конгруэнтное плавление 699 °С, полиморфное превращение 441°С
Sm	конгруэнтное плавление 545°С, полиморфное превращение 280 °С	инконгруэнтное плавление 566 °С	конгруэнтное плавление 735 °С, полиморфное превращение 342°С, 332 °С
Eu	конгруэнтное плавление 547°С, полиморфное превращение 159 °С	инконгруэнтное плавление 545 °С	конгруэнтное плавление 753 °С, полиморфное превращение 361°С, 272 °С
Gd	конгруэнтное плавление 573°С, полиморфное превращение 552 °С	инконгруэнтное плавление 533 °С	конгруэнтное плавление 770 °С, полиморфное превращение 361°С, 219 °С

Для лантана и церия существуют соединения $3KCl \cdot 5RECl_3$, плавящиеся инконгруэнтно при температурах 612 °С и 534 °С соответственно.

Трихлориды RE, и их соединения характеризуются невысокими температурами плавления (500-850 °С), относительно малой упругостью пара при температуре плавления. Свободные от кислорода расплавы химически неактивны по отношению к кварцевому стеклу [25]. В совокупности все это позволяет выращивать кристаллы сравнительно простым методом - направленной кристаллизации в кварцевой ампуле.

Исходя из спектроскопических соображений, объектом исследования могли быть конгруэнтно плавящиеся соединения в системах $KCl-LaCl_3$. В [27, 28] сообщается о получении и сцинтилляционных свойствах кристаллов K_2LaCl_5 , легированных Se^{3+} . Представлены сцинтилляционные свойства кристаллов K_2LaCl_5 , легированных Se^{3+} , в концентрации 0, 0,1, 1 и 10 %. При рентгеновском возбуждении кристаллы показывают эффективную люминесценцию Se^{3+} (5d-4f) в диапазоне 340 - 400 нм. В зависимости от концентрации Се световой выход варьируется от 24 до 50 фотонов/MeV (ph/MeV). Эксперименты по возбуждению кристалла гамма лучами с энергией кванта 662 кэВ показывают световой выход составляет от 13 до 30 ph/MeV. Простое экспоненциальное время высвечивания составляет приблизительно 40 нс. Однако для $K_2LaCl_5:10\%Se$ высвечивание

описывается как функция от времени t , а для больших значений t , как $1/t^{1,63}$. Гигроскопичные кристаллы K_2LaCl_5 с концентрацией Се 0, 0,1, 1 и 10 % выращивались методом Бриджмена в кварцевых ампулах. Плотность кристаллов K_2LaCl_5 составляет $2,89 \text{ г/см}^3$. Толщина кристаллов была обычно 2,5 мм, получены также отдельные кристаллы $K_2LaCl_5:10\%Ce$ толщиной 5,1 мм. В [29, 30] были синтезированы кристаллы K_2LaX_5 ($X=Cl, Br, I$), легированные ионами U^{3+} и Nd^{3+} , в концентрации 0,8-1,0 мол.%, измерены спектры поглощения и люминесценции в ближней инфракрасной, видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Спектры поглощения, излучения и возбуждения в видимой области, а также времена затухания иона Pr^{3+} в кристалле K_2PrCl_5 были исследованы в интервале температур 1,7–293 К [31]. Литературных данных о выращивании и характеристиках кристаллов K_2LaCl_5 , легированных другими RE ионами не найдено.

1.2 Стекла на основе фторидов элементов I-IV групп Периодической системы

Монокристаллы галогенидов с широкой областью ИК пропускания не получили широкого применения по целому ряду причин, к которым следует отнести гигроскопичность и гидратацию на воздухе, в ряде случаев инконгруэнтный характер плавления, малую изоморфную емкость RE активаторов. Поэтому галогенидные стекла, во многом лишенные этих недостатков, могут оказаться весьма многообещающими материалами.

Необходимость получения новых стекол, прозрачных в ИК-области, привела к интенсивному поиску новых составов стеклообразных материалов. Перспективными кандидатами стали галогенидные стекла (фторидные, хлоридные), особенно стекла на основе тяжелых металлов, имеющие существенно больший ИК диапазон пропускания по сравнению с известными оксидными стеклами. До 1974 года были известны стеклообразующие системы на основе BeF_2 и $ZnCl_2$. Хлоридные и бромидные стекла, например, стекла на основе хлоридов и бромидов цинка, кадмия, бария, серебра и др. хлоридов имеют край

поглощения в области 15-20 мкм и с этой точки зрения представляют собой потенциальные материалы для ИК лазеров, действующих в области 4-5 мкм. Недостатками хлоридных и бромидных стекол являются гигроскопичность, наличие в ИК диапазоне полос поглощения кислородсодержащих примесей, (гидроксильная группа, кислород, молекулярная вода), а также малая устойчивость к кристаллизации и токсичность (для BeF_2). Вследствие указанных недостатков эти системы не получили большого распространения.

Этих недостатков лишены стекла на основе фторидов тяжелых металлов. В результате интенсивных исследований, направленных на создание волоконных световодов со сверхнизкими оптическими потерями для дальних линий связи, было разработано большое число новых ИК прозрачных стекол в системах на основе фторидов циркония, алюминия, индия, кадмия, цинка, тория и других фторидов. Разработаны также методики очистки исходных фторидов от кислородсодержащих примесей и методики синтеза стекол с низкими оптическими потерями в ИК диапазоне. Все стекла многокомпонентны и содержат от 4 до 8 различных фторидов, вводимых для улучшения стеклообразующих свойств. Большинство разработанных стекол неустойчиво к кристаллизации. Хорошими стеклообразующими свойствами обладают фторцирконатные, фторалюминатные, фториндатные стекла. [32, 33]

При выборе стеклянной матрицы для использования в среднем ИК диапазоне, кроме физических характеристик, необходимо одновременно учитывать множество факторов. Важны устойчивость стекол, возможность синтеза стекол с низкой концентрацией гидроксильной группы и кислорода, возможность введения редкоземельных элементов в относительно большой концентрации, легкость получения образцов литьевыми методами (наличие химически устойчивых контейнерных материалов, низкие температуры плавления и др. факторы), наличие высокочистых реактивов.

Составы фторидных стекол

Началом активного изучения и использования фторидных стекол принято

считать 1974 год, когда Мишель Поулайн синтезировал стекло состава $ZrF_4-NaF-BaF_2-NdF_3$ [33]. За время, прошедшее после синтеза первого фторцирконатного стекла, обнаружено большое количество стеклообразующих систем на основе фторидов металлов. Для многих из них определены области стеклообразования и найдены составы стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации. Среди фторидных стекол можно выделить следующие группы:

- стекла на основе фторидов металлов IV группы (Zr, Hf, Th) фторцирконатные, фторгафнатные, ториевые стекла;
- стекла на основе трифторидов алюминия и индия - фторалюминатные и фториндатные стекла;
- стекла на основе фторидов переходных и редкоземельных элементов (Zn, Cd, Pb, Ln, Y).

В таблице 1.3 приведены некоторые характерные системы и составы фторидных стекол.

Таблица 1.2 – Некоторые системы и составы фторидных стекол

Стеклообразующая система	Характерные составы
Фторцирконатные системы [88, 89]	
$ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (ZBLAN)	$53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$
$ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$ (ZBLA)	$57ZrF_4 \cdot 34BaF_2 \cdot 5LaF_3 \cdot 4AlF_3$
Фторалюминатные системы [40]	
$AlF_3-BaF_2-CaF_2-YF_3$	$30,2AlF_3 \cdot 10,6BaF_2 \cdot 20,2CaF_2 \cdot 8,3YF_3 \cdot 3,5MgF_2 \cdot 3,8NaF \cdot 13,2SrF_2 \cdot 10,2ZrF_4$
Фториндатные системы [82]	
$InF_3-BaF_2-YF_3$	$50InF_3 \cdot 10BaF_2 \cdot 40YF_3$
$BaF_2-InF_3-GaF_3$ (BIG)	$40GaF_3 \cdot 20InF_3 \cdot 40BaF_2$
Системы на основе фторидов двухвалентных металлов [82, 90]	
$PbF_2-ZnF_2-GaF_3$ (PZG)	$36PbF_2 \cdot 24ZnF_2 \cdot 35GaF_3 \cdot 5YF_3 \cdot 2AlF_3$
$ZnF_2-SrF_2-BaF_2$	$47ZnF_2 \cdot 5CdF_2 \cdot 6InF_3 \cdot 4GaF_3 \cdot 2LaF_3 \cdot 26SrF_2 \cdot 10BaF_2$

Стеклообразование во фторидных системах

Из всех типов фторидных стекол наиболее изучены фторцирконатные стекла. Базовой для них является система ZrF_4-BaF_2 , область стеклообразования которой охватывает составы с концентрацией ZrF_4 от 50 до 80 моль.%. Однако

двухкомпонентные фторидные стекла легко кристаллизуются. Для их стабилизации, а также регулирования вязкости и коэффициента преломления фториды циркония и бария частично замещают фторидами редкоземельных элементов, щелочных металлов, алюминия, тория, индия и некоторых других элементов. Фториды, входящие в состав стекла подразделяются на три группы: стеклообразователи, которые образуют каркас в объеме стекла из сочлененных между собой фторидных полиэдров; модификаторы, которые искажают сетку, разрывая связи между полиэдрами; стабилизаторы, проявляющие функции как стеклообразователя, так и модификатора [35].

Задача повышения устойчивости фторидных стекол, интерпретация их строения требует детального знания фазовых равновесий в системах основных компонентов и кристаллохимии образующихся фаз. Исследование фазообразования в системах ZrF_4 - BaF_2 , HfF_4 - BaF_2 , HfF_4 - BaF_2 - LaF_3 проводилось в работах [36-39]. Определены фазы, образующиеся в этих системах, области их образования и температуры.

В [41] исследовались области стеклообразования в системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - NaF при переменных концентрациях фторидов циркония, бария и натрия и постоянном содержании LaF_3 5 мол. %.

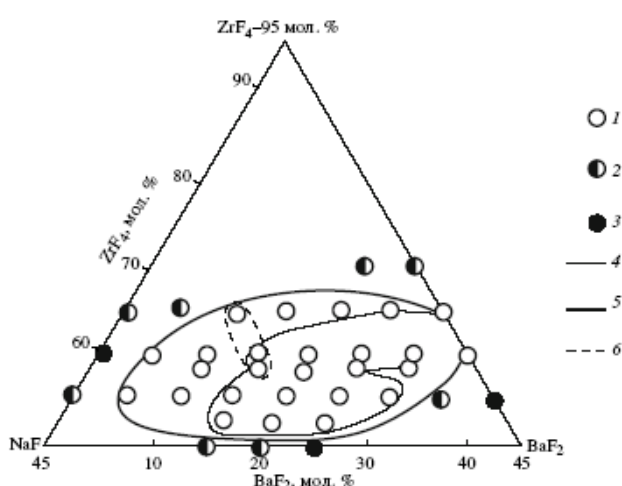


Рис. 1.1. Стеклообразование в системе ZBLN: 1 – стекло, 2 – стеклокерамика, 3 – кристаллические образцы; 4 – область стеклообразования при низких скоростях охлаждения; 5 – область стеклообразования при высоких скоростях охлаждения; 6 – область наиболее устойчивых стекол (концентрация LaF_3 – 5 мол. %) [41]

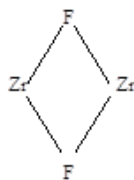
Определены термические характеристики стекол ZBL, ZBN и ZBLN и их критерии устойчивости к кристаллизации. Устойчивость стекол в этих системах может быть представлена последовательностью ZBLN>ZBL>ZBN.

Как стеклообразователи, фториды тяжелых металлов отличаются от стеклообразующих оксидов большим значением координационного числа стеклообразующего катиона, так как отношение радиусов катиона металла и аниона фтора выше, чем отношение радиусов катиона металла и аниона кислорода. Применение различных критериев для оценки стеклообразующей способности фторидов показывает, что наилучшими стеклообразователями являются тетрафториды циркония и гафния.

Структура фторидных стекол

Со времени открытия стекол на основе фторидов тяжелых металлов, структурные исследования велись, главным образом, в системе $ZrF_4(HfF_4)-BaF_2$. Эта бинарная система и тройная система ZrF_4-BaF_2-NaF составляют 85 – 95% от общего состава ZBLA и ZBLAN стекол, которые являются двумя наиболее используемыми сегодня стеклообразными фторидными системами.

При анализе микроструктуры фторцирконатных стекол считается, что предшественниками структурных единиц, образующих сетку стекла, являются анионные полиэдры кристаллических фторцирконатов. В них структурная единица представляет собой два полиэдра, соединяющихся по вершине односторонней связью Zr-F-Zr или по ребру мостиковой связью:



Так, структуру кристаллического β - $BaZr_2F_{10}$, по своему составу попадающего в область стеклообразования системы ZrF_4-BaF_2 представляют как совокупность зигзагообразных цепей $-Zr-Ba-Zr-Zr-Ba-Zr-$, построенных из полиэдров Zr_2F_{12} и BaF_{10} . Этот структурный мотив облегчает формирование

бесконечной разупорядоченной сетки стекла [34].

В кристаллических фторцирконатах возможны полиэдры, в которых цирконий имеет координационное число от 5 до 8. Связывание полиэдров возможно тремя способами - через вершины, ребра и грани. Для фторцирконатных стекол предпочтительны первые два способа сочетания полиэдров и их комбинация. Координационное число атомов циркония в стекле зависит от общего состава стекла и количественного соотношения полиэдров различного типа. Развитие структурных исследований важно для объяснения кристаллохимической роли стабилизирующих добавок фторидных стекол, вклада примесных атомов и атомных групп в оптические потери на поглощение и рассеяние [34].

Кристаллизация и фазы выделения фторидных стекол

Одной из важнейших для технологии изготовления характеристикой фторидных стекол является температурная зависимость вязкости. Отличие вязкостного поведения фторидного стекла от кварцевого видно из рисунка 1.2.

Для фторидных стекол характерны нелинейная температурная зависимость вязкости в координатах $\log \eta - 1/T$ и существенное увеличение энергии активации вязкости при значениях температуры T_f (температура текучести), отвечающих величине вязкости $\sim 10^5$ Пз, что говорит о существенных структурных изменениях, происходящих в расплаве. Фторидные расплавы при высоких температурах состоят из коротких цепей или колец из групп ZrF_n , и изменение энергии активации с температурой объясняется понижением степени ассоциации [84].

Резкая температурная зависимость вязкости является одной из причин образования центров кристаллизации во фторидных стеклах, поскольку даже незначительные перегревы расплава ведут к сильному снижению вязкости и увеличению вероятности образования центров кристаллизации и скорости их роста.

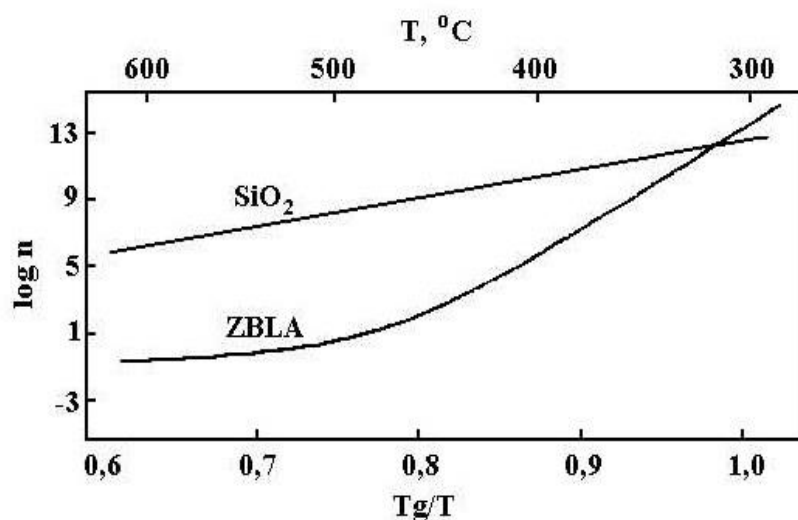


Рис. 1.2. Зависимость вязкости от температуры для ZBLA и кварцевого стекла [84]

Во многих фторидных стеклах кристаллизация начинает проявляться в процессе нагрева уже при температурах, близких к T_g (температура стеклования). Поскольку образование кристаллитов в стеклах ведет к усилению рассеяния излучения, получение фторидных стекол и изделий из них с низкими оптическими потерями тесно связано с поиском во фторидных системах составов стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации [34].

В качестве критерия устойчивости фторидных стекол используют параметры:

$$T_x - T_g,$$

$$(T_x - T_g)/T_g [34],$$

$$S = (T_x - T_g) \cdot (T_p - T_x)/T_g [42],$$

где T_g – температура стеклования, T_x – температура начала кристаллизации, T_p – температура пика кристаллизации.

Информация о фазовом составе и последовательности выделения кристаллических фаз для многокомпонентных фторидных стекол многочисленна и, зачастую, противоречива [43-51]. Основными методами исследования процессов кристаллизации фторидных стекол являются дифференциальный термический анализ (ДТА) совместно с рентгенофазовым анализом (РФА). Обычно они дополняются электронной и оптической микроскопией, измерениями уровня и индикатрис рассеяния излучения. Накоплен обширный материал по

термическому анализу фторидных стекол, включая изотермическую кристаллизацию при температурах $T > T_x$, кристаллизацию при охлаждении расплавов от T_m (температура плавления) или нагреве от T_g , а также ДТА стекол после различной их термообработки при $T < T_x$. Данный материал систематизирован, в частности, в [34].

Наилучшими по стеклообразующим свойствам являются фторцирконатные стекла типа ZBLAN имеющие критическую скорость охлаждения менее $1^\circ/\text{мин}$ и разность температур кристаллизации и стеклования ($T_x - T_g$) более 120°C , что позволяет получать образцы стекол большого размера и хорошего оптического качества, а также изготавливать из них волоконные световоды с низкими оптическими потерями. Фторгафнатные и фторалюминатные стекла близки по устойчивости к кристаллизации к фторцирконатным стеклам. Фториндатные стекла менее устойчивы к кристаллизации. Параметр ($T_x - T_g$) для них составляет 90°C .

В таблице 1.4 приведены составы некоторых фторцирконатных стекол и их критерий устойчивости к кристаллизации. Из таблицы видно, что из всех изученных фторцирконатных стекол наибольшим значением параметра $(T_g - T_x)/T_g$ обладают стекла ZBLAL и ZBLAN с высоким содержанием LiF и NaF [34, 44].

Таблица 1.3 – Состав (мол.%) некоторых фторидных стекол [34]

Состав	Обозначение стекла							
	ZB	ZBL	ZBLA	ZBLAL	ZBLAN	ZBLALP	ZBG	ZBGA
ZrF ₄	65	62	58	50,7	55,8	49,83	63	64
BaF ₂	35	33	33	20,7	14,4	16,96	33	32
LaF ₃	-	5	5	5,2	5,8	5,06	-	-
GdF ₃	-	-	-	-	-	-	4	4
AlF ₃	-	-	4	3,3	3,8	3,16	-	3
LiF	-	-	-	20,2	-	20,09	-	-
NaF	-	-	-	-	20,2	-	-	-
PbF ₂	-	-	-	-	-	4,09	-	-
T _g	568	572	584	524	540	518	575	579
T _x	637	664	678	638	664	618	-	-
$(T_g - T_x)/T_g$	0,12	0,16	0,16	0,22	0,23	0,19	-	-

В стеклах ZBLA, ZBLAN, ZBLAYL методами рентгенофазового и

микрорентгеноспектрального анализом установлено, что в переохлажденных расплавах при температуре значительно выше дериватографической температуры кристаллизации происходит зарождение и рост кристаллов AlF_3 и LaF_3 , $2\text{ZrF}_4 \cdot \text{LaF}_3$, $2\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{AlF}_3$. В области более низких температур кроме основных кристаллических фаз - $\beta\text{-BaZrF}_6$ и $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$, обнаружены неидентифицированные фазы [45, 46]. Кристаллизация AlF_3 и LaF_3 протекает на стенках контейнера и поверхности расплава. Это дает основание предположить, что зарождение данных кристаллов гетерогенное. Кристаллы $2\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{AlF}_3$ в форме кубов и кубооктаэдров растут в объеме. Кристаллы фторцирконатов бария $\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ имеют игольчатую и столбчатую форму и выделяются в области дериватографической температуры плавления преимущественно на поверхности и стенках контейнера. Кроме них в очень малом количестве образуются крупные (до 1 мм) поликристаллы, сильно обогащенные ZrF_4 , с примерным составом $5\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2 \cdot n\text{NaF}$. По мере повышения температуры кристаллизация имеет характер дендритного прорастания фторцирконатов бария от стенок контейнера и поверхности в расплав с образованием стеклокристаллического слоя на границах раздела и последующей кристаллизацией в объеме [49].

В многокомпонентных фторидных системах механизм кристаллизации может быть достаточно сложным, и разные источники дают различные составы первых микрокристаллов. В [50] исследованы кристаллические фазы, образующиеся при отжиге стекол ZBN и ZBLAN при температурах выше T_x (рис. 1.3). В обеих системах обнаружены кристаллы ранее неизвестной фазы $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. В стеклах ZBLAN первыми образуются кристаллы $\beta\text{-BaZrF}_6$. При температурах выше 400 °C протекает химическая реакция, сопровождающаяся образованием новых кристаллических фаз, и при $T > 480$ °C обнаружены четыре фазы: $\text{BaF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$, $\text{NaF} \cdot \text{BaF}_2 \cdot 2\text{ZrF}_4$, $\text{LaF}_3 \cdot 2\text{ZrF}_4$ и фаза неуставленного состава, обогащенная NaF. При этом стеклофаза обедняется LaF_3 и NaF. Предполагается, что ее состав $49,9\text{ZrF}_4 \cdot 21,5\text{BaF}_2 \cdot 1,6\text{LaF}_3 \cdot 3,3\text{AlF}_3 \cdot 23,7\text{NaF}$ близок к эвтектическому и более устойчив к кристаллизации, чем другие составы системы [50].

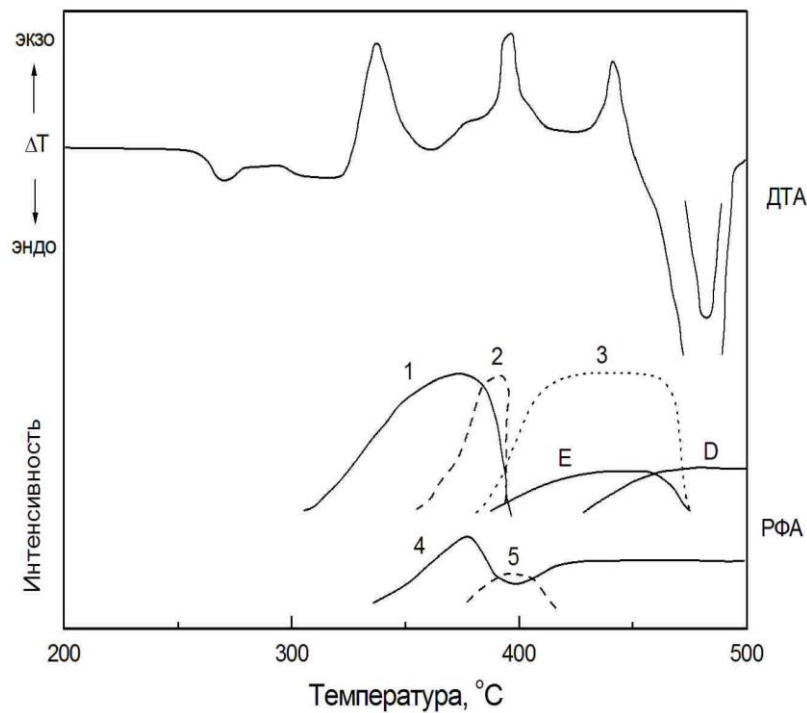


Рис. 1.3. Кривая ДТА и кривые роста кристаллических фаз для стекла ZBLAN:
 1 – β -BaZrF₆; 2 – Na₇Zr₆F₃₁; 3 – NaBaZr₂F₁₁; 4 – β -BaZr₂F₁₀; 5 – α -BaZr₂F₁₀;
 E – предположительно фаза LaZr₂F₁₁; D – предположительно фаза, обогащенная AlF₃ [50]

Фторид-хлоридные стекла

Много работ посвящено исследованию влияния введения хлоридов в состав тяжелых фторидных стекол и изучению стеклообразующих и оптических свойств новых фторидхлоридных стекол [52-66]. Вначале введение в сердцевину световода небольшого количества анионов хлора, обладающих большей поляризуемостью, чем анионы фтора, было удобным способом регулирования разности показателей преломления сердцевины и оболочки волоконных световодов. В дальнейшем, при введении хлоридов в стекла в больших концентрациях (на уровне десятков процентов), исследования были направлены на модификацию свойств фторидных стекол и улучшение стеклообразования.

Введение хлоридов осуществлялось путем замещения компонентов стекла на хлориды различных щелочных и щелочноземельных элементов. Исследования показали, что общей тенденцией такого замещения является уменьшение характеристических температур (T_g , T_x) и смещение ИК-края поглощения в длинноволновую область. Кроме того, введение хлоридов приводит к увеличению интервала T_x - T_g . Недостатком введения хлоридов в состав фторидных стекол

является повышение их гигроскопичности, а также появление на спектре пропускания полос поглощения на 2,9 мкм и 6 мкм за счет гидроксильных ионов и кислорода.

Моделирование структуры фторцирконатных стекол с частичным замещением фтора на хлор на модели состава $(0,55\text{Zr}\cdot 0,20\text{Ba}\cdot 0,05\text{La}\cdot 0,20\text{Na}\cdot (2,95-x)\text{F}\cdot_x\text{Cl}$, где $0\leq x\leq 0,9$, т.е. с концентрацией Cl до 30 ат.% методом молекулярной динамики проведено в [58]. По результатам компьютерного моделирования сетка фторидхлоридного стекла сформирована из связанных по вершинам и ребрам полиэдров $\text{ZrF}_{8-p}\text{Cl}_p$, $\text{ZrF}_{7-q}\text{Cl}_q$ и $\text{LaF}_{7-r}\text{Cl}_r$. Ионы Ba, Na и Cl хаотически расположены между указанными полиэдрами. При концентрации ионов хлора свыше 15 % количество мостиковых ионов хлора в вершинах полиэдров заметно увеличивается. При концентрации более 20 % теряется пространственная однородность в расположении ионов хлора и происходит образование кластеров, обогащенных Ba, Na и Cl. Следствием этого может быть фазовая сегрегация с выделением в стекле кристаллов хлорида бария. В [59] изучено влияние концентрации хлора на свойства фторид-хлоридных стекол состава $53\text{ZrF}_4\cdot(20-x)\text{BaF}_2\cdot_x\text{BaCl}_2\cdot 4\text{LaF}_3\cdot 3\text{AlF}_3\cdot(20-x)\text{NaF}\cdot_x\text{NaCl}$ ($x=0, 10, 20$), легированных Er^{3+} . Определены характеристические температуры, плотность и оценена химическая стойкость стекол с различным содержанием хлора. Введение хлора вело к смещению УФ края поглощения в длинноволновую область. Отмечается, что легированные RE (Er) стекла более склонны к поверхностной кристаллизации. Рентгеновским анализом стеклокристаллических образцов после термообработки надежно идентифицирована только фаза BaZrF_6 при большом количестве неидентифицированных рефлексов, что указывает на более сложный фазовый состав закристаллизованных фторидхлоридных стекол по сравнению с чисто фторидными стеклами. В [60-63] показано, что первыми фазами, выпадающими в результате термообработки, являются кристаллы BaCl_2 гексагональной и орторомбической модификации. В работе [64] эксперименты показали, что помимо нанокристаллов BaCl_2 , при термообработке происходит зарождение и рост нанокристаллов BaF_2 (гранецентрированная кубическая и ортроромбическая

фазы). Нанокристаллы BaF_2 вырастают до размера $\sim 30-80$ нм. Нанокристаллы BaF_2 локализуются совместно с оптически активными примесями Eu , и, предположительно, вносят свой вклад в формирование их оптического поведения. Нанокристаллы BaF_2 могут также выступать в качестве потенциальных центров кристаллизации для формирования $\beta-BaZrF_6$ фазы.

Во фторалюминатных стеклах $AlF_3-YF_3-BaF_2-CaF_2$ введение небольших (на уровне нескольких процентов) добавок хлоридов вело к существенному изменению критической скорости охлаждения R_c и критерия стабильности $(T_x - T_g)/T_g$. Зависимость этих параметров от концентрации нелинейна – минимум R_c и максимум $(T_x - T_g)/T_g$ отвечают концентрации хлора 2 ат.%. При той же концентрации хлора минимальна энергия активации вязкого течения. По данным ЯМР спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии во фторалюминатных стеклах фтор занимает и мостиковые и немостиковые положения, а ионы хлора образуют связи преимущественно с катионами иттрия. В формировании стеклянной сетки кроме октаэдров AlF_6 участвуют полиэдры YCl_n [65].

Введение хлоридов Li , K , Rb в концентрации до 10 мол.% по результатам ДТА снижало характеристические температуры и улучшало стеклообразование во фториндатных стеклах в системе $InF_3-BaF_2-ZnF_2-SrF_2$. Введение хлорида натрия инициировало фазовую сегрегацию, особенно в стеклах с повышенной концентрацией SrF_2 [66].

Синтез фторидных стекол

Для получения оптически прозрачных стекол, необходимо использовать особо чистые исходные материалы, без примесей ионов переходных металлов, гидроксидных и оксидных примесей (кислородосодержащих примесей). Практически все фториды металлов, необходимые для синтеза фторидных стекол, имеют высокую температуру плавления и кипения. По этой причине при получении высокочистых фторидов методы синтеза из очищенных простых и сложных веществ преобладают над методами их непосредственной глубокой

очистки. Методы получения высокочистых фторидов для волоконной оптики можно разделить на четыре группы:

1. глубокая очистка фторидов путем сублимации и зонной перекристаллизации;
2. безводный синтез из высокочистых нелетучих веществ путем фторирования высокочистых металлов и оксидов такими соединениями, как фтористый водород, бифторид аммония, фторгалогены;
3. синтез из водорастворимых соединений путем использования высокочистых водорастворимых карбонатов, хлоридов, нитратов металлов;
4. синтез через летучие соединения по реакции фторирования летучих неорганических или металлоорганических соединений.

Рекристаллизация эффективна для снижения содержания примесей в ZrF_4 , до уровня $<10^{-4}$ %. Способ экстракции может быть использован для очистки BaF_2 , GdF_3 и AlF_3 . Сублимация является очень перспективным способом, позволяющим снизить содержание примесей до уровня $<10^{-5}$ % [34, 67-70].

Синтез многокомпонентных фторидных стекол осуществляется практически всегда как сплавление однородной мелкодисперсной смеси фторидов в платиновых, золотых или стеклоуглеродных тиглях с последующим быстрым охлаждением расплава. Максимальная температура синтеза, по данным разных авторов, лежит в интервале 800 – 1000 °С. При таком способе синтеза содержание примесей в стекле, особенно ОН-групп, кислород- и углеродсодержащих веществ, зависит не только от чистоты исходных фторидов но и от условий проведения процесса - температуры, материала тигля, состава газовой среды над расплавом. Так в стекле, синтезированном в графитовом или стеклоуглеродном тиглях, содержание оксида и диоксида углерода выше, чем в стекле, синтезированном в платиновом тигле. Повышение температуры синтеза с 800 до 1000 °С приводит к уменьшению поглощения молекулами СО до уровня 430 дБ/км [71, 72]. Использование бифторида аммония как фторирующего реагента при синтезе стекла ZBLAL приводит к появлению в спектре стекла слабых полос поглощения NH_4^+ -иона на длинах волн 2,96 и 3,04 мкм.

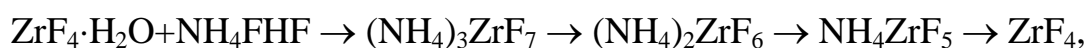
Таким образом, синтез должен обеспечивать не только получение

высокооднородного оптического стекла, сохранение степени чистоты исходных фторидов, но и очистку от некоторых анионных примесей, удаление которых на стадии глубокой очистки индивидуальных фторидов не произошло. Последнее в наибольшей мере относится к гидроксильным группам и воде. Сохранение достигнутой степени чистоты фторидов обеспечивается проведением работ в специализированных чистых помещениях и боксах с инертной атмосферой [68].

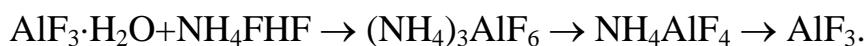
Для снижения концентрации ОН-групп во фторидных стеклах используют несколько путей. Один из них состоит в обработке исходной шихты на низкотемпературной (до 400 °С) стадии синтеза бифторидом аммония. Этим достигается удаление адсорбированной и хемосорбированной воды, фторирование оксидов металлов.

Бифторид аммония широко используется в качестве фторирующего агента благодаря простоте процесса фторирования и дешевизне. При использовании предварительно обработанных бифторидом аммония фторидных солей металлов как безводных, так и гидратов были получены малооксидные стекла [73, 74].

Исследования продуктов реакций бифторида аммония с фторидами металлов (компонентами стекла Zr(Hf)BLAN) показали, что LaF₃, BaF₂ и NaF не реагировали с бифторидом аммония, в отличие от ZrF₄ (HfF₄) и AlF₃. Бифторид аммония взаимодействует с ZrF₄ (HfF₄) или с ZrF₄·H₂O (HfF₄·H₂O) по схеме:



а с AlF₃ (AlF₃·H₂O) по схеме:



Исследования показали, что реакции между бифторидом аммония и безводными фторидами идут по закономерностям похожим на закономерности сублимации бифторида аммония.

Определение содержания кислорода в стеклах, изготовленных с предварительной обработкой материала бифторидом аммония, показывает, что кислорода в них содержится на порядок меньше, чем в стеклах без

предварительной химической обработки [74].

Эффективным способом удаления оксидных и гидроокисильных примесей является использование реактивной атмосферы синтеза. Этот метод основан на дегидроксилировании исходной шихты и расплава стекла фтор- и хлорсодержащими летучими реагентами - SF_6 , CS_2 , HF , $CClF_3$, NF_3 , находящимися в газовой среде. Достоинством этого варианта дегидроксилирования является доступность действию реагента всего расплава, что не достигается при обработке твердой шихты. Побочным и нежелательным эффектом является увеличение в ряде случаев потерь на рассеяние в полученном стекле. Это может быть следствием введения в расплав химическими реагентами углерода, серы, хлора, а также результатом переноса в расплав через газовую фазу продуктов взаимодействия реагентов с конструкционными материалами, расположенными в высокотемпературной зоне [34, 68, 75].

Отливку расплавов фторцирконатных стекол проводят в латунные разъемные формы, предварительно нагретые для предотвращения термоудара. Недостаточно быстрое остывание расплава в срединных частях заготовки может приводить к кристаллизации. Завершающей стадией получения заготовок штабиков для вытяжки световодов является тонкий отжиг для снятия напряжения в области температур, не вызывающих зарождения кристаллов [72].

В [76] предложен способ отливки массивных образцов (600 г, 30×30×145 мм) при повышенных скоростях охлаждения. В дне тигля имеется пробка, которая с помощью выдавливателя открывается, и расплав с $T > T_g$ через патрубков заливается в тонкостенную алюминиевую форму, в центре которой установлен водоохлаждаемый kern. Снаружи форма охлаждается водой. Расплав охлаждается в результате теплоотдачи к kernу и к стенке формы, у поверхности формы и kernа образуются отвердевшие слои стекла. Через некоторое время снимается внешнее охлаждение (сливается вода), поднимается kern и отвердевшая у kernа часть погружается в расплав. Температура отвердевших слоев повышается. По окончании отвердевания форма со слитком извлекается.

В [77] рассмотрен «золь - гель» метод получения фторидных стекол, состава

ZBLA, через органический золь на основе н-бутанолового комплекса, а в [78] стекол ZBLAN и ZBLALi на основе комплекса «изопропанол - уксусная кислота» с просушкой при 100 °С.

Свойства фторидных стекол

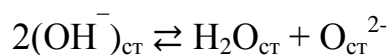
Общее представление о свойствах фторидных стекол можно составить по таблице 1.5, где приведены некоторые физические и оптические свойства фторцирконатных, фторгафнатных, фторцирконат-алюминатных и фториндатных стекол.

Таблица 1.4 – Свойства фторидных стекол.

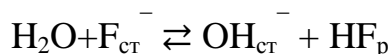
Свойства	ZBLAN	HBLAN	AlF ₃ -ZrF ₄ стекла	InF ₃ стекла
1. оптические свойства				
Коэффициент преломления n_d	1.498	1.505	1.439	1.52
Нелинейный коэффициент преломления $n_2(10^{-13} \text{esu})$	0.85		0.51	
Край УФ пропускания ($\lambda_T=50\%$) (μm)	0.21	0.25	0.21	0.28
Край ИК пропускания ($\lambda_T=50\%$) (μm)	7.19	7.60	6.76	8.4
Рэлеевское соотношение ($\lambda=633\text{nm}$) R_{90} ($10^{-6}/\text{cm}$)	5.0		1.5	
2. физические свойства				
Плотность г/см^3	4.33	5.85	3.85	5.20
3. термические свойства				
Температура стеклования T_g (°С)	275	260	392	
Коэф. термич. расширения α (-30~70°С) ($10^{-7}/^\circ\text{C}$)	172		152	

Химическая стойкость. Для фторцирконатных стекол характерно достаточно активное взаимодействие с водой и парами воды. Растворение в воде протекает с образованием гидратированного слоя на поверхности стекла, уменьшением pH раствора и выделением на поверхности продуктов растворения. На спектрах появляются сильные полосы поглощения H₂O и OH⁻. Образование гидратированного слоя на поверхности всегда сопровождает процесс растворения, и имеется корреляция между толщиной слоя и скоростью растворения [79].

Гидратированный слой формируется в результате диффузии гидроксильных групп в стекло, и в слое протекает обратимая реакция:



Уменьшение pH обуславливается выделением HF в раствор по реакции:



В спектрах пропускания стекол появляются полосы поглощения на 6 мкм, соответствующие молекулам воды, и две нехарактерные полосы при 3,5 мкм. С увеличением времени выдержки в воде интенсивность полосы поглощения группами OH^- при 2,8 мкм увеличивается [80].

Коэффициент диффузии OH^- во фторидных стеклах составляет $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Несмотря на относительно большую скорость коррозии при температурах, близких к температуре размягчения, большая энергия активации процесса взаимодействия с парами воды дает основание считать, что фторидные стекла будут устойчивы при нормальных условиях в течение длительного (годы) времени [34].

Оптические свойства фторидных стекол. Фторидные стекла являются перспективным материалом для использования в оптике. Диапазон прозрачности этих стекол (0,2 – 9 мкм) позволяет использовать их от УФ до средне-ИК области. Они могут быть использованы как лазерные окна, компоненты оптических систем (линзы и призмы), основа для лазеров (обтекатели инфракрасных оптических устройств) и в волоконной оптике – для медицинских целей, электроники, для использования в инфракрасных оптических системах и, что особенно важно, для линий дальней оптической связи. Стекла на основе фторидов тяжелых металлов имеют ряд ценных свойств, позволяющих использовать их в оптоэлектронике:

- широкий спектральный диапазон (непрерывный спектр пропускания от средней ИК-области до ближней УФ; сопряжение средней ИК-области с видимой, возможность разделения апертуры; поглощение в видимой области $< 10^{-5} \text{ см}^{-1}$;

- относительно низкий показатель преломления ($< 1,5$);
- малая дисперсия показателей преломления как в ИК, так и в видимой области (показатель Аббе около 80);
- малое рассеяние (меньше, чем в кварцевом стекле);
- малая нелинейность;
- малое двулучепреломление;
- малые термические искажения;
- композиционное разнообразие, что позволяет варьировать параметры, а также размеры и форму образца.

Фторалюминатные стекла, в состав которых входят легкие катионы алюминия и щелочноземельных металлов малоперспективны с точки зрения поглощения в ИК области. Более перспективными являются фторидатные и ториевые стекла. Однако эти стекла имеют худшие стеклообразующие свойства по сравнению с фторцирконатными стеклами. Кроме этого хуже отработаны процессы очистки исходных компонентов. Показатель преломления составляет для фторалюминатных стекол $\sim 1,4$; для циркониевых и гафниевых $\sim 1,5$; для ториевых $\sim 1,6$. Коэффициент френелевского отражения фторидных стекол составляет от 2,8 до 5,3% [34]. Фторцирконатные стекла имеют хорошие оптические характеристики: достаточно низкую оптическую дисперсию, ограниченную хроматическую абберацию и другие [81].

На рис. 1.4 приведены спектры пропускания фторидных стекол различных составов [90]. Наиболее широкий диапазон пропускания имеют фторидные стекла, в состав которых входят тяжелые катионы, наименее широкий - фторалюминатные стекла. Для фторцирконатных стекол типа ZBLAN при толщине 2 мм край поглощения находится в области ~ 7 мкм на уровне 50%-ного пропускания. У стекол BaInGa край поглощения смещен в длинноволновую область на 1,5 мкм, а у стекол ZnSrBa - на 2 мкм [90] по сравнению со стеклом ZBLAN.

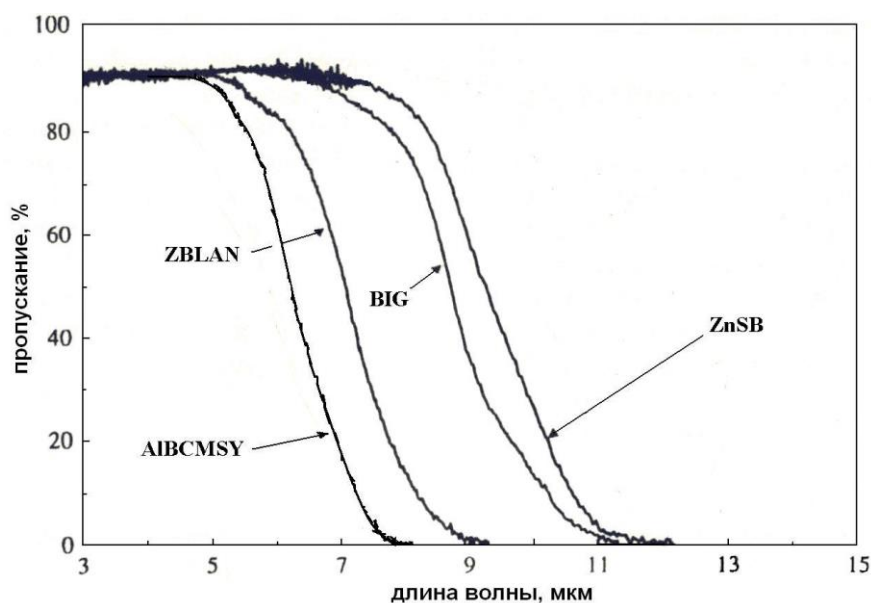


Рис. 1.4. ИК край пропускания фторидных стекол в различных стеклообразующих системах на уровне 50%-ного пропускания: ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN); BaF_2 - InF_3 - GdF_3 (BIG); AlF_3 - BaF_2 - CaF_2 - MgF_2 - SrF_2 - YF_3 (AIBCMSY); ZnF_2 - SrF_2 - BaF_2 (ZnSB) [90]

Лучшее пропускание в ИК-диапазоне по сравнению с кварцевым стеклом явилось причиной интенсивного исследования фторидных стекол в связи с проблемой создания дальних волоконнооптических линий связи. Появилась возможность примерно на два порядка снизить релеевское рассеяние и, соответственно, оптические потери в световодах, за счет смещения несущей частоты в длинноволновую часть спектра [90].

Оптические потери состоят из собственных потерь (релеевское рассеяние и многофононное поглощение) и поглощения и рассеяния, вызванных примесями и дефектами. Основными примесями, поглощающими в диапазоне от 1 до 5 мкм, во фторидных стеклах являются гидроксильные ионы, катионы переходных и редкоземельных элементов, а также некоторые кислород-, водород- и углеродсодержащие вещества, частоты собственных колебаний которых лежат в этом диапазоне.

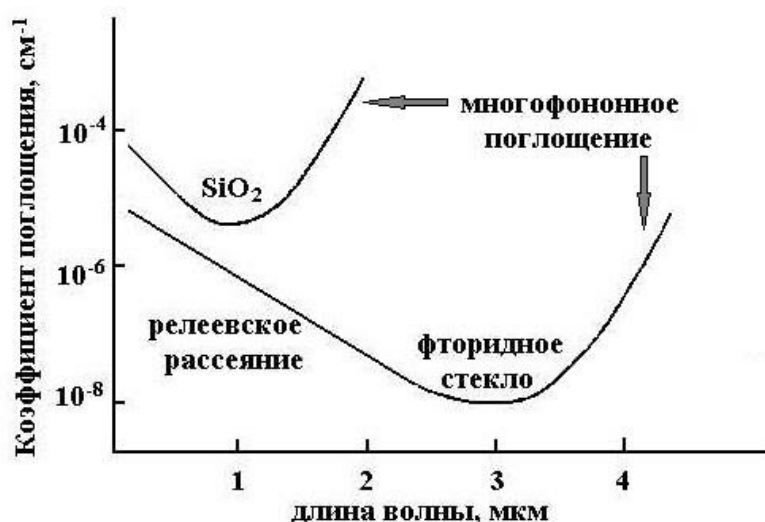


Рис. 1.5. Сравнение собственных оптических потерь для фторидного стекла и SiO₂ [32]

Теоретический минимум собственных оптических потерь для фторидных стекол лежит в диапазоне 2,5-3,5 мкм и составляет около 10^{-1} - 10^{-3} дБ/км (Рис. 1.5). Область минимальных потерь (<1 дБ/км) ограничивается с коротковолновой стороны релеевским рассеянием, а с длинноволновой – многофононным поглощением [83, 34].

В спектрах оптических потерь фторидных стекол всегда присутствует полоса поглощения валентного колебания гидроксильных ионов с максимумом на длине волны около 2,9 мкм и две слабые полосы при 2,24 и 2,44 мкм, приписываемые комбинированным колебаниям OH⁻-группы и связей Zr-F и Ba-F. Соотношение интенсивностей этих пиков 100:1:1,06 и вклад в поглощение на 2,55 мкм составляет 0,0025 дБ/км/ррв. В настоящее время принято считать, что во всех фторидных стеклах независимо от их состава и положения собственного минимума оптических потерь наиболее вероятными рабочими длинами волн будут “окна прозрачности” на 2,55 и 3,6 мкм около основной полосы поглощения OH⁻-группы [83].

Для получения световодов на основе фторидных стекол с оптическими потерями, близкими к теоретическому минимуму, необходимо снизить концентрацию примесных переходных и редкоземельных элементов до уровня 10^{-7} - 10^{-9} мас.%. При этом для окна 2,55 мкм наиболее нежелательными примесями являются Fe²⁺, Co²⁺ и Nd³⁺, а для окна 3,6 мкм – Ce³⁺ и Eu³⁺ [85].

При прохождении излучения видимого диапазона через фторидное стекло наблюдаются два вида рассеяния: дискретное, т.е. рассеяние на отдельных крупных дефектах (кристаллитах, инородных включениях, пузырях), проявляющихся в виде ярких светящихся точек, и однородное рассеяние в виде слабого свечения по пути прохождения излучения. Последнее существенно усиливается в присутствии оксидов, оксифторидов, гидрофторидов и органических веществ. Методами оптической микроскопии, рентгеновской микродифракции и сканирующей электронной микроскопии идентифицированы кристаллы LaF_3 , AlF_3 , ZrF_4 , являющиеся одной из причин дискретного рассеяния во фторцирконатных стеклах [86, 87]. Основной вклад в однородное рассеяние в стеклах ZBLAL вносят обогащенные Zr микрокристаллы размером $\sim 0,5$ мкм и аморфные неоднородности размером около 1 мкм. Оценка вклада в потери на рассеяние различными дефектами во фторидных световодах на основе стекол ZBLAN на длине волны 2,55 мкм приведена в таблице 1.6 [34].

Таблица 1.5 – Оптические потери, обусловленные рассеянием излучения ($\lambda=2,55$ мкм) на оптических неоднородностях [34]

Рассеивающий центр	Рассеяние на один центр, дБ	Количество центров, дающих затухание, 10^{-3} дБ/км
Кристаллы размером 2-4 мкм	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,4
Центры < 1 мкм	$6,8 \cdot 10^{-7}$	1500
Пузыри сечением < 30 мкм ²	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,1

Спектроскопические свойства фторидных стекол. Современные спектроскопические исследования направлены на более глубокое изучение механизмов люминесценции RE во фторидных матрицах различного состава с целью создания высокоэффективных волоконных лазеров ИК диапазона, волоконных и планарных усилителей во втором и третьем окнах прозрачности кварцевых световодов, апконверсионных лазеров в УФ и видимой частях спектра. Исследования проводятся как на объемных образцах, так и на волоконных световодах длиной от нескольких см до нескольких метров с концентрацией RE ионов в сердцевине 0,01-0,1 ат. %.

Вследствие низкочастотного фононного спектра вероятность безизлучательных переходов RE ионов во фторидных стеклах значительно меньше, чем в кварцевом стекле. По оценке [88] многофононные потери в ИК диапазоне во фторидных стеклах примерно на порядок меньше, чем в кварцевом стекле, и квантовый выход люминесценции RE ионов может быть выше, чем в оксидных стеклах, особенно в ИК диапазоне. Поэтому некоторые излучательные переходы RE ионов, не проявляющиеся в силикатных матрицах, реализуются во фторидных стеклах. Так фторидные стекла, легированные Pr^{3+} и Tm^{3+} , люминесцируют на 1,3 и 1,47 мкм соответственно. Другим преимуществом фторидных стекол по сравнению с кварцевым стеклом, а также ИК прозрачными халькогенидными стеклами, является большая изоморфная емкость RE активатора – концентрация RE в некоторых стеклах превышает 10 ат.%. Представляет интерес использование фторидных стекол в телекоммуникационных системах в качестве усилителей. Усилители из фторидных стекол в области 1,25 - 1,65 мкм характеризуются более широкой и плоской спектральной полосой усиления и в связи с этим перспективны для каскадных систем и систем плотного волнового мультиплексирования (DWDM). В конце 90-х годов были созданы волоконные лазеры и усилители на фторидных стеклах, преимущественно на стеклах типа ZBLAN, легированных некоторыми RE, например: Er- волоконный лазер, апконверсионный лазер с длиной волны излучения 540 нм на микросферах стекла ZBLAN, легированного Er^{3+} , волоконные усилители на 1,3 мкм (Pr^{3+}), 1,47 мкм (Tm^{3+}) и 1,54 мкм (Er^{3+}). Легированные Er^{3+} фторидные стекла исследуются с целью создания медицинских волоконных лазеров с длиной волны излучения 2,7 мкм, волоконных усилителей на $\lambda=1,55$ мкм для оптоволоконных линий связи [88-90].

Стекла, содержащие ионы Ce^{3+} , являются быстрыми сцинтилляторами, их свойства подобны свойствам кристаллов CeF_3 . Были получены стекла со световыходом ~14 % от световыхода CeF_3 и ~2% от NaI(Tl) , временами высвечивания 10 и 25 нс, температурной зависимостью световыхода – 0,4%/°C в температурном интервале от –10 до 60 °C и радиационной стойкостью 5 Мрад.

Наряду с этим тяжелые фторгафнатные стекла имеют ряд преимуществ по сравнению монокристаллами CeF_3 , т.к. можно получать стеклянные образцы большого размера, они легко полируются и их производство в 5 раз дешевле [91, 92].

В [93-97] изучены сцинтилляционные свойства фторгафнатных стекол, легированных церием, которые в отличие от аналогичных фторцирконатных стекол люминесцируют при возбуждении ионизирующими излучениями в УФ области с малыми (~ 30 нс) временами высвечивания. Люминесцентные характеристики и радиационная стойкость легированных Ce^{3+} стекол существенно зависели от примесных добавок и окислительно-восстановительных условий синтеза. Световыход стекол увеличивался с ростом концентрации Ce^{3+} , но при концентрации CeF_3 более 5 мол.% снижалась устойчивость стекол к кристаллизации. Концентрация Ce^{3+} могла быть повышена путем введения церия в виде хлорида до 11-12 мол.% [93, 95]. Световыход таких стекол повышался примерно в два раза по сравнению с чисто фторидными стеклами, при этом наблюдался длинноволновый сдвиг линии люминесценции. Радиационная стойкость стекол резко снижалась при синтезе в восстановительной атмосфере, но при синтезе в инертной среде концентрация центров окраски и наведенное поглощение могли быть существенно снижены при введении в стекло катионов высшей валентности (Ce^{4+} , In^{3+} , Fe^{3+}) [96].

В [97] для увеличения световыхода и радиационной стойкости предпринята попытка смещения пика люминесценции в длинноволновую область за счет совместного введения Ce^{3+} и некоторых других редкоземельных элементов. Для некоторых RE, в частности европия, наблюдалось некоторое снижение времени затухания короткоживущей компоненты, однако одновременно снижался световыход. Несмотря на меньшую, по сравнению с монокристаллическими сцинтилляторами, интенсивность люминесценции, сцинтиллирующие фторгафнатные стекла могут из-за простой и дешевой технологии получения и возможности изготовления из них волоконных световодов, оказаться перспективным сцинтилляционным материалом. Относительно высокая

радиационная стойкость ($\sim 10^5$ рад) позволяет рассчитывать на использование таких стекол в устройствах, работающих при повышенных радиационных нагрузках.

Люминесцентные характеристики стекол ZBLAN, легированных совместно ионами Er^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} изучены в [98]. Показано, что Yb^{3+} повышает эффективность накачки светодиодом на $\lambda=980$ нм, а ионы Ce^{3+} изменяют коэффициент ветвления перехода ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$, повышая квантовый выход люминесценции Er^{3+} на $\lambda=1,55$ мкм.

В [99] изучены люминесцентные характеристики стекол ZBLALiPb (Er^{3+}) с повышенной устойчивостью к кристаллизации при концентрации ErF_3 0,01-11 мол.%. Измерены времена жизни уровней ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$ при возбуждении на $\lambda=532$ нм во фторидных стеклах с различной концентрацией эрбия. На микросферах диаметром 60 мкм при возбуждении диодным лазером при концентрациях ErF_3 0,03-0,2 мол.% получена генерация на $\lambda=1,55$ мкм.

В [100] по результатам измерения спектров поглощения и люминесценции в УФ, ИК и видимой частях спектра рассчитаны спектроскопические параметры ионов Tm^{3+} во фторцирконатных и фториндатных стеклах InBaZnPb (силы осцилляторов, коэффициенты ветвления, вероятности излучательных переходов), приведено их сравнение.

В ряде работ изучаются процессы апконверсии RE во фторидных стеклах. Сравнительный анализ процесса апконверсии ZBLAN с концентрацией Er^{3+} $1,2 \cdot 10^{20}$ ат/см³ и оксидного стекла $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ с концентрацией Er^{3+} $1,7 \cdot 10^{20}$ ат/см³ при накачке диодным лазером ($\lambda=980$ нм) проведен в [101]. Рассчитанные по спектрам поглощения и люминесценции максимальные сечения поглощения из возбужденного состояния для ZBLAN составили $0,5 \cdot 10^{-21}$ и для оксидного стекла $1,8 \cdot 10^{-22}$ см². Приведены сечения люминесценции переходов ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ (1,5 мкм) и ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ (2,7 мкм), кривые затухания люминесценции с уровней ${}^4\text{I}_{13/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2}$.

В [102] изучена апконверсионная люминесценция в области 400-410 нм в высококонцентрированных по эрбию (концентрация ErF_3 до 18 мол.%) стеклах

ZBLAN. Установлено, что при высокой концентрации эрбия люминесценция в этой области вызвана не только переходами с уровней ${}^2P_{3/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, которые были определены ранее в волоконных световодах ZBLAN, но также переходом ${}^4G_{9/2}$ - ${}^4I_{9/2}$. Населенность уровня ${}^4G_{9/2}$ определяется трехионным процессом.

В стеклах $20GaF_3 \cdot 15InF_3 \cdot 20CdF_2 \cdot 15ZnF_2 \cdot 20PbF_2 \cdot 10SnF_2$ изучена апконверсия Er^{3+} при возбуждении на 761 нм. Наблюдалась одновременное интенсивное излучение на длинах волн 408 и 548 мкм с максимальной интенсивностью при концентрации Er^{3+} 0,15 ат.%. Механизм апконверсии в обоих случаях двухфотонный [103].

Предметом особого внимания в последние годы является разработка прозрачной стеклокерамики на основе фторцирконатных стекол, активированных RE. В частности, представляет интерес прозрачная стеклокерамика, активированная Eu^{2+} , как люминофор для визуализации рентгеновского излучения [61, 62]. Активированные Nd^{3+} наночастицы галогенида бария, выделяющиеся при термообработке фторцирконатных стекол типа ZBLAN, увеличивают интенсивность апконверсии в несколько десятков раз вследствие уменьшения релаксационных потерь [60]. Было обнаружено, что интенсивность апконверсионной люминесценции ионов неодима и эрбия во фторцирконатном стекле увеличивается с введением ионов хлора в матрицу стекла и еще более возрастает при термообработке, в результате которой образуется стеклокерамика [104].

В последнее время представляет интерес использование фторидных кристаллов и стекол в качестве конверторов УФ и ИК излучения в видимую спектральную область для повышения эффективности солнечных батарей и возбуждения фотокатализаторов. Потери в солнечных батареях в большой степени связаны с несоответствием между широким спектром солнечного излучения, простирающимся от УФ до ИК области, и несколько более узким спектром поглощения фотоэлектрического материала, расположенным, как правило, в видимом и ближнем ИК диапазоне. Для преобразования спектра солнечного излучения используют механизмы ап- и даунконверсии, и фторидные

кристаллы и стекла на основе фторидов тяжелых металлов, обладающие низкочастотным фононным спектром, рассматриваются как перспективная матрица для введения RE активаторов, в которых наблюдается эти процессы [18, 19, 20, 21, 104, 105, 106, 107, 108].

1.3 Хлоридные, бромидные и иодидные стекла систем MX-MX₂ (M= Li, Na, K, Cs, Ag, Zn, Pb, Cd; X=Cl, Br, I)

Последнее время получение устойчивых галогенидных стекол вызывает большой интерес. Эти стекла, особенно нефторидные галогенидные стекла, рассматривают как кандидаты на оптоволоконные материалы, которые работают в средней инфракрасной области.

Стеклообразование наблюдалось в следующих системах ZnCl₂, ZnCl₂-KI, ZnBr₂, BiCl₃-KCl, ThCl₄-KCl, ThCl₄-NaCl, ThCl₄-KCl-NaCl, CdCl₂-BaCl₂, CdCl₂-BaCl₂-NaCl, BiBr₃-TlCl-PbCl₂, CdI₂-KI, CdI₂-KI-CsI, CdCl₂-AgCl-PbCl₂, CsBr-AgBr-PbBr₂ и AgI-AgBr-PbBr₂-CsBr-CdBr₂ [113]. Общими недостатками хлоридных и бромидных стекол являются гигроскопичность, наличие в ИК диапазоне полос поглощения кислородсодержащих примесей, (гидроксильная группа, кислород, молекулярная вода), а также малая устойчивость к кристаллизации из-за способности легко расстекловываться при комнатной температуре, вследствие относительно низких температур стеклообразования [114]. В таблице 1.7 представлена растворимость некоторых галогенидов при 20 °С в воде в г на 100 мл [115].

Таблица 1.6 – Растворимость некоторых галогенидов при 20 °С в воде, г/100 мл [115].

	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻
Ag	3·10 ⁻⁷	8·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁴	196
Pb	0,07	0,9	1,0	0,06
Hg	0,01	0,6	7	-
Tl	6·10 ⁻⁴	0,05	0,3	80
Zn	430	477	432	5·10 ⁻³
Cd	86	57	140	4

Расстеклованные стекла непригодны в качестве ИК прозрачных материалов, т.к. размер выпадающих кристаллов часто настолько большой, что стекла становятся абсолютно непрозрачными даже в ИК диапазоне [114].

Некоторые галогениды, например, галогениды цинка, свинца и серебра, давно известны как хорошие стеклообразователи [116]. Несмотря на высокую стеклообразующую способность хлорид цинка, первое хлоридное стекло, открытое более 70 лет назад [117], непрактичен как материал для оптоволокна из-за своей высокой гигроскопичности. Двойные и тройные системы хлоридов цинка и щелочных металлов не стеклуются, однако в смеси с другими галогенидами KBr , KI получены более устойчивые стекла, например, в системе $ZnCl_2-KI$ стеклообразование наблюдалось при концентрациях $ZnCl_2$ 50-100% [118, 119].

Стекла, основанные на галогенидах свинца [116, 120], менее гигроскопичные, но, чтобы получать стекломатериалы в этих системах, необходимо быстрое охлаждение. В [114] синтезированы новые стекла в тройной системе PbI_2-PbBr_2-AgI и изучены кинетики кристаллизации неизотермическим методом. Эта система обладает широкой областью стеклообразования, а полученные стекла имеют хорошую химическую стойкость и могут храниться на воздухе месяцы без каких-либо изменений. Однако при хранении при комнатной температуре некоторые стекла мутнеют из-за спонтанного расстекловывания. Размер образующихся кристаллов составляет порядка нескольких сотен микрометров, что значительно больше, чем длина волны края пропускания изначального стекла. Если процесс расстекловывания контролировать при помощи определенных термических условий, то размер образующихся частиц станет значительно меньше, чем длина волны пропускания в ИК области, и получившаяся стеклокерамика будет иметь хорошую микроструктуру для пропускания в ИК, а также позволит избежать спонтанного расстекловывания. Был выбран состав $50PbI_2 \cdot 30PbBr_2 \cdot 20AgI$ (мол. %), на котором изучались кинетики кристаллизации.

Стекла на основе галогенидов серебра, о которых впервые сообщалось в [116], выгодно отличаются от известных хлоридных, бромидных и иодидных

стекло негигроскопичностью компонентов и относительно хорошей стеклообразующей способностью и являются, таким образом, предпочтительными компонентами для стеклообразных галогенидных систем. Также известны кристаллы в системе AgCl-AgBr-AgI . Эти кристаллы имеют широкий диапазон прозрачности (0,4-40 мкм), нетоксичны, негигроскопичны, высокопластичны и позволяют изготавливать ИК-поликристаллические световоды методом экструзии [134, 135].

В [121] были исследованы области формирования и некоторые свойства стекол на основе галогенидов серебра. На системе AgI-CsI было показано, что частичное замещение иодидов бромидом, а также добавление небольшого (~2 мол.%) количества PbX_2 (X=Br, I) заметно улучшает стеклообразование в данной системе. Получены образцы стекол, температуры стеклования и кристаллизации которых лежали в пределах соответственно 20-40 °С и 60-90 °С (таблица 1.8).

Таблица 1.7 – Физические свойства некоторых стекол [121].

Состав, мол.%	Атомное соотношение анионов I:Br	Мах толщина стекла, мм	Плотность, г/см ³	T _g , °С	T _c , °С	T _m , °С	T _c -T _g
X=I, Br							
60AgX·40CsX	1,0:0	0,3	5,01	40	70	199	30
60AgX·40CsX	4,5:5,5	0,4	4,95	30	70	164	40
60AgX·40CsX	2,0:3,0	0,6	4,90	30	78	162	48
69AgX·31CsX	4,5:5,5	3,0	4,86	15	60	158	45
59AgX·39CsX·2PbX ₂	2,0:3,0	10,0	4,91	21	87	159	66

В [122] проводились рентгеновские исследования твердых растворов в системе AgI-CsI . Методом порошковой рентгеновской дифракции идентифицировано промежуточное соединение CsAg_2I_3 , эта фаза образуется при температуре 210 °С и может быть сохранена как единичная фаза при комнатной температуре.

Диапазон оптического пропускания смешанных (фторид-хлорид-бромид-иодидных) галогенидных стекол шире, чем у чисто фторидных стекол, а химическая стойкость выше, чем у (хлорид-бромид-иодидных).

Стеклообразующая способность смешанных галогенидных стекол также выше за счет «эффекта смешения» - наличие различных галогенид-ионов может увеличивать разницу между расположениями атомов в стекле и, следовательно, уменьшить тенденцию стекла к кристаллизации. С точки зрения кинетики, в смешанных галогенидных стеклах частота образования зародышей с определенным составом и скорости роста кристаллов малы. Все эти качества позволяют им оказаться перспективным материалом для использования в ИК электронике. В [123] исследовались смешанные галогенидные стекла в системах $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2$, $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2$, $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2\text{-KBr}$, $\text{CdBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-KI}$ и $\text{CdI}_2\text{-PbCl}_2\text{-KBr}$. Исследованы области стеклообразования в данных системах. Изучена структура $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2$ стекол методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, ИК и комбинационного спектрального анализа. Предполагается, что ион Cd^{2+} в стекле координирован смесью анионов F и Cl. Расстояние между двумя ионами Cd^{2+} составляет порядка 4 Å, а угол связи F-Cd-F около 60°. Показано, что край ИК пропускания стекол $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2$ и $\text{CdBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-KI}$ находится в районе 9 мкм и 18 мкм соответственно. Коэффициент поглощения на 8 мкм $\text{CdF}_2\text{-PbCl}_2$ стекол ниже, чем 1 дБ/км. Это означает, что смешанные галогенидные стекла могут с успехом применяться для передачи лазерной энергии или оптических сигналов в средней ИК области.

В [124] были получены новые галогенидные стекла в системах LiX-KX-CsX-BaX_2 ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$), где главный компонент LiX. Подобные стекла, содержащие только щелочные и щелочно-земельные галогениды, получены впервые. Температуры стеклования и кристаллизации были в диапазоне 40-80 °C и 65-105 °C, соответственно. Край ИК пропускания таких стекол превышает 10 мкм. У этих стекол высокая ионная проводимость, например, для стекол на основе LiI – $5,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 25 °C.

Таким образом, галогенидные стекла на основе тяжелых металлов и тяжелых галогенов имеют край поглощения в области 10-20 мкм и с этой точки зрения представляют собой перспективные материалы для ИК лазеров, излучающих в области 4-5 мкм. Сведений о легировании таких стекол RE ионами

в литературе не найдено, поэтому получение и исследование подобных галогенидных стекол представляет достаточный интерес.

1.4 Лазерные среды на основе неорганических жидкостей

Известно, что иодидные соли, характеризуются широкой ИК областью пропускания. При использовании их в качестве ИК лазерной матрицы с редкоземельными активаторами можно рассчитывать на низкий уровень внутрицентрального тушения люминесценции с уровней RE ионов.

Применение твердотельных галогенидных сред сдерживается из-за гигроскопичности большинства галогенидных солей, технологической сложности получения высококачественных кристаллов и стекол, а также малой изоморфной емкости RE в большинстве твердых матриц. Кристаллы и лазерные стекла обладают такими недостатками, как низкая лазерная прочность, технологическая сложность получения крупных образцов. Жидкие лазерные матрицы дают возможность избежать этих недостатков. Известны лазерные матрицы на основе неорганических жидкостей, которые представляет собой смесь оксихлорида (POCl_3 , SOCl_2 , SeOCl_2) с кислотой Льюиса (SnCl_4 , ZrCl_4 и др.), активными частицами в них являются ионы редкоземельных элементов (главным образом ионы Nd^{3+}). Свойства жидкостных лазеров с ионами Nd^{3+} являются промежуточными между свойствами твердотельных неодимовых лазеров на стекле и на кристаллах [126, 127]. Вместе с тем, неорганические неоксидные расплавы как оптическая лазерная среда почти не изучены. В работе [128] получена и исследована новая лазерная жидкая среда состава $\text{PBr}_3\text{-AlBr}_3\text{-SbBr}_3$, активированная ионами Nd^{3+} , с абсолютным квантовым выходом люминесценции 83% и временем жизни возбужденного состояния на рабочем переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 230 мкс.

1.5 Заключение по обзору литературы

Анализ литературных данных показывает, что современные материаловедческие исследования в области галогенидных материалов фотоники

направлены преимущественно на создание активных оптических сред для широкого спектрального диапазона (от ближнего УФ до среднего ИК диапазона). С этой целью на основе физико-химических, структурных и спектроскопических исследований ведется поиск галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких материалов, обладающих низкой гигроскопичностью и высокой оптической однородностью.

Для снижения энергии фононов предпринимаются шаги по полному или частичному замещению галогенидов в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, а также применение тяжелых катионов, таких как свинец, цезий, гафний.

Активно исследуются соединения свинца – $PbCl_2$, KPb_2Cl_5 , $RbPb_2Cl_5$ и $CsPbCl_3$. Однако, на момент начала исследований, в виде активированных RE кристаллов, описаны только $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$ и $KPb_2Cl_5:Nd^{3+}$.

Большинство ранее синтезированных перспективных хлоридных кристаллов и иодидных стекол было получено только в виде неактивированных матриц.

Многокомпонентные стекла на основе фторидов тяжелых металлов допускают модификацию их свойств в широких пределах областей стеклования, в том числе и энергии фононов, путем замещения как катионов, так и анионов на более тяжелые ($Zr \rightarrow Hf$, $F \rightarrow Cl$).

Одним из перспективных направлений являются исследования по созданию прозрачной стеклокерамики, состоящей из фторидной стеклянной матрицы с активированными RE нанокристаллическими фазами выделения, в частности, хлоридными и фторидными фазами с низкочастотным фононным спектром. Люминесцентные свойства подобной стеклокерамики, активированной RE, могут приближаться к свойствам кристаллических материалов.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований были использованы различные экспериментальные методы и методологические подходы: комплексное исследование многокомпонентных систем, включающее изучение условий стеклообразования, образование различных кристаллических фаз в зависимости от условий кристаллизации и термообработки, исследование физико-химических свойств полученных материалов. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования: дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный анализ, оптическая спектроскопия в широком диапазоне длин волн.

2.1 Методы исследования

Дифференциально-термический анализ (ДТА). Для проведения экспериментов ДТА использовалась лабораторная установка, включающая нагревательный блок, внутри которого размещена калориметрическая ячейка – термопарный датчик с держателем образца в атмосфере аргона; устройство сопряжения термопарного датчика с компьютером, в качестве которого используется 4-канальный аналоговый цифровой преобразователь АЦП с встроенной программой QM Lab Рабочий диапазон температур используемого нагревательного блока составляет 20-1000°C. Точность отсчета температур 0,05 °C. Исследуемую навеску образца и эталон (прокаленный порошок Al_2O_3) в сосудах из платины помещали в ячейку, которую затем заполняли аргоном. Нагрев проводился со скоростью 10 °/мин. Разностный сигнал с термопар подавался на регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал.

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

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

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance с эффективным сечением 0,34 мм, излучение $\text{CuK}\alpha_1$ при комнатной температуре (Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Данные дифракции записаны в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° и с шагом $0,005^\circ$, время накопления 0,3 с/шаг 2θ от 20° до 60° . Обработка экспериментальных данных и интерпретация фазового состава исследуемых образцов проводилась с помощью электронного каталога PCPDFWIN; база JCPDS-ICDD.

Таблица 2.1 – Основные характеристики дифрактометра Bruker D8 Advance

Диапазон углов регистрации в градусах	от -110 до 168 по 2Theta;
Шаг измерений по осям Theta и 2Theta	0,00001 градуса.
Генератор мощностью 3кВт с возможностью регулирования напряжения: тока:	от 20 до 50 кВ (с шагом 1кВ) от 5 до 120 мА (с шагом 1мА).
Рентгеновские трубки с материалом зеркала анода:	Fe (0,194нм), Cu (0,154нм), Mo (0,71нм).
Возможность проводить исследования образцов в интервале температур	от -190°C до $+450^\circ\text{C}$;
Режим съемки	пошаговый или непрерывный.

Рентгеноспектральный анализ проводился на рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) CAMEBAX, который позволяет выполнять качественный и количественный микроанализ, а также получать изображения в режиме растрового сканирующего электронного микроскопа JSM 5910-LV с аналитической системой INCA ENERGY. В РСМА CAMEBAX используются спектрометры с волновой дисперсией. Дисперсия осуществляется отражением рентгеновского излучения от атомных плоскостей кристаллов-анализаторов. Поскольку рабочий диапазон углов θ технически ограничен, то для покрытия

всего рабочего диапазона длин волн используются кристаллы-анализаторы с различным межплоскостным расстоянием d .

РСМА САМЕВАХ оснащён четырьмя спектрометрами, каждый из которых имеет по два различных кристалла-анализатора; замена кристаллов механизирована. В спектрометрах установлены кристаллы LiF, TAP, PET и PC1. Такой комплект кристаллов позволяет установить конфигурацию для одновременного получения спектров всего рабочего диапазона длин волн. При этом ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток зонда - 100 нА, продолжительность счёта импульсов на пике линии - 60 с. Определение составов проводили по всей длине образцов с шагом 700 мкм и «пятном» анализа 50 мкм. Чувствительность прибора составляет 0,01 масс. %. Излучение возбуждается в области, задаваемой оператором радиусом не менее 0,2 мкм. Возникающая, одновременно с излучением, вторичная электронная эмиссия используется для создания изображения поверхности изучаемого образца по различным методикам.

Таблица 2.2 – Рабочие диапазоны кристаллов-анализаторов

кристалл	диапазон			2d (Å)
	K α	L α	M α	
PC1	C – Ne	Ca – Ni	–	59,99
TAP	F – P	Mn – Nb	La – Hg	25,6895
PET	Si – Mn	Sr – Tb	Ta – U	8,7487
LiF	Sc – Rb	Te – Np	–	4,0265

Результаты измерения обрабатывались по методу ZAF-коррекции. Значения концентраций для каждого образца рассчитывались как среднее арифметическое по пяти измерениям в различных точках образца. Также считалась статистическая погрешность измерений.

Обработка результатов анализа полностью компьютеризирована и проводилась на оборудовании фирмы DEC под управлением многозадачной многопользовательской ОС RSX-11M. Количественный анализ проводили в нескольких точках, заданных оператором. Программа определяет весовое и

атомное содержание до 15 элементов в каждой точке.¹

Спектры пропускания регистрировались спектрофотометром Cary 5000 (Varian, Швейцария) в интервале 200-3300 нм со скоростью сканирования 200 нм/мин.

Таблица 2.3 – Технические характеристики спектрофотометра Cary 5000

Монохроматор	два наклонных монохроматора Литтроу 2 x40 см, две двухсторонние дифракционные решетки
Детектор	ФЭУ R928, охлаждаемый БЛИК детектор на основе PbS
Спектральный диапазон	175-3300 нм
Спектральное разрешение	<0,048нм в УФ, <0,2нм в БЛИК
Воспроизводимость длины волны	±0,005 нм (УФ/видимая область) ±0,02 нм (ближняя ИК область)
Точность установки длины волны	±0,08 нм (УФ/видимая область) ±0,4 нм (ближняя ИК область)
Фотометрический диапазон	8 А
Фотометрическая точность	<0,00025 А
Макс. скорость сканирования	2000 нм/мин УФ-ВИД, 8000 нм/мин БЛИК

Съемки **ИК-спектров** проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (ThermoScientific, США). Прибор предназначен для ИК-спектроскопического исследования твердых, жидких и газообразных веществ. Основные его характеристики приведены в таблице 2.4. Съемка проводилась со скоростью сканирования 0,5 см⁻¹/с в диапазоне 4000-400 см⁻¹.

Таблица 2.4 – Технические характеристики спектрометра Nicolet 380

Спектральный диапазон	4000-400 см ⁻¹
Отношение сигнал/шум	не менее 1500
Точность по волновому числу	0,01 см ⁻¹
Скорость сканирования	0,158–6,330 см ⁻¹ /с

Спектры люминесценции и кинетики ее затухания регистрировались при комнатной температуре с помощью двойного спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО).

¹ Автор благодарит Мызину В.А. и Субботина К.А., Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН) за проведение измерений образцов методом рентгеноспектрального микроанализа

Спектрометр СДЛ-1, предназначен для регистрации спектров люминесценции различных объектов в диапазоне длин волн 0,2-6,0 мкм. Спектрометр состоит из двойного монохроматора со сменными дифракционными решетками. В качестве фотоприемников использовали PbS в области 1-3,3 мкм, PbSe – в области 1-5 мкм и InSb – в области 4-5,5 мкм. Источником возбуждения люминесценции служили импульсные лазеры YAG-Nd³⁺ с длиной волны излучения $\lambda_{\text{изл}} = 532$ нм и 1,32 мкм ($\tau_{\text{имп}}=10$ нс), Al₂O₃-Ti ($\lambda_{\text{изл}} = 780-820$ нм, $\tau_{\text{имп}}=10$ нс), YAG-Er³⁺ ($\lambda_{\text{изл}} = 2,94$ мкм, $\tau_{\text{имп}}=10$ нс) и диодные лазеры с $\lambda_{\text{изл}} = 802$ нм и $\lambda_{\text{изл}} = 975$ нм.

2.2 Используемые реактивы

В работе для синтеза кристаллов и стекол были использованы следующие неорганические реактивы:

- PbCl₂ чистотой 99,0 масс.%;
- оксиды RE чистотой 99,99 масс.% (RE=La, Ce, Nd, Pr, Dy, Er, Tb, Ho) (ООО «ЛАНХИТ»);
- KCl, BaCO₃ и SrCO₃ чистотой 99,99 % (ООО «ЛАНХИТ»)
- BaCl₂ (Sigma-Aldrich, 99,9%)
- фториды: HfF₄ (Sigma-Aldrich, 99,9%); BaF₂ (Lanhit Ltd., 99,998%); LaF₃ (ООО «ЛАНХИТ», 99,99%); AlF₃ (Sigma-Aldrich, 99,9%); NaF (Merck, 99,99%); RE₃F₃ (RE=Er, Tm, Ho, Nd, Dy) (ООО «ЛАНХИТ», 99,9%)
- хлориды, бромиды и иодиды Ag, Cs, Pb (ООО «ЛАНХИТ», 99,99%)

2.3 Используемое оборудование

Для **взвешивания** шихты использовали электронные весы Scout Pro SPU123 Ohaus (дискретность 0,001 г).

Ростовая установка. Рост кристаллов осуществлялся в ростовой установке, представленной на рис. 2.1, по методу Бриджмена. Нагрев проводился в печи сопротивления с нихромовым нагревателем с двумя независимыми зонами

нагрева – «горячей» и «холодной» с перепадом температур 60-80°. Температура измерялась двумя хромель-алюмелевыми термопарами. Для регулирования температуры использовался электронный регулятор температуры ТЕРМОДАТ-14Е5. Скорость опускания ампулы составляла 1 - 7 мм/ч.

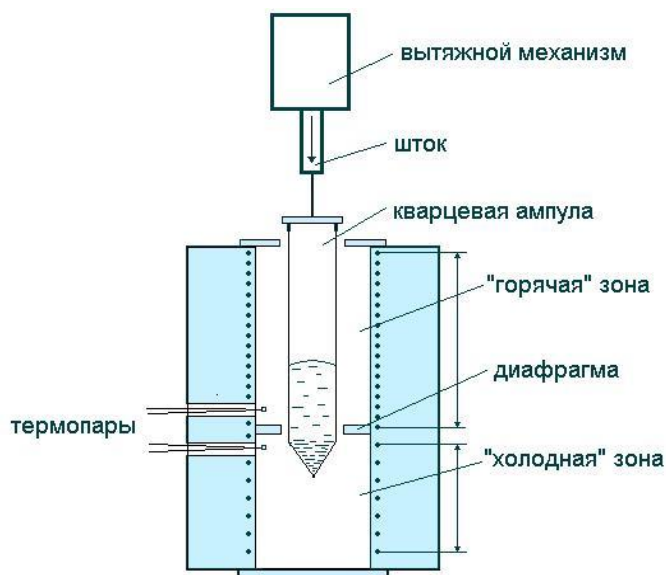


Рис. 2.1. Схема ростовой установки

Синтез стекол проводился в печи сопротивления с нихромовым нагревателем, силовым блоком СБ25М3 и регулятором температуры ТЕРМОДАТ-17Е3. Температура определялась с помощью хромель-алюмелевых термопар.

Для **отжига** стекол и вторичной **термообработки** образцов использовалась печь сопротивления из фехрали, включающая силовой блок СБ25М3 и регулятор температуры ТЕРМОДАТ-17Е3. Температура определялась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Термообработку проводили в токе аргона, помещая образец в стеклоуглеродный тигель с графитовым порошком для равномерного распределения температуры по объему тигля.

3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА СВИНЦА И ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ В СИСТЕМЕ KCl-LaCl_3 , KCl-Ba(Sr)Cl_2 , ЛЕГИРОВАННЫХ RE

3.1 Кристаллы хлорида свинца PbCl_2 , легированные ионами RE^{2+}

3.1.1 Методики очистки исходного хлорида свинца

В качестве исходной шихты использовался хлорид свинца чистотой 99,0 масс.%. Хлорид свинца малорастворим в воде, но на воздухе может подвергаться гидролизу с образованием оксидных и оксихлоридных соединений типа PbO и Pb(OH)Cl соответственно. С целью удаления этих примесей, имеющих сильные полосы поглощения в ИК части спектра, исходный хлорид свинца очищали путём барботажа газообразного CCl_4 , подаваемого с током Ar , через расплав при температуре на 100 – 150 °С выше температуры плавления (500 °С) (рис. 3.1). Процесс проводили в кварцевой ампуле диаметром 40 мм, в которую загружалось 600 г PbCl_2 , в установке, показанной на рис. 2.1. Верхний конец ампулы герметизировали фторопластовым фланцевым уплотнением. В процессе барботажа наблюдалось изменение окраски расплава от тёмно-жёлтого к светло-жёлтому и изменение формы мениска от вогнутого к выпуклому, что являлось признаком удаления кислородных примесей. После барботажа в той же ампуле с целью дальнейшей очистки проводили направленную кристаллизацию в установке, показанной на рис. 2.1. Скорость опускания ампулы составляла 3 – 7 мм/ч.

² Материалы этой главы опубликованы в статье:

Basiev T.T., Danileiko Yu.K., Dmitruk L.N., Galagan B.I., Moiseeva L.V., Osiko V.V., Sviridova E.E., Vinogradova N.N. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of $\text{PbCl}_2\text{:RE}$ // *Optical Materials*. 2004. V. 25 P. 295-299.

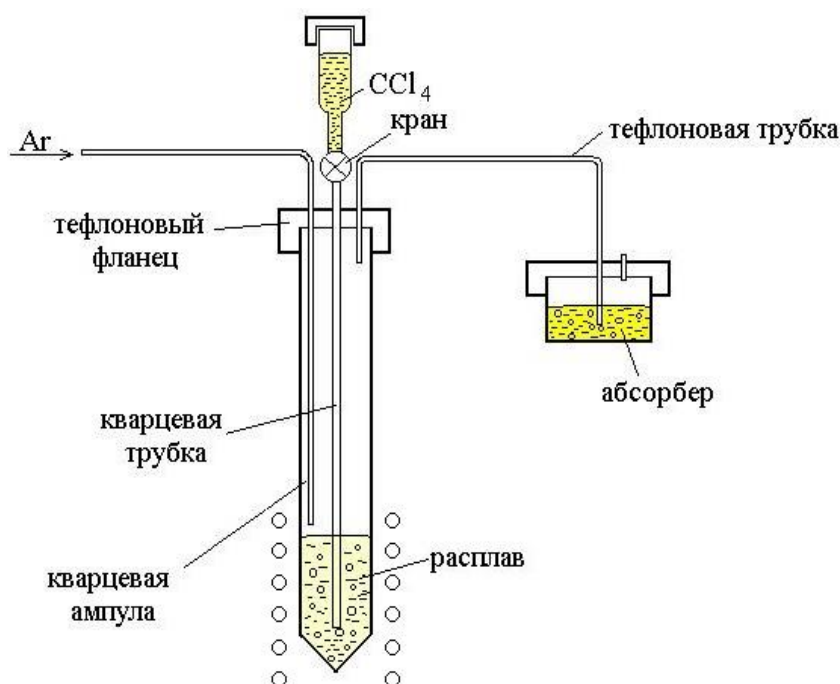


Рис. 3.1. Схема установки для хлорирования расплава PbCl₂

После окончания кристаллизации и отбора центральной части слитка хлорирование и направленная кристаллизация повторялись. Всего проводили 4 цикла хлорирования-направленной кристаллизации. Очищенный таким образом хлорид свинца использовался для роста кристаллов, легированных RE.

3.1.2 Методики получения RECl₃

Наиболее сложной проблемой при выращивании кристаллов, в состав которых входят гигроскопичные, гидратирующиеся и гидролизующиеся на воздухе хлориды RE, является загрязнение материала кислородсодержащими примесями (гидроксильная группа, оксихлориды). Присутствие этих примесей не позволяет выращивать оптически совершенные кристаллы из-за выделения оксихлоридных фаз во время кристаллизации.

Получение свободного от кислорода RECl₃ является трудной задачей. Обычно хлориды RE существуют в виде гексагидратов RECl₃·6H₂O, которые при нагревании разлагаются с образованием оксихлоридов REOCl:



Температуры плавления большинства REOCl находятся вблизи 900 °С, и их растворимость в хлоридах очень низкая, поэтому необходимо получить чистый по кислороду и безводный RECl₃.

Для получения кристаллов, не содержащих кислорода, гидроксильной группы и кристаллизационной воды необходимо решить две задачи: разработать методику получения высокочистых по кислороду исходных хлоридов и сохранить эту чистоту при дальнейшем их использовании для выращивания кристаллов. Для предотвращения гидратации RECl₃ разрабатывалась методика, при которой все технологические операции проводятся в одной герметизированной ампуле без контакта с воздухом.

Схема синтеза представлена на рис. 3.2.

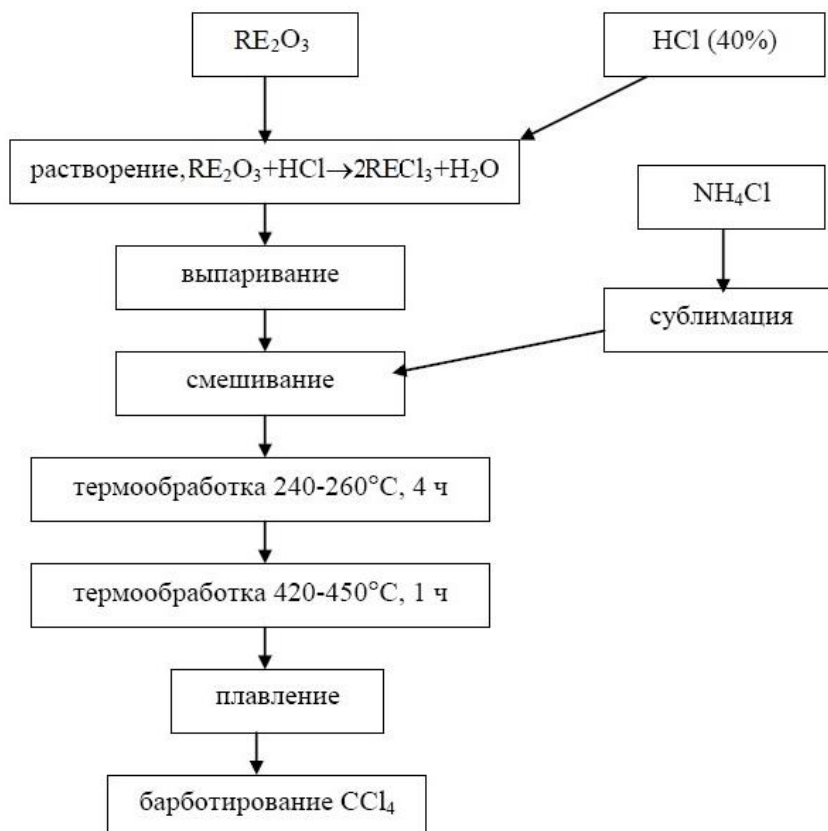


Рис. 3.2. Схема синтеза RECl₃

Синтез проводился в ампуле из кварцевого стекла с внутренним диаметром 18 мм длиной 40 см. Процесс синтеза включал следующие операции:

- Растворение 12 г исходного оксида чистотой 99,99 масс.% RE₂O₃ (RE= La, Ce, Nd, Pr, Dy, Er, Tb, Ho) в концентрированной (40%) соляной кислоте при комнатной температуре на воздухе и упаривание раствора при температуре 100-120 °С до образования «каши», основным компонентом которой является поликристаллический редкоземельный хлорид гексагидрат RECl₃·6H₂O.
- Смешивание RE хлорида гексагидрата с трехкратным избытком NH₄Cl и термическое разложение гексагидрата при температуре 150-200 °С в токе аргона в течение 3 часов. При термическом разложении обычно образуются нерастворимые в воде оксихлориды RE. Однако полученный в результате подобной обработки продукт содержит до 30 масс.% трихлорида RE. Это связано, вероятно, с тем, что в присутствии NH₄Cl при термическом разложении гексагидрата параллельно с образованием оксихлорида протекает реакция образования хлорида RE.
- Перевод оксихлорида в бескислородный комплекс термообработкой при 240-260 °С в течение 4 часов. На этой стадии протекает образование аммонийного комплекса по уравнению:



- Удаление избытка NH₄Cl с одновременным термическим разложением комплекса термообработкой при 420-450 °С с конденсацией NH₄Cl вне ампулы. В результате разложения получается хлорид RE:



- Компактирование плавлением при температурах 550-850 °С в зависимости от редкоземельного элемента. Получаемый продукт содержит примерно 95-97 масс.% водорастворимого хлорида RE и 3-5 масс.% нерастворимого оксихлорида.

Синтез проводился в установке схематично показанной на рис. 3.3. Термообработка проходит в кварцевой ампуле с внутренним диаметром 20 мм, прикрытой стаканом из кварцевого стекла. Продукты реакций удаляются через зазор между ампулой и стаканом. При удалении NH₄Cl пары полностью

конденсируются на внутренней поверхности стакана.

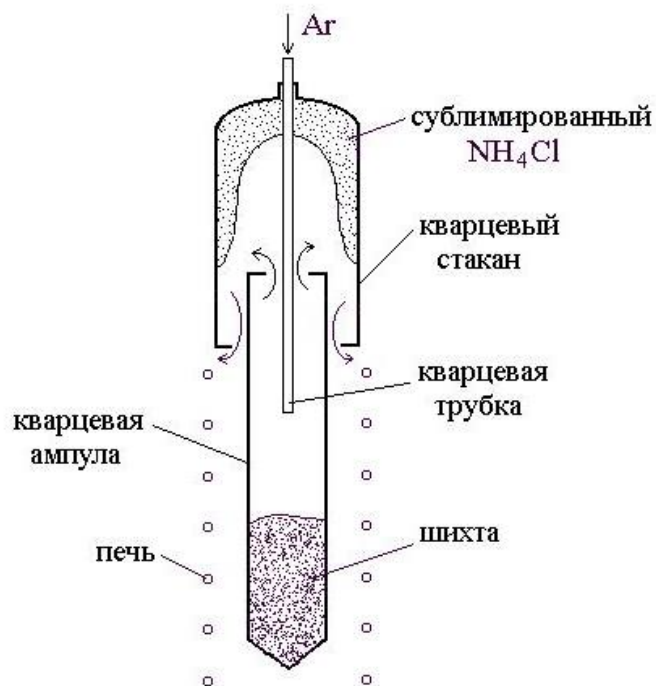


Рис. 3.3. Схема установки для хлорирования RE_2O_3

После компактирования кварцевый стакан заменяется фланцем, с фторопластовым уплотнением, герметизирующим ампулу. После этого для удаления остаточного кислорода проводится барботаж паров CCl_4 через расплав при температуре на $70-80\text{ }^\circ C$ выше температуры плавления хлорида RE в течение 1,5 часов с расходом $4-5\text{ мл } CCl_4/1\text{ г } RECl_3$ в установке, показанной на рис. 3.1.

Получаемый материал практически полностью растворяется в воде. При микроскопическом изучении процесса растворения кусочков материала в воде, в растворе обнаружены отдельные нерастворимые частицы размером до 10 мкм . Оценочная концентрация таких частиц на уровне $0,1\text{ об.}\%$. Температура плавления очищенного таким путем хлорида с точностью до $3-4\text{ град}$. отвечает известным справочным данным. Отмечено, что газовая среда оказывает существенное влияние на содержание нерастворимых микрочастиц в синтезированном $RECl_3$. При хлорировании RE_2O_3 хлоридом аммония в токе аргона концентрация нерастворимых микрочастиц выше, чем при хлорировании на воздухе. Мы предполагаем, что при взаимодействии RE_2O_3 с NH_4Cl в аргоне

параллельно с реакцией образования хлорида RE протекает реакция азотирования с образованием небольшого количества нерастворимых в воде нитридов RE. В связи с этим хлорирование оксида RE NH_4Cl проводилось на воздухе. При хлорировании расплава барботажем CCl_4 аргон подавался только на начальном этапе для промывки ампулы, и после плавления подача аргона прекращалась. Во время барботажа в ампуле создавалось избыточное давление паров CCl_4 . Для предотвращения конденсации паров CCl_4 верхняя часть ампулы и тефлоновый фланец поддерживались при температуре большей, чем температура кипения CCl_4 ($77\text{ }^\circ\text{C}$).

3.1.3 Выращивание кристаллов хлорида свинца, легированных ионами RE

Кристаллы хлорида свинца, легированные ионами RE (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Er) в концентрации 0,1 – 1,5 мол.%, выращивали в кварцевых ампулах с внутренним диаметром 12 мм методом Бриджмена в двухзонной печи сопротивления конструктивно аналогичной печи, показанной на рис. 2.1. Скорости выращивания варьировали от 1,5 до 7 мм/ч, перепад температур между верхней и нижней зонами составлял 60 градусов: $T_{\text{гор.зоны}}=520\text{-}540\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{хол.зоны}}=460\text{-}480\text{ }^\circ\text{C}$.

Эксперименты по выращиванию легированных кристаллов в атмосфере осушенного аргона были неудачными. Даже при малых (1 мм/ч) скоростях роста образцы были мутными и, как правило, растрескивались. Расплав смачивал стенки ампулы. Наиболее вероятной причиной плохого качества являлось загрязнение расплава оксихлоридом RE, образующимся как побочный продукт при синтезе хлорида RE.

В связи с этим была предпринята работа по обработке расплава различными хлорагентами путем барботажа непосредственно в ростовой ампуле перед ростом. В качестве хлорагентов опробованы пары SiCl_4 , CCl_4 , сухой HCl . Эффективность хлорагентов оценивали по форме мениска, а также по результатам пробных процессов выращивания кристаллов после обработки расплава различными хлорагентами. Наиболее эффективным хлорагентом оказался сухой хлористый

водород.

При скорости роста 2 мм/час выращены кристаллы PbCl_2 диаметром 12 мм, легированные NdCl_3 , DyCl_3 , TbCl_3 , ErCl_3 в концентрациях 0,5 мол.%. Таким образом, для выращивания легированных кристаллов наиболее эффективна комбинированная очистка расплава направленной кристаллизацией в сочетании с хлорированием расплава газообразными хлорагентами.

При росте из расплавов с повышенной концентрацией хлоридов RE (более 1 мол.%) прозрачный кристалл мутнеет и, как правило, растрескивается при охлаждении в области температур 300-350 °С. Наблюдающаяся картина очень похожа на распад твердых растворов при понижении температуры с выделением тонкодисперсной фазы, вызывающей светорассеяние и механические напряжения в кристалле. Такой фазой могли быть оксидные фазы (оксиды или оксихлориды свинца и RE) или хлорид RE.

Для выяснения природы фазы выделения и определения твердофазной растворимости редкоземельного активатора проведены эксперименты по выращиванию кристаллов PbCl_2 , легированных Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , при максимально возможном удалении оксидных примесей из расплава. Для этого проводилась интенсивная очистка исходного PbCl_2 барботированием сухого HCl через расплав и многократная (6 циклов) направленная кристаллизация с отбором легкоплавкой части слитка, в которую оттесняются оксидные фазы свинца, образующие легкоплавкие эвтектики с PbCl_2 . Расплав после подобной обработки совершенно не смачивал стенок ампулы, что является признаком отсутствия кислорода в расплаве. Полученные кристаллы не показывали светорассеяния под He-Ne лазером.

В дальнейшем выращенные кристаллы использовались в качестве шихты для выращивания кристаллов, легированных NdCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 в концентрации 1,5 мол.%. Легированный расплав подвергался аналогичной очистке барботажом сухого HCl и направленной кристаллизацией. При выращивании кристаллов росли прозрачные кристаллы, но по достижении температуры примерно 350 °С также как и ранее происходило помутнение и растрескивание кристалла. Данный

эксперимент показывает, что помутнение кристаллов при понижении температуры вызвано распадом твердого раствора в процессе охлаждения, что, скорее всего, связано с уменьшением твердофазной растворимости RE в хлориде свинца при снижении температуры. Очевидно, что причиной узкой области гомогенности является гетеровалентность и большая разница в ионных радиусах ионов Pb^{2+} и RE^{3+} .

3.1.4 Исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $PbCl_2$, легированных ионами RE

Были изучены спектры люминесценции отдельных оптических переходов в RE ионах. Возбуждение проводилось при комнатной температуре с использованием лазеров YAG-Nd³⁺ ($\lambda = 1,32$ мкм), YAG-Er³⁺ ($\lambda = 2,94$ мкм) и диодного лазера с $\lambda=802$ нм.

Спектр люминесценции иона Dy³⁺ в области 1,2-1,9 мкм представлен на рис. 3.4. Здесь кроме полос на 1,3 мкм и 1,7 мкм наблюдается полоса люминесценции на 1,55 мкм, связанная с переходом ${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$.

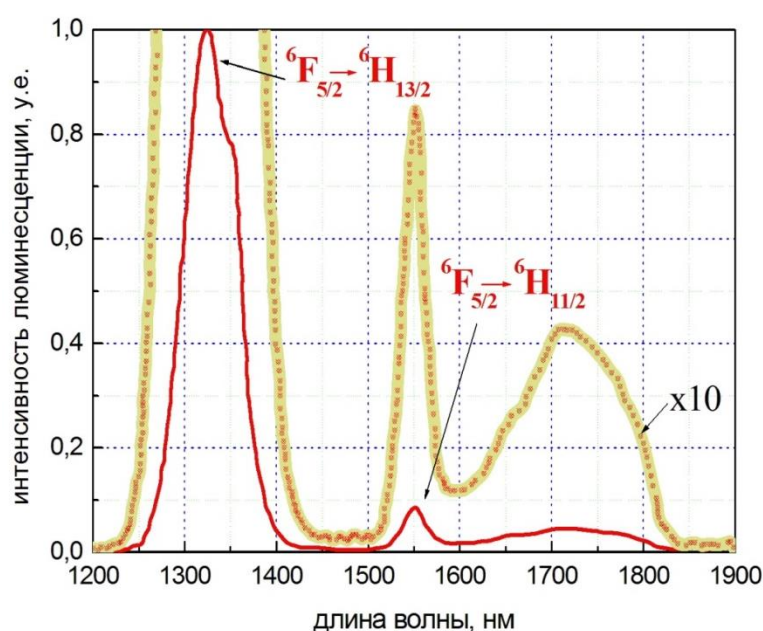


Рис. 3.4. Спектр люминесценции $PbCl_2:Dy^{3+}$ в области 1,2 - 1,9 мкм при возбуждении излучением диодного лазера с $\lambda=802$ нм

В области 4 – 5,5 мкм зарегистрирована люминесценция для Dy^{3+} (переход ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), Tb^{3+} (переход ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_6$), для Nd^{3+} (переход ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), при возбуждении соответственно лазером YAG-Nd $^{3+}$ с длиной волны излучения $\lambda = 1,32$ мкм, YAG-Er $^{3+}$ с длиной волны излучения $\lambda = 2,94$ мкм, и полупроводниковым диодом с $\lambda = 802$ нм (рис. 3.5).

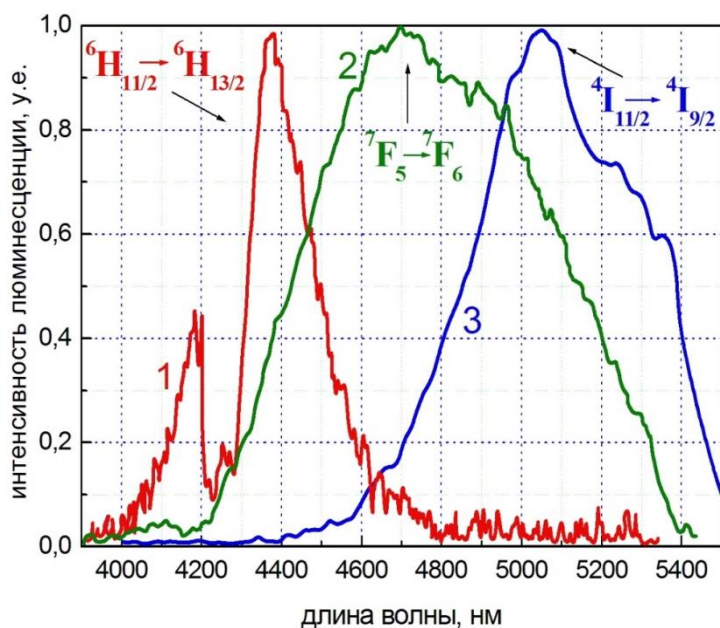


Рис. 3.5. Спектры люминесценции Dy^{3+} (1), Tb^{3+} (2), Nd^{3+} (3) в кристалле $PbCl_2$ в области 4-5,5 мкм при возбуждении лазерами YAG-Nd $^{3+}$ ($\lambda = 1,32$ мкм), YAG-Er $^{3+}$ ($\lambda = 2,94$ мкм)

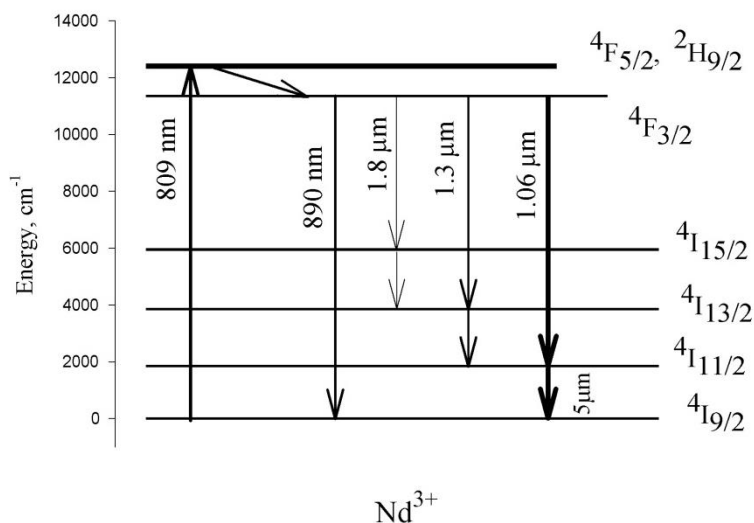


Рис. 3.6. Принципиальная схема энергетических уровней неодама и процессы, ответственные за заселение уровней связанных с 5-ти микронными переходами

На рис. 3.5 приведены спектры люминесценции Dy^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} (0,5 мол.%) в матрице хлорида свинца в области 4-5,5 мкм. Времена затухания люминесценции с уровней ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), 7F_5 (Tb^{3+}), ${}^4I_{11/2}$ (Nd^{3+}) составили 4,0, 4,7 и 7 мс соответственно. Для сравнения времена затухания люминесценции в кристалле KPb_2Cl_5 составляют для уровня ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}) – 4,24 мс [16], для 7F_5 (Tb^{3+}) – 3,7-2,9 мс [129].

3.2 Синтез и рост кристаллов в двойных системах $KCl-LaCl_3$, $KCl-Ba(Sr)Cl_2$, легированных RE^{3+} ³

3.2.1 Методики синтеза и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4

Также как и в случае индивидуальных хлоридов RE при получении двойных соединений, в состав которых входят гидратирующиеся и гидролизующиеся на воздухе хлориды RE и щелочноземельных элементов, необходимо решать проблему синтеза соединения с высокой чистотой по кислородсодержащим примесям. Однако она стоит менее остро, во-первых, из-за значительно меньшей концентрации хлорида RE и, во-вторых, из-за более полного протекания реакций хлорирования оксида RE в присутствии хлорида калия, на что указывается в работе по синтезу хлоридов RE [130]. Отличительной особенностью является использование в качестве исходного вещества – La_2O_3 , вместо значительно более дорогостоящего хлорида лантана, используемого в известных работах по синтезу двойных хлоридов на основе RE.

Схема синтеза K_2LaCl_5 , показана на рис. 3.7.

³ Материалы этой главы опубликованы в статье:

Виноградова Н.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Осико В.В., Свиридова Е.Е., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Выращивание монокристаллов K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 , K_2SrCl_4 , легированных РЗЭ // Неорганические материалы. 2005. Т.41. № 6. С. 748-752.

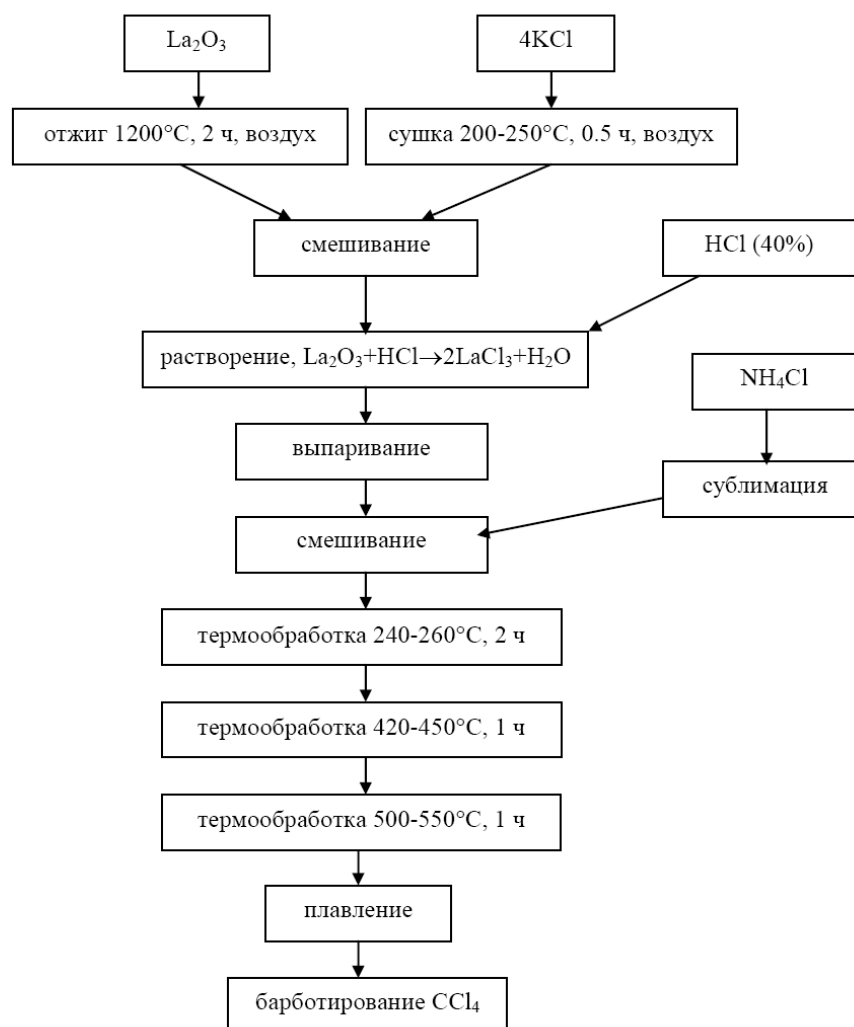


Рис. 3.7. Схема синтеза K_2LaCl_5

Стехиометрическая смесь прокаленных/осушенных исходных реактивов $(La_2O_3 + RE_2O_3) \cdot 4KCl$ растворяется в концентрированной соляной кислоте. После упаривания раствора для удаления примесей оксихлоридов RE, проводится хлорирование - сначала в смеси с NH_4Cl , а затем путем барботирования паров CCl_4 через расплав.

Термообработка с NH_4Cl проводилась в ампуле из кварцевого стекла диаметром 30 мм в три этапа. При температуре 240-260 °С протекала твердофазовая реакция с образованием комплексного соединения.



После разложения этого соединения в атмосфере аргона при 420-450 °С температура повышалась и после плавления проводилась финишная очистка

путем барботирования паров CCl_4 через расплав, по методике, описанной выше для трихлоридов RE. При микроскопическом исследовании водных растворов синтезированного соединения после термообработки с NH_4Cl содержание нерастворимых в воде оксихлоридов составляло около 1 масс.%. Нерастворимая фаза присутствовала в водном растворе в виде отдельных микрокристаллов размером несколько мкм. При аналогичном исследовании водных растворов синтезированного соединения после обработки парами CCl_4 нерастворимой фазы не обнаружено, в отличие от трихлоридов лантаноидов, обсуждавшихся в предыдущем разделе.

Процесс синтеза двойной соли протекает значительно полней и быстрее, чем синтез трихлоридов лантаноидов. Это проявляется как в уменьшении примерно в два раза расхода NH_4Cl и CCl_4 , необходимых для полного синтеза, так и в меньшем времени барботажа CCl_4 через расплав. В отличие от трихлоридов лантаноидов получаемая двойная соль растворяется в воде полностью без выделения микрокристаллических образований.

Причиной более полного хлорирования является, вероятно, присутствие в растворе KCl . Уже при выпаривании раствора происходит частичное выпадение в осадок двойной соли, которая гидратируется слабее, чем трихлорид RE. При последующем нагревании осадка во время сушки и термообработки в NH_4Cl , судя по всему, образуется значительно меньшее количество оксихлоридов.

Двойные соли K_2BaCl_4 , K_2SrCl_4 синтезировали из KCl и карбонатов бария и стронция с чистотой 99,99%. Активатор вводился в виде оксидов RE. Схема синтеза аналогична схеме синтеза K_2LaCl_5 : растворение в растворе HCl упаривание, хлорирование осадка в твердой фазе NH_4Cl и затем барботаж расплава парами CCl_4 .

Предложенная технологическая схема синтеза и роста галогенидных солей, по нашему мнению, более эффективна по сравнению с технологией прямого синтеза из KCl и RECl_3 по следующим причинам:

- в качестве исходных веществ используются оксиды лантаноидов, стоимость которых значительно ниже, чем безводных хлоридов;

- в технологическом цикле нет малопроизводительной операции сублимационной очистки хлорида РЗЭ;
- значительно упрощаются как оборудование, так и технологические операции, т.к. все технологические операции проводятся без использования боксов с сухой атмосферой, вакуумных постов;
- снижается вероятность загрязнения материала, т.к. операции по подготовке шихты и росту проводятся в одной кварцевой ампуле.

Для выращивания кристаллов двойных солей разработана специальная методика и лабораторная установка, показанная на рис. 3.8.

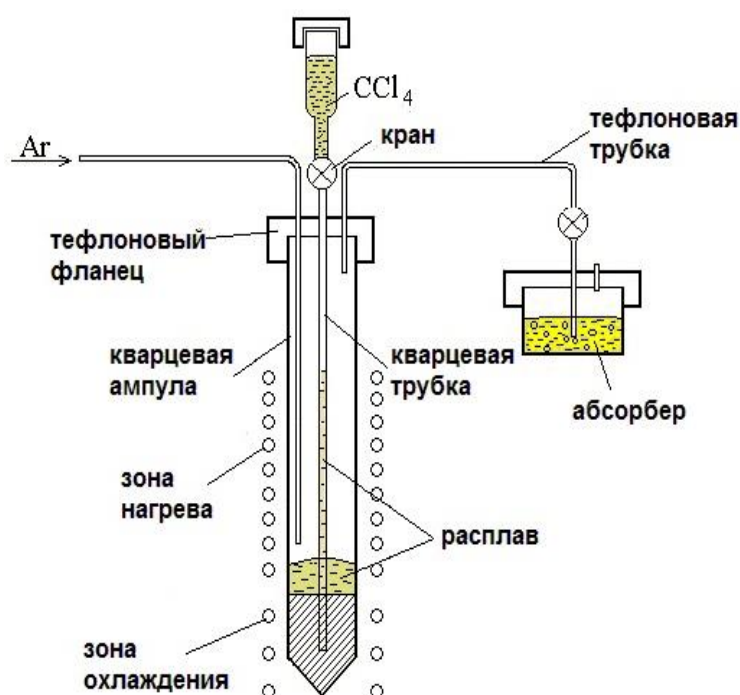


Рис. 3.8. Лабораторная установка для выращивания кристаллов двойных солей

После барботажа CCl_4 через расплав без разгерметизации ампулы, расплав вдавливаются в кварцевую трубку с внутренним диаметром 4-6 мм, через которую подавался CCl_4 , на высоту 15-20 см путем увеличения давления аргона в ампуле. Затем ампулу перемещали в низкотемпературную нижнюю зону печи, где расплав в ампуле и нижней части трубки охлаждался и закристаллизовывался. В свободный объем вводится несколько капель CCl_4 и торцы трубки герметизируются фторопластовыми заглушками. Затем таким же образом

подготавливается следующая трубка. Трубки помещаются в двухзонную печь сопротивления (рис. 2.1), так что торцы трубок выступали из печи. Кристаллы выращивались из столбика расплава над закристаллизовавшейся нижней частью.

3.2.2 Выращивание кристаллов K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 , легированных RE^{3+} , и оценка их изоморфной емкости и гигроскопичности

Прозрачные без светорассеяния кристаллы K_2LaCl_5 , легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации 0,5-5,0 ат.% диаметром 4 и 6 мм, получены при скоростях вытягивания 2-5 мм/ч при температуре в верхней зоне печи 670 °С и в нижней зоне 550°С (рис. 2.1).

Прозрачные нелегированные кристаллы K_2BaCl_4 , K_2SrCl_4 получены при скорости выращивания 1,5-2 мм/ч. Увеличение скорости вело к помутнению и растрескиванию кристаллов. При этом даже при малых скоростях выращивания только нижняя часть (примерно 35-40 мм от общей длины расплава в трубке 80 мм) была прозрачна. Верхняя часть была поликристаллической и непрозрачной. Подобная картина характерна для роста инконгруэнтно плавящихся соединений, когда состав кристалла отличается от стехиометрического. При выращивании кристаллов K_2BaCl_4 , K_2SrCl_4 , легированных Nd^{3+} в концентрации 0,5-1,0 мол.% имело место практически полное оттеснение Nd^{3+} в расплав. Нижняя часть слитка была прозрачной и бесцветной, а верхняя непрозрачная и интенсивно окрашена в голубой цвет. Сильная сегрегация примеси Nd^{3+} показывает, что коэффициент распределения Nd^{3+} значительно меньше 1.

Для оценки изоморфной емкости проведены эксперименты по выращиванию кристаллов твердых растворов $K_2La_{1-x}RE_xCl_5$ ($RE = Ce^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$, $x=0,03-0,15$), а также кристаллов K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 , легированных $NdCl_3$ в концентрации 0,5 и 1,0 мол.%.

Из приведенных в таблице 3.1 результатов следует, что по мере увеличения атомного номера лантаноида, область изоморфного замещения лантана RE активаторами сужается. Имеется корреляция между типом фазовой диаграммы $KCl-RECl_3$ и шириной области изоморфного замещения. Область твердых

растворов K_2LaCl_5 - K_2RECl_5 в сечении KCl - $LaCl_3$ - $RECl_3$ тройной диаграммы, в системах, в которых нет соединения K_2RECl_5 (Dy-Lu) существенно уже, чем в системах, где это соединение образуется [26].

Таблица 3.1 – Концентрация активатора в кристаллах $K_2La_{1-x}RE_xCl_5$

X	Активатор				
	Nd	Tb	Dy	Ho	Er
0,03	○	○	○	○	○
0,06	○	○	●	●	●
0,15	○	●	●		

○- прозрачный монокристаллический образец,

●- поликристаллический образец.

Кристаллы K_2LaCl_5 и K_2SrCl_4 – гигроскопичны. Процесс гидратации начинается с помутнения поверхности и образования тонкой матовой пленки. Не происходит «расплывания» кристалла, характерного для трихлорида лантана.

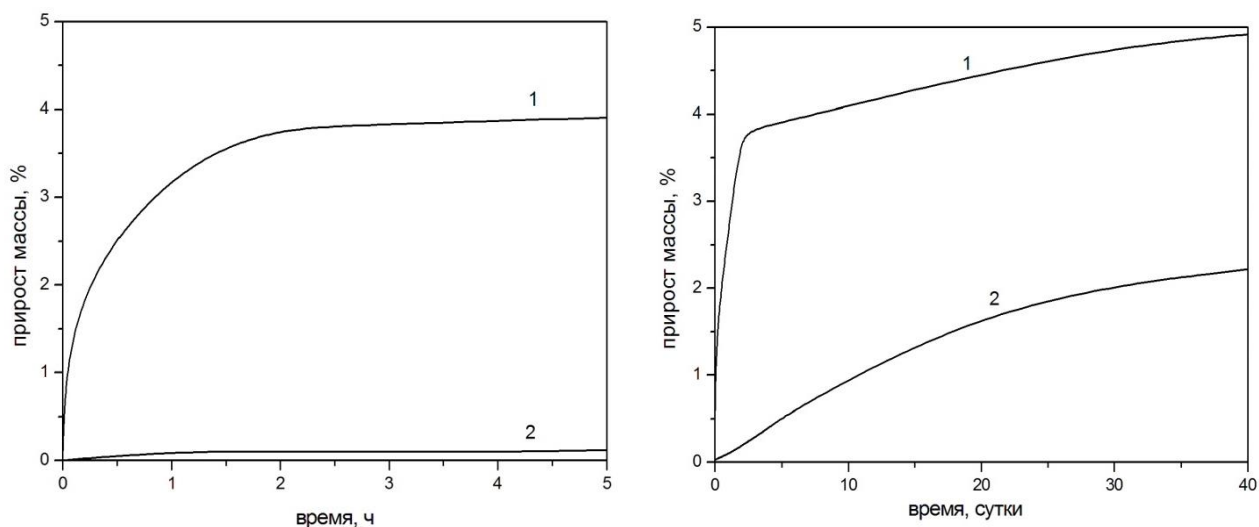


Рис. 3.9. Изменение массы кристаллов K_2LaCl_5 – 1 и K_2SrCl_4 – 2.

Слева – в течение 5 ч, справа – в течение длительного времени (до 40 суток)

Время визуально обнаруживаемого начала помутнения при просмотре в проходящем свете в микроскопе при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 60-70 % составляет 1-2 минуты. На рис. 3.9 показано изменение массы кристаллов K_2LaCl_5 и K_2SrCl_4 при выдержке на воздухе при температуре 20 °С и относительной влажности ~70%.

Кристаллы K_2LaCl_5 характеризуются резким увеличением массы в первые 25-30 мин. и относительно малым последующим приростом массы, что говорит об образовании гидратируемого слоя, малопроницаемого для паров атмосферной влаги, в результате чего происходит резкое замедление процесса диффузии, в то время как для кристалла K_2SrCl_4 характерно постепенное медленное увеличение массы со временем. Кристаллы могут длительное время храниться в безводных органических веществах – уайтспирите, CCl_4 . Кристаллы K_2BaCl_4 показали наибольшую устойчивость к атмосферной влаге, и изменения массы образцов не обнаружено.

3.2.3 Исследование люминесценции кристаллов K_2LaCl_5 , легированных Nd^{3+}

На рис. 3.10 показаны спектры люминесценции кристаллов $K_2LaCl_5:Nd$, в сравнении с кристаллами $PbCl_2:Nd$ при возбуждении диодным лазером с длиной волны 802 нм при комнатной температуре. Наблюдаемая люминесценция в области 5 мкм в основном определяется переходом ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Времена затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{11/2}$ неодима составили 2,0; 1,5 и 6,6 мс для кристаллов $K_2LaCl_5:Nd$ (1 мол.% $NdCl_3$), $K_2LaCl_5:Nd$ (5 мол.% $NdCl_3$) и $PbCl_2:Nd$ (0,2 мол.% $NdCl_3$) соответственно.

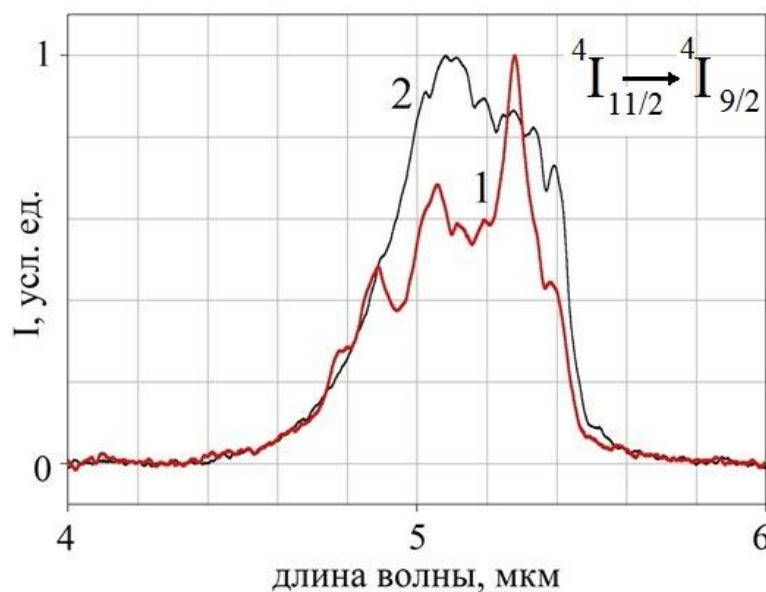


Рис. 3.10. Спектры люминесценции 1 – $K_2LaCl_5:Nd$ (1 мол.% $NdCl_3$),
2 – $PbCl_2:Nd$ (0,2 мол.% $NdCl_3$)

Довольно большие времена свидетельствуют о возможности использования этих кристаллов, активированных неодимом, для твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона.

3.3 Заключение по главе 3

Оценивая перспективность полученных хлоридных кристаллов как матриц для лазеров среднего и ИК диапазона можно сделать следующие выводы. Кристаллы K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 малоперспективны из-за невозможности легирования RE элементами. В кристаллах $PbCl_2$ твердофазная растворимость составляет примерно 1 мол.% для «легких» лантаноидов (Ce, Nd, Pr) и 0,5-0,8 % для «тяжелых» лантаноидов (Dy^{3+} , Er^{3+}). Кристаллы K_2LaCl_5 имеют большую (до 5 мол.%) изоморфную емкость. Недостатком этих кристаллов является сильная гигроскопичность. Очевидно, что механическая обработка и работа оптических элементов возможна только без доступа влажного воздуха. Обработка возможна при использовании боксовой технологии. Рабочие элементы должны быть герметизированы.

Основные результаты

1. Создано следующее лабораторное оборудование:
 - установка для очистки и выращивания кристаллов хлоридов методами направленной кристаллизации и зонной плавки
 - установка синтеза хлоридов RE
2. Разработаны методики:
 - глубокой очистки хлорида свинца от кислородсодержащих примесей,
 - выращивания кристаллов хлорида свинца в хлорирующей атмосфере,
 - синтеза и очистки трихлоридов- RE,
 - синтеза, очистки и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 .
3. Оценены предельные концентрации RE активаторов в матрицах $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 .
4. Получены кристаллы $PbCl_2$, легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} в концентрации до 1 мол.%, и Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации до 0,5-0,6 мол.% диаметром 5-16 мм и

длиной 40-50 мм. На кристаллах PbCl_2 , легированных Dy^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} получена люминесценция в области 4,4, 4,7 и 5,1 мкм соответственно. Времена затухания люминесценции с уровней ${}^6\text{H}_{11/2}$ (Dy^{3+}), ${}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}), ${}^4\text{I}_{11/2}$ (Nd^{3+}) составили 4,0, 4,7 и 7 мс соответственно.

5. Получены кристаллы K_2LaCl_5 , легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации до 0,5-5 мол.% диаметром 5 и длиной до 50 мм. На кристаллах $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Nd}$ с концентрацией 1 и 5 мол.% NdCl_3 получена люминесценция в области 5,1 мкм с временами затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ 2 и 1,5 мс соответственно.

4 ФТОРИД-ХЛОРИД-БРОМИДНЫЕ СТЕКЛА И НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ, ЛЕГИРОВАННЫЕ RE

4.1 Стеклообразование и кристаллизация в системе $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (HBLAN), с замещением компонентов состава тяжелыми катионами и анионами⁴

В рамках данной части работы синтезировали фторгафнатные стекла базового состава $(63-53)\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot (1-3)\text{AlF}_3 \cdot (0-20)\text{NaF}$, в котором AlF_3 частично или полностью замещался на InF_3 , хлор и бром вводились путем полного или частичного замещения фторидов бария и натрия хлоридами и бромиды этих элементов. Мольные соотношения Cl/F и Br/F варьировались в

⁴ Материалы этой главы опубликованы в статьях:

Дмитрук Л.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Петрова О.Б., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и свойства стекол на основе галогенидов тяжелых металлов // Неорганические материалы. 2007. Т.43 № 7. С. 887-890;

Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., Moiseeva L.V., and Fedorov V.A. Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 13. P. 1477–1493;

Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. Стеклообразование и кристаллизация хлор- и бромсодержащих стекол на основе фторида гафния // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 1023-1026;

Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh., Zhidkova I.A., Fedorov V.A. Glasses on the Basis of Heavy Metal Fluorides // Inorganic Materials. 2015. V. 51. No. 13. P. 1348–1361;

Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Егорышева А.В., Федоров В.А. Кристаллизация фторид-хлоридных стекол на основе фторида гафния // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 66-71;

Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Дмитрук Л.Н., Федоров В.А. Стекла на основе фторидов металлов I–IV групп: синтез, свойства, применение // Высокочистые вещества / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова – М.: ООО «Издательство «Научный мир», 2018. 996 с.: ил. Гл. 33. С. 852-880;

Бреховских М. Н., Моисеева Л. В., Шукшин В. Е., Жидкова И. А., Егорышева А. В., Федоров В. А. Кристаллизация стекол в системах $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ и $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$, модифицированных ионами хлора и брома // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 194–201.

пределах (1/5)–(1/20).

Для синтеза стекол использовались реактивы чистотой 99,99 %. Стекла синтезировали в нескольких гнездах графитовой лодочки с покрытием из пиролитического углерода (рис. 4.1). Одновременный синтез стекол различного состава, в том числе базового фторидного стекла, позволял более надежно оценить влияние состава на свойства стекол. После синтеза при температуре 780–800 °С в атмосфере аргона лодочка охлаждалась в холодной части печи с температурой 150 °С со скоростью охлаждения 30-40 °/мин.

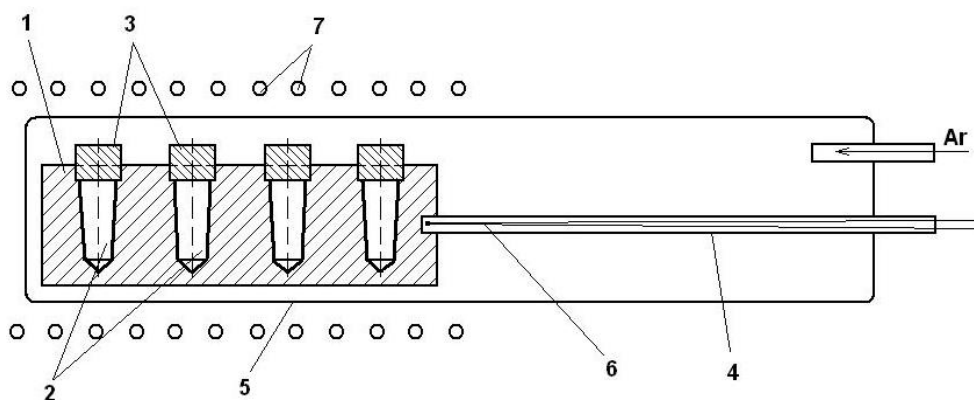


Рис. 4.1. Схема установки для синтеза фторид-хлоридных стекол: 1 – графитовый контейнер, 2 – гнезда с пиролитическим углеродным покрытием, 3 – графитовые пробки, 4–держатель контейнера, 5– кварцевая трубка, 6– хромель-алюмелевая термопара, 7– печь

Одной из особенностей процесса получения хлор- и бромсодержащих стекол является высокая скорость испарения легколетучих хлоридов и бромидов гафния из расплава при синтезе. Для снижения потерь хлора и брома при испарении гнезда лодочки герметизировали притертыми графитовыми пробками. Уменьшение концентрации хлора и брома вследствие испарения, по данным рентгеноспектрального анализа, составляло 3–8 мас. % от количеств вводимых в шихту хлоридов и бромидов.

Проведены эксперименты по замещению некоторых фторидных компонентов стекол на соответствующие хлориды и бромиды. В случаях замены NaF на NaCl и NaBr, и BaF₂ на PbCl₂ и BaBr₂ стеклообразующие свойства ухудшаются, однако, в случае замены BaF₂ на BaCl₂ этот эффект не наблюдается. Результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Кристаллизационное поведение и край ИК пропускания некоторых стекол состава $57,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (7,5 мкм) с замещением F^- на Cl^- и Br^-

Концентрация хлоридов и бромидов мол. %	Мол. соотношение Cl/F , Br/F , $(\text{Cl}+\text{Br})/\text{F}$	образец*	Край ИК пропускания при $T=50\%$ (образцы 3мм толщиной), мкм
5NaCl	1/60	ст.	7,6
10NaCl	1/30	ст.	
20NaCl	1/15	кр.	
5PbCl ₂	1/30	ст.+вкл.	
10PbCl ₂	1/15	кр.	
10BaCl ₂	1/15	ст.	7,8
20BaCl ₂	1/7,5	ст.	8,3
5BaBr ₂	1/30	ст.	7,7
10BaBr ₂	1/15	кр.	
11BaCl ₂ +10NaBr	1/9	ст.	7,9

*ст. – стекло; ст.+вкл. – стекло с кристаллическими включениями;

кр. – закристаллизовавшийся образец

Таким образом, эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением $\text{Cl}(\text{Br})/\text{F}$ показали, что концентрация хлора и брома лимитируется частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее 1/8 и во фторидбромидной системе – при Br/F менее 1/15. Необходимо отметить, что при совместном введении хлора и брома максимальное соотношение $(\text{Cl} + \text{Br})/\text{F}$ было близко к соотношению в фторидхлоридных стеклах, что указывает на улучшение стеклообразования вследствие эффекта смешения анионов.

Изучена возможность дополнительной модификации фторид-хлоридных стекол в системе $\text{HfF}_4\text{-BaCl}_2\text{-LaF}_3\text{-InF}_3\text{-NaF}$ с целью увеличения концентрации хлора и тяжелых катионов. В исходную шихту вводились добавки PbCl_2 , BiCl_3 , NaCl в концентрации 1-8 мол.%. Указанные выше добавки вводились в шихту базового состава $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$. Введение хлорида висмута вело к интенсивному испарению и образованию пузырей, при концентрации

добавки более 1 мол.% образцы содержали крупные кристаллические включения и, как правило, растрескивались. При введении хлорида свинца расплавы стекловались при концентрации добавки до 2 мол.%. Предельная концентрация хлорида натрия также не превышала 2 мол.%.

Также в рамках работы пробовали увеличить долю тяжелых ионов в стеклах путем увеличения доли хлорида бария. Оказалось, что увеличение концентрации хлорида бария свыше 21 мол.% приводило к частичной кристаллизации стекла при охлаждении расплава. Необходимо отметить, что кристаллизация имела место и в чисто фторидных стеклах при концентрации фторида бария свыше 22-23 мол.%.

Таким образом установлено, что в пятикомпонентной системе $\text{HfF}_4\text{-BaCl}_2\text{-LaF}_3\text{-InF}_3\text{-NaF}$ концентрация модифицирующих добавок хлоридов тяжелых металлов (Bi, Pb) в устойчивых к кристаллизации стеклах меньше 2 мол.%, а соотношение Cl/F не превышает 1/12. Важно отметить, что меньшая устойчивость к кристаллизации и интенсивное испарение хлора значительно усложняют процесс получения стекол с высокой концентрацией хлора.

Кристаллизация стекол изучена методами ДТА и РФА. Введение тяжелых анионов приводит к заметному снижению температур стеклования, кристаллизации и плавления по сравнению с фторидным стеклом. При уменьшении концентрации NaF имело место уменьшение параметра устойчивости к кристаллизации ($T_x\text{-}T_g$), но выведение из состава AlF_3 с введением InF_3 практически не сказывалось на устойчивости стекол к кристаллизации как в случае хлорсодержащих, так и хлор-бромсодержащих стекол (таблица 4.2).

Характерной чертой хлор- и бромсодержащих стекол является появление на кривых ДТА относительно слабого экзотермического пика при температуре существенно меньшей температуры кристаллизации фторидных стекол. Этот пик появляется обычно в стеклах с высокой концентрацией тяжелых галогенов и отсутствует или слабо выражен в стеклах с относительно малой их концентрацией. В хлор- и бромсодержащих стеклах низкотемпературный экзотермический эффект наблюдался при мольных соотношениях Cl/F и (Cl+Br)/F

более 1/12. При температурах, близких к температуре кристаллизации фторидных стекол T_x , характерен значительно больший экзотермический эффект, вызванный кристаллизацией стекляной основы. На рис. 4.2 для иллюстрации приведены термограммы фторгафнатного и фторгафнатного хлорсодержащего стекла, а в таблице 4.2 характеристические температуры некоторых стекол.

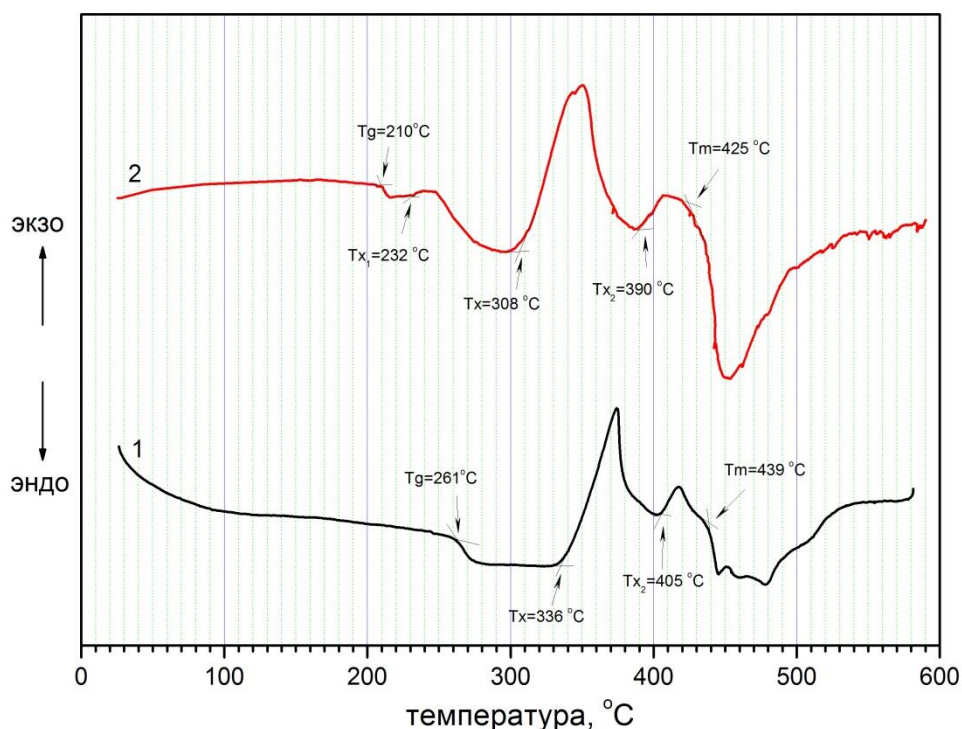


Рис. 4.2. Кривые ДТА фторгафнатных стекол:

1 – фторидное стекло $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$,

2 – фторгафнатное хлорсодержащее стекло $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$,

(T_g , T_x , T_m – температуры стеклования, начала кристаллизации и плавления, соответственно)

Таблица 4.2 – Характеристические температуры некоторых стекол

Фторидное стекло

	Состав шихты	T _g , °C	T _{x1} , °C	T _x , °C	T _m , °C	T _x -T _g , °C*
1	56,5HfF ₄ ·20BaF ₂ ·3LaF ₃ ·2,5AlF ₃ ·1InF ₃ ·17NaF	261	-	336, 405	439, 453, 469	75

Хлорсодержащие стекла

2	66HfF ₄ ·12BaF ₂ ·12BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·1InF ₃ ·5NaF	268	-	333, 366	434, 491	65
3	63HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·1InF ₃ ·10NaF	248	-	324	434, 477	76
4	58HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·2InF ₃ ·17NaF	190	206	297	439	(16) 107
5	56,5HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·2,5AlF ₃ ·1InF ₃ ·17NaF	210	232	308	425	(22) 98
4	56HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·3InF ₃ ·18NaF после термообработки при 230 °C 2ч.	242	-	313 401	429	71

Хлор- бромсодержащие стекла

5	61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr	248	277	342	432, 477	(29) 94
6	61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3AlF ₃ ·10NaBr	249	290	351	432	(41) 102
7	61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr скорость охлаждения 20 °/мин	258	-	334	435	76

*В скобках приведены значения разности температуры начала кристаллизации первого экзотермического пика T_{x1} и температуры стеклования

Синтезированы устойчивые к кристаллизации стекла, активированные RE ионами (Pr³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺), имеющими оптические переходы в среднем ИК диапазоне, в 5-, 4- и 3-компонентных фторид-хлоридных системах (таблица 4.3).

Установлено, что фторидхлоридные стекла имеют большую (8-9 мол.%) по сравнению с аналогичными по соотношению катионов фторидными стеклами (5 мол.%) изоморфную емкость RE активаторов. Полученные стекла имели плотность 5,85-5,90, показатель преломления 1,515-1,517.

Таблица 4.3 – Некоторые составы синтезированных стекол, активированных RE

Состав шихты стекла, мол.%	Соотношение Cl/F, Cl+Br/F в стекле	ИК край пропускания, мкм	RE активатор
59HfF ₄ ·20BaF ₂ ·2LaF ₃ ·2AlF ₃ ·17NaF (5-компонентные F-стекла)	0	7,5	0,1-3 мол.% Er, Nd, Ho, Dy, Tm
59HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·2LaF ₃ ·2AlF ₃ ·17NaF (5-компонентные Cl-F-стекла)	1/7	7,7	0,1-8 мол.% Er, Nd, Ho, Dy, Tm
59HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·17NaF (4-компонентные Cl-F-стекла)	1/7	8,2	1 мол.% Er 1, 0,5 мол.% Tm
63HfF ₄ ·31BaCl ₂ ·6LaF ₃ (3-компонентные Cl-F-стекла)	1/4	8,4	1 мол.% Er, Ho, Dy, Tm
61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr 5-компонентные Cl-Br-F-стекла	1/9	7,9	1 мол.% Er 1, 0,5 мол.% Tm

Кристаллические фазы, выделяющиеся при температуре T_{x1} определялись рентгенофазовым анализом образцов, термообработанных в области температур вблизи температуры первого экзотермического пика. После термообработки образцы оставались бесцветными и прозрачными или опалесцирующими (слаборассеивающими с желтоватой окраской в проходящем и голубоватой в рассеянном свете).

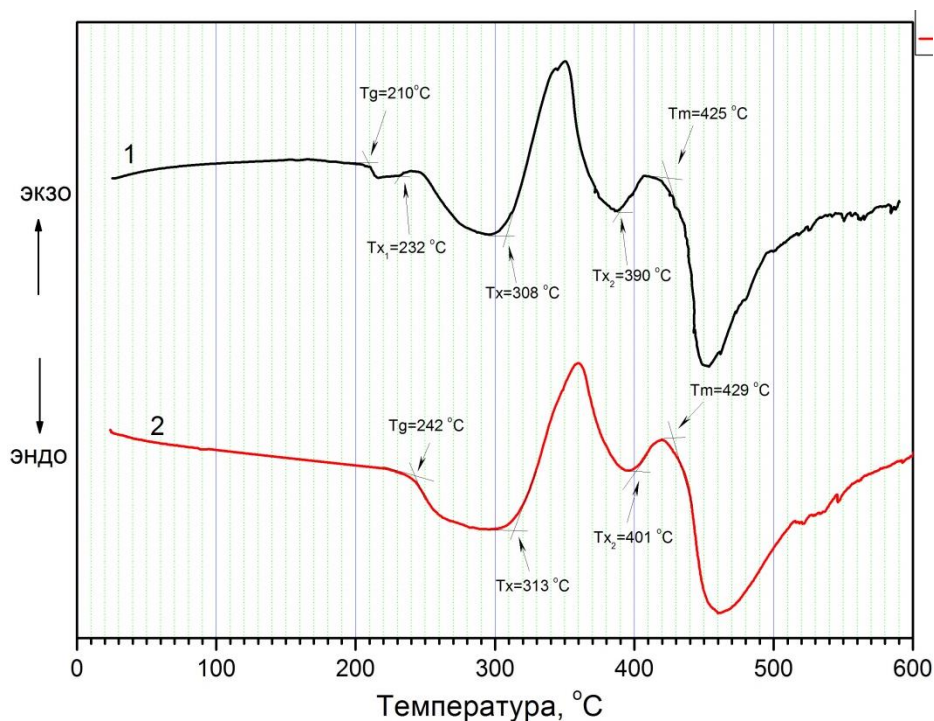


Рис. 4.3. Кривые ДТА фторгафнатного хлорсодержащего стекла 56,5HfF₄·20BaCl₂·3LaF₃·2,5AlF₃·17NaF·1InF₃ до (1) и после термообработки при температуре 230 °C в течение 5 ч (2)

На кривых ДТА таких образцов отсутствовал низкотемпературный пик кристаллизации при температуре T_{x1} (рис. 4.3, кривая 2). На рентгенограммах после термообработки наблюдались слабые размытые линии.

Проведены эксперименты по синтезу стекол при различных (20 и 40 °/мин в области температур кристаллизации) скоростях охлаждения расплава. Скорость охлаждения увеличивали путем принудительного охлаждения графитовой лодочки потоком аргона. При относительно высокой скорости стекла прозрачны, бесцветны и не показывают бокового рассеяния света. На кривых ДТА таких стекол присутствовал низкотемпературный пик кристаллизации при температуре T_{x1} (рис. 4.4, кривая 1; рис. 4.3 кривая 1).

Снижение скорости охлаждения вело к образованию опалесцирующих образцов. На кривых ДТА этих стекол низкотемпературный пик кристаллизации отсутствовал (рис. 4.4, кривая 2).

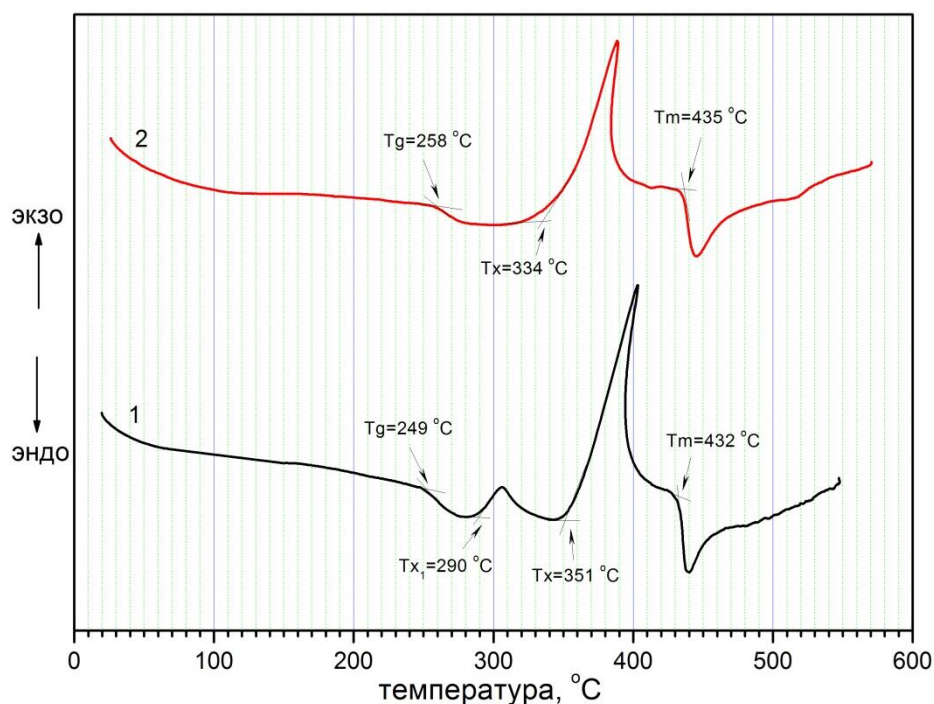


Рис. 4.4. Кривые ДТА фторгафнатного хлор-бромсодержащего стекла $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$, полученного при скорости охлаждения 40 (1) и 20 °C/мин (2)

Отсутствие низкотемпературного пика кристаллизации в таких стеклах указывает на то, что фазовая сегрегация с выделением хлоридных и бромидных

кристаллитов возможна не только при термообработке стекол, но и в процессе охлаждения стекла после его синтеза и в значительной степени определяется условиями охлаждения расплава.

Для определения первичных кристаллических фаз, выделяющихся при охлаждении расплава, определялся фазовый состав первоначально закристаллизовавшейся части слитка после направленной кристаллизации расплава, которая проводилась в двухзонной печи сопротивления конструктивно аналогичной печи, показанной на рис. 2.1. По данным рентгенофазового анализа первичными кристаллическими фазами, выделяющимися при охлаждении расплава являются $2\text{HfF}_4 \cdot \text{LaF}_3$ и орторомбическая модификация BaCl_2 .

При термообработке фторидхлоридных стекол в области температур T_g - T_x первичной фазой выделения является гексагональная модификация BaCl_2 . Дальнейшая термообработка при более высокой температуре приводит к появлению также кристаллов BaCl_2 более высокотемпературных орторомбической и кубической модификаций (рис. 4.5).

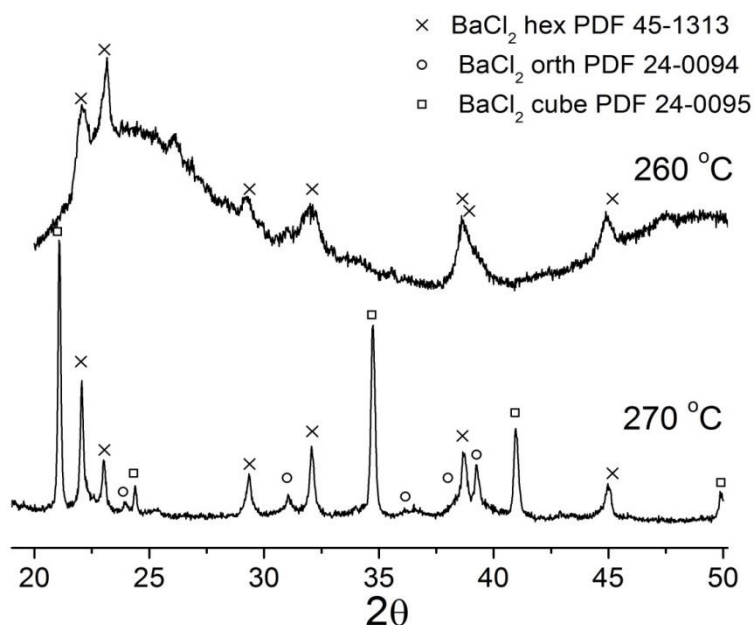


Рис. 4.5. Дифрактограммы образцов после термообработки стекол состава $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$ при 260 °C 30 мин. (1) и 270 °C 20 мин. (2)

Термообработку стекол проводили в течение 10 минут – 10 часов в инертной среде в области температур T_g - T_x . В зависимости от температурно-

временного режима получены прозрачные, матовые и сильно закристаллизованные непрозрачные образцы. Определялся фазовый состав стеклокристаллических образцов. Дифрактограммы сильно закристаллизованных образцов имели сложный вид и идентификация фаз была затруднительной из-за наложения их линий. В сильно закристаллизованной непрозрачной фторгафнатной стеклокерамике достаточно надежно удастся идентифицировать кристаллические фазы – β - $\text{BaHf}_2\text{F}_{10}$, β - BaHfF_6 , $\text{LaHf}_2\text{F}_{11}$. Дифрактограммы фторидхлоридной стеклокерамики указывают на сложный фазовый состав закристаллизованных фторидхлоридных образцов. По линиям в интервале $2\Theta=20$ - 24° , отвечающим наиболее сильным линиям орторомбического и гексагонального хлорида бария, сделан вывод о выделении при термообработке фторидхлоридных образцов при температуре T_{x1} кристаллов BaCl_2 . В хлор-бромзамещенных образцах фазами выделения по данным рентгенофазового анализа являлись кристаллы BaBrCl и $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$. Термообработка при более высокой температуре близкой к температуре основного пика кристаллизации вела к образованию непрозрачных стеклокристаллических образцов сложного фазового состава. Полученные данные показывают, что в изученных фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах кристаллизация протекает по схожему с хлорсодержащими фторцирконатными стеклами механизму [55, 109].

Дифрактограммы активированных RE ионами в концентрации 0,1-1,0 мол.% стекол практически не отличались от дифрактограмм нелегированных образцов, что указывает на несущественное влияние добавок RE на механизм фазовой сегрегации при термообработке, по крайней мере, при таких концентрациях.

Проведены эксперименты по термообработке синтезированных стекол в различных температурно-временных режимах. В зависимости от условий термообработки были получены прозрачные, слабонерассеивающие и непрозрачные матовые стеклокристаллические образцы. На рис. 4.6 показано влияние температурно-временного режима термообработки на внешний вид образцов. Как видно из рис. 4.6 образование прозрачных стеклокристаллических образцов имеет место при температурах вблизи T_{x1} . При этом увеличение времени

термообработки в этой температурной области (вплоть до 160 часов в случае хлорсодержащих стекол) не снижает прозрачность образцов, что указывает на малую скорость роста образовавшихся при температуре T_{x1} центров кристаллизации. В то же время в области температур больших T_{x1} , но меньших T_x относительно небольшое повышение температуры ведет к существенному увеличению светорассеяния (особенно для хлорбромсодержащих стекол), вызванного увеличением размера кристаллических частиц. Это указывает на относительно большую энергию активации роста кристаллов.

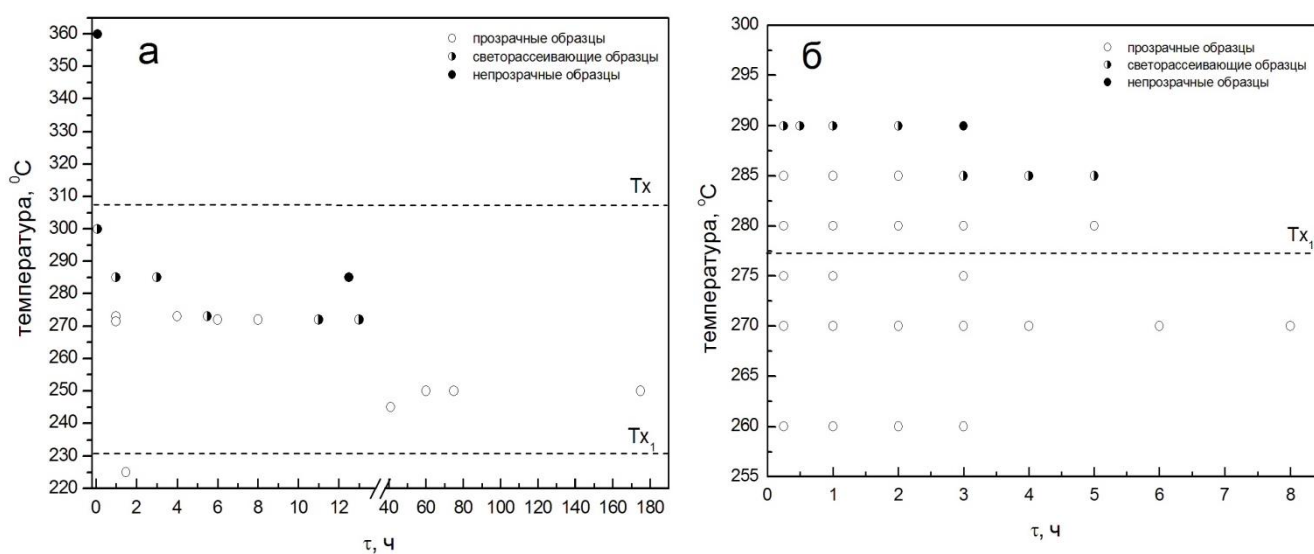


Рис. 4.6. Области образования стеклокристаллических образцов с различной прозрачностью:
 а – хлорсодержащие стекла $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$,
 б – хлорбромсодержащие стекла $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$

Путем термообработки в области температур выше температуры стеклования определены температурно-временные условия образования прозрачных стеклокерамических образцов, содержащих тонкодисперсную хлоридную фазу с размером частиц 20-40 нм. Получена активированная ионами Tm^{3+} и Er^{3+} прозрачная фторидхлоридная и фторидхлоридбромидная стеклокерамика.

4.2 Методики снижения концентрации кислородсодержащих примесей и потерь хлора и брома из расплава во время синтеза

Известные способы получения фторидных стекол состоят в плавлении смеси исходных фторидов в платиновых, стеклоуглеродных или графитовых тиглях при температуре примерно на 200-300 °С выше температуры плавления стекла с последующим литьем расплава в нагретую до температуры стеклования металлическую форму и охлаждения расплава в форме. Процесс синтеза и литья проводится в инертной среде в перчаточном боксе.

Получение фторидных хлор- и бромсодержащих стекол усложняется по следующим причинам:

1. гигроскопичность исходных хлоридов и бромидов ведет к увеличению концентрации кислородных примесей, в первую очередь гидроксильной группы в стекле и появлению сильной полосы поглощения в ИК диапазоне на $\lambda=2,9$ мкм.
2. высокая химическая активность содержащих хлор и бром расплавов к кислородсодержащим примесям, сорбированными шихтой и стенками аппаратуры (H_2O , O_2 , CO_2), которые выделяются при нагревании и взаимодействуют с расплавом, в связи с чем в стеклах сильно увеличивается концентрация гидроксильной группы и кислорода.
3. хлориды и бромиды стеклообразующих элементов 4-й группы (цирконий, гафний) легколетучи, в связи с чем при синтезе расплав обедняется хлором или бромом в результате интенсивного испарения указанных хлоридов и бромидов. Это ведет к снижению концентрации хлора и брома в стекле и неконтролируемому изменению состава и свойств стекол.

Поэтому для синтеза подобных стекол необходима специальная методика. Было предложено несколько способов решения поставленной задачи.

4.2.1 Способ предварительной подготовки хлорида бария, позволяющий снизить концентрацию кислородсодержащих примесей

С целью удаления из исходного гигроскопичного хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) кристаллизационной воды применялись два вида предварительной очистки:

- сушка на воздухе с дегидратацией хлорида бария первоначально до моногидрата $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70°C , и затем при температуре 110°C для окончательного удаления кристаллизационной воды (стекла типа I)
- сушка с последующим хлорированием расплава барботажем CCl_4 через расплав BaCl_2 (стекла типа II). Барботаж проводился при температуре $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ в кварцевой ампуле в среде аргона.

На рис. 4.7 приведены спектры пропускания стекол типа I и II. Из спектров видно, что предварительное хлорирование BaCl_2 , приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения гидроксильной группы и воды в области $2,9$ и $6,1$ мкм (рис. 4.7, кривая 2).

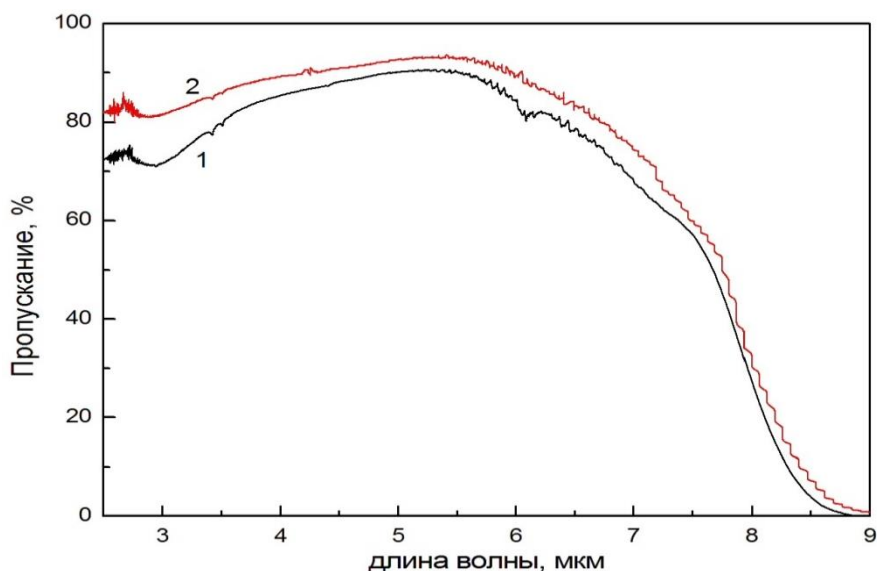


Рис. 4.7. Спектры пропускания стекол $55,5\text{HfF}_4 \cdot 6\text{BaF}_2 \cdot 15\text{BaCl}_2 \cdot 3,1\text{LaF}_3 \cdot 2,6\text{InF}_3 \cdot 17,8\text{NaF}$ в ИК диапазоне: 1 – тип I; 2 – стекло, синтезированное после предварительной обработки расплава BaCl_2 тетрахлоридом углерода (тип II)

Электронномикроскопическое исследование (рис. 4.8) показывает, что стекла типа I неоднородны и содержат большое количество микровключений.

Стекла типа II практически не содержат микровключений, в некоторых образцах содержатся одиночные включения.

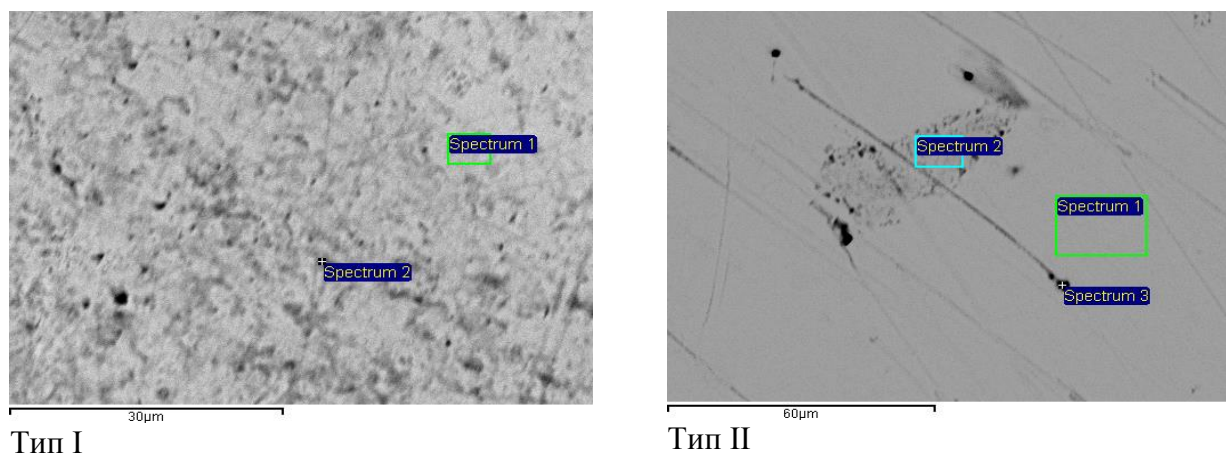


Рис. 4.8. Электронномикроскопические фотографии стекол:
 $59\text{HfF}_4 \cdot 15\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0,5\text{TmF}_3$ (тип I) и
 $59\text{HfF}_4 \cdot 15\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0,1\text{TmF}_3$ (тип II)

Рентгеноспектральный микроанализ (таблица 4.4) показывает, что в стеклах типа I стеклофаза и включения содержат кислород. В стеклах типа II концентрация кислорода в стеклофазе находится за пределами чувствительности анализа. Общим для обоих типов стекол является обогащение включений кислородом, содержание кислорода в них составляет 2-7 ат. %.

Таблица 4.4 – Концентрация анионов в стеклофазе и кристаллических включениях.

Состав шихты стекла	Соотношение Cl/F в шихте		Концентрация O, ат. %	Соотношение Cl/F в стекле и включениях
$59\text{HfF}_4 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0,5\text{TmF}_3$ (тип I)	1/14	стекло	1.5	1/16
		включения	2.4	1/16
$59\text{HfF}_4 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0,1\text{TmF}_3$ (тип II)	1/14	стекло	0	1/15
		включения	7.0	1/14

Однако поскольку стекла типа II содержат только одиночные включения, можно считать, что общая концентрация кислорода в стеках типа II значительно меньше, чем в стеклах типа I. Соотношения Cl/F в стеклофазе и включениях близки. Поэтому следует предположить, что образование кристаллических включений протекает с первоначальным зарождением на кислородсодержащих

кластерах с последующим нарастанием галогенидных кристаллических фаз. Если в исходной шихте $BaCl_2$ имеется какое-то количество остаточной кристаллизационной воды, то при температуре синтеза стекол (740-760 °С) происходит образование оксигалогенидов, которые могут инициировать зарождение и рост кристаллов. Концентрация кислорода в стеклофазе в результате снижается, но сильная полоса поглощения гидроксильной группы на спектре пропускания стекла типа I указывает, что дегидратация в процессе синтеза протекает не полностью, и стеклофаза в таких стеклах содержит относительно большое количество гидроксильных групп.

4.2.2 Способ получения фторидных хлор- и бромсодержащих стекол с малой концентрацией кислородсодержащих примесей, с одновременным предотвращением испарения тяжелых галогенов в процессе синтеза

Суть предлагаемого способа заключается в герметизации объема тигля во время синтеза и устранении контакта расплава как во время синтеза, так и во время литья с окружающей газовой атмосферой.

Для реализации поставленной цели предложено проводить синтез в контейнере, герметизированном слоем расплава стекла в зазоре между стенками контейнера и пробкой, удерживаемого в этом зазоре силой поверхностного натяжения, с последующим сочленением тигля с литьевой формой, удалением пробки и выливанием расплава в форму без контакта расплава с окружающей тигель и форму газовой средой. Для удаления сорбированных шихтой и стенками тигля кислородсодержащих газов проводилась предварительная низкотемпературная термообработка шихты и тигля фтористым водородом, выделяющимся в результате разложения вводимых в шихту гидрофторидов бария или натрия в концентрации 1-3 мол.%. Предлагаемая методика поясняется на рис. 4.9. Синтез проводится в графитовом тигле 1 с пиролитическим углеродным покрытием. Тигель помещен в ампулу 2 из кварцевого стекла. В верхней части ампулы соосно с тиглем закреплена латунная форма 3 (рис. 4.9 а). Ампула, герметизированная сверху фторопластовым фланцем 4, помещена в двухзонную

печь сопротивления с нагревателями 5 и 6 для раздельного нагрева тигля и формы. Через штуцера 7 во фланце 4 в ампулу подается и выводится инертный газ. Температура тигля и формы контролируется двумя хромель-алюмелевыми термопарами, вводимыми через фланец 4 (не показаны на рисунке). На первом этапе в тигель загружается шихта, в которую вводится небольшое количество гидрофторида бария, и в токе инертного газа проводится термообработка тигля и шихты при температуре разложения гидрофторида для фторирования сорбированных кислородсодержащих примесей. После этого в тигель неплотно вставляется графитовая пробка 8 и зазор между пробкой и стенкой тигля заполняется порошком предварительно синтезированного стекла. Затем ампула промывается инертным газом, тигель нагревается до температуры на 200-300 °С выше температуры плавления стекла и выдерживается при этой температуре.

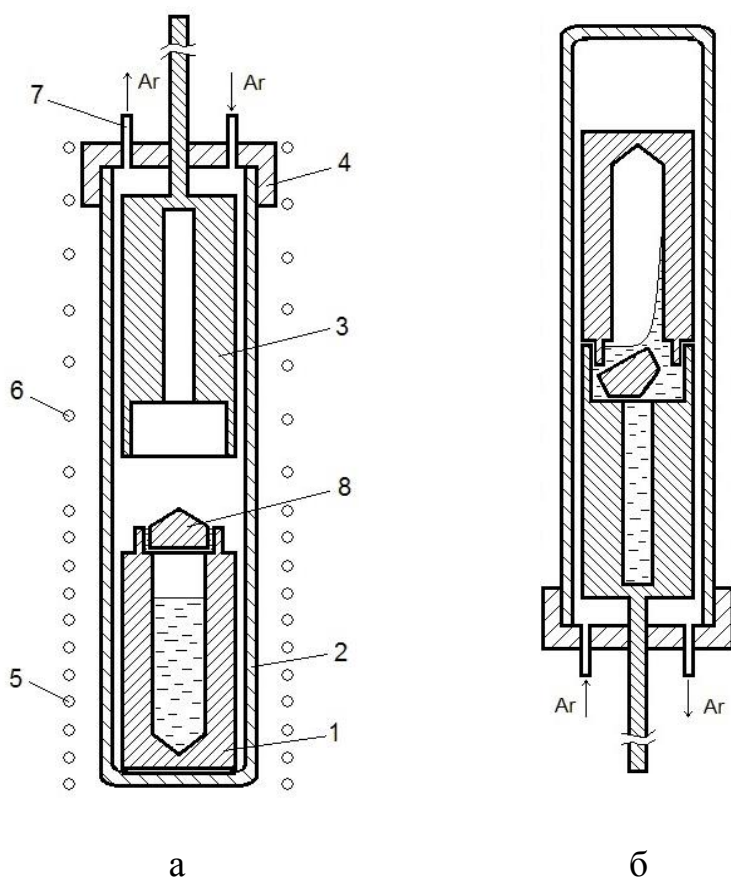


Рис. 4.9. Схема контейнера для синтеза стекол по предлагаемой методике: 1 - графитовый тигель с пиролитическим углеродным покрытием; 2 - кварцевая ампула; 3 - латунная форма; 4 - фторопластовый фланец; 5, 6 - нагреватели двухзонной печи сопротивления для раздельного нагрева тигля и формы; 7 - штуцера для подачи и вывода инертного газа в ампулу; 8 - графитовая пробка

При нагревании происходит плавление стеклянного порошка в тигле и в зазоре между пробкой и стенками тигля, чем достигается герметизация объема тигля и предотвращается испарение легколетучих галогенидов.

После синтеза в течение 30-40 минут форма нагревается до температуры на 20-30 °С ниже температуры стеклования. Затем форма опускается и прижимается к тиглю. Температура формы при этом повышается на 30-40 градусов вследствие теплопередачи от тигля, приближаясь к температуре стеклования. Ампула вынимается из печи и переворачивается на 180° (рис. 4.9 б). При этом крышка выпадает из тигля в расширенную часть формы. Для того, чтобы пробка не перекрывала полностью канал формы, ее верхняя часть имеет форму ребра. При перевороте ампулы расплав перетекает из тигля в форму, заполняя канал без контакта с окружающей тигель и форму газовой средой. После охлаждения стекло извлекается из формы.

Таблица 4.5 – Сравнение составов и коэффициентов поглощения стекол, синтезированных с использованием предлагаемой методики и без нее.

Состав шихты *	Соотношение Cl/F, Cl+Br/F	Коэфф. поглощения на $\lambda=2,9$ мкм, см^{-1}	Расчетный состав стекла
стекло, полученное по известной боксовой технологии			
56HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·2AlF ₃ ·1InF ₃ ·18NaF (Cl/F=1/6,5)	1/9,5	0,035	54HfF ₄ ·14BaCl ₂ ·7BaF ₂ ·3LaF ₃ ·2AlF ₃ ·1InF ₃ ·19NaF
57HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·16NaF (Cl/F=1/7)	1/10	0,025	55HfF ₄ ·14BaCl ₂ ·7BaF ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·17NaF
61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr (Cl+Br/F=1/9)	1/16	0,03	59HfF ₄ ·16BaF ₂ ·7BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·5NaBr·6NaF
стекло, полученное в соответствии с предлагаемой методикой			
56HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·2AlF ₃ ·1InF ₃ ·18NaF (Cl/F=1/6,5)	1/8	0,008	56HfF ₄ ·17,5BaCl ₂ ·2,5BaF ₂ ·3LaF ₃ ·2AlF ₃ ·1InF ₃ ·18NaF
57HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·16NaF (Cl/F=1/7)	1/7,5	0,007	57HfF ₄ ·18BaCl ₂ ·2BaF ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·16NaF
61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr (Cl+Br/F=1/9)	1/11	0,006	60HfF ₄ ·14BaF ₂ ·9BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·8NaBr·2NaF

* В шихту дополнительно вводили сверх 100% 2,5 вес.% гидрофторида бария BaF₂·2HF.

Эффективность предлагаемой методики проверялась путем определения

коэффициентов поглощения в максимуме поглощения гидроксильной группы (2,9 мкм) на спектрах пропускания стекол. По массовым потерям в предположении, что они определяются испарением тетраоксида гафния, оценено изменение состава стекол. Результаты для фторидных хлорсодержащих стекол приведены в таблице 4.5. На рис. 4.10 представлены спектры пропускания стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 16\text{NaF}$, легированного 1 ат.% Er^{3+} , полученного по известной боксовой технологии (1) и в соответствии с предлагаемой методикой (2).

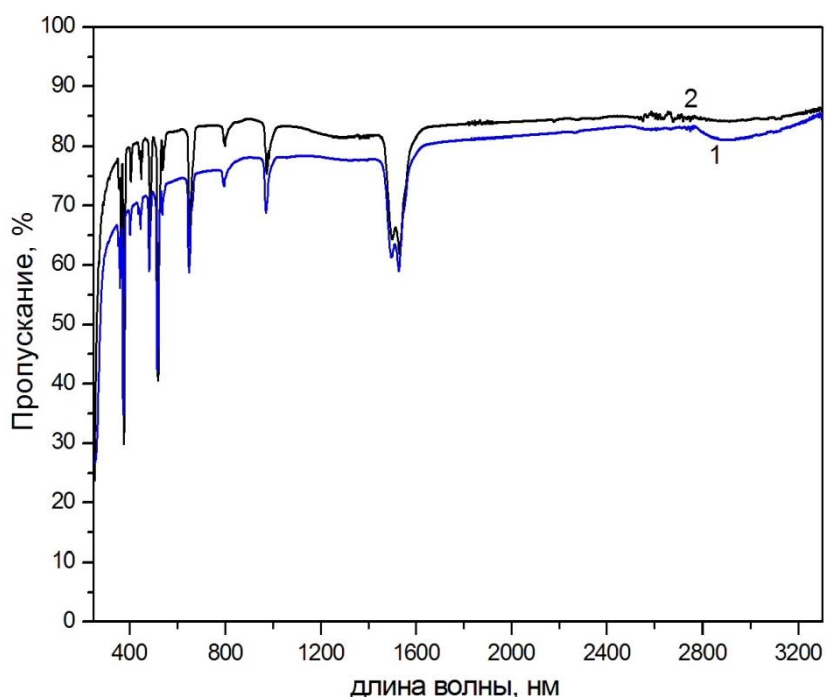


Рис. 4.10. Спектры пропускания стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 16\text{NaF}$, легированного 1 ат.% Er^{3+} (толщина образца 3 мм), полученного по известной боксовой технологии (1) и в соответствии с предполагаемой методикой (2)

Результаты анализа указывают на значительное снижение концентрации гидроксильной группы и несущественное изменение состава стекла от состава шихты при синтезе в соответствии с предлагаемой методикой. Данная методика защищена патентом на изобретение RU 2 526 955 C1⁵.

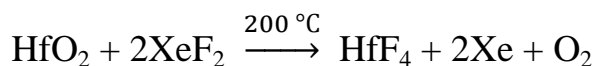
⁵ Пат. 2526955 Российская Федерация, C1. Способ получения фторидных стекол с широким ИК диапазоном пропускания / Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. №2013134211/03; заявл. 23.07.2013; опубл. 27.08.2014, Бюл. №24. 10 с.: ил.

4.2.3 Способ получения фторидных стекол с малой концентрацией кислородсодержащих примесей и расширенным диапазоном оптического пропускания

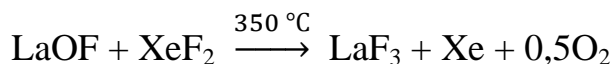
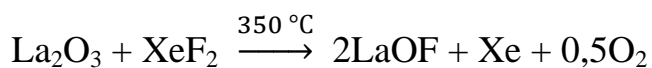
Предлагаемый способ заключается в использовании неорганического фторокислителя – дифторида ксенона при получении стекол на основе фторида гафния системы HBLAN ($\text{HfF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF}$), не содержащих полос поглощения OH^- групп и кислорода в ИК диапазоне.

Дифторид ксенона является известным фторирующим агентом для фторирования алкенов, ацетиленов, ароматических и гетероароматических молекул [110, 111]. XeF_2 – твёрдое кристаллическое соединение белого цвета ($T_{\text{пл}}=129$ °C). Низкая гигроскопичность, а также его высокая кинетическая устойчивость делают XeF_2 чрезвычайно удобным в обращении фторирующим агентом. Единственным побочным продуктом его восстановления является элементарный ксенон.

На основе изученных в [112] химических превращений оксидов циркония и гафния с участием дифторида ксенона установлены условия протекания реакций, в которых происходит образование фторидов, не содержащих кислородных примесей:



Фторирование оксидов III группы происходит постадийно, с образованием в качестве промежуточных продуктов оксофторидов в соответствии с уравнениями:



Для обработки шихты дифторидом ксенона приготовленную смесь исходных фторидов массой 5 г помещали в никелевый реактор, футерованный лейкосапфиром и соединённый с вакуумной линией, добавляли к ней 0,15 г кристаллов XeF_2 и выдерживали при температуре 350 °C в течение 1,5 часов.

Для предотвращения загрязнения синтезируемых стекол пузырьками

выделяющихся газообразных продуктов избыток непрореагировавшего дифторида ксенона удаляли в динамическом вакууме при 100 °С.

Изучено влияние дифторида ксенона как фторирующего агента на оптические свойства стекол на основе фторида гафния системы HBLAN ($\text{HfF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF}$).

На рис. 4.11 показаны спектры ИК пропускания стекол, не обработанных и обработанных XeF_2 . Как видно из рисунков, обработка шихты дифторидом ксенона приводит к исчезновению полос поглощения как в области 2,9 мкм (гидроксильная группа), так и в области 6 мкм (деформационные колебания воды).

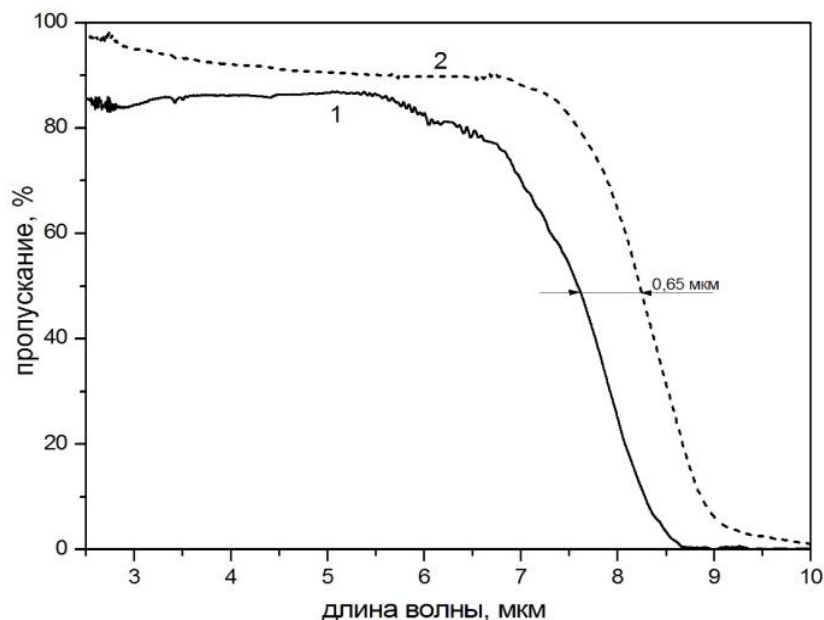


Рис. 4.11. ИК спектр фторгафнатного стекла: необработанного (1); с предварительной обработкой XeF_2 (2)

Значения коэффициентов поглощения в максимуме поглощения гидроксильной группы (2,9 мкм) на спектрах пропускания стекол приведены в таблице 4.6.

Помимо удаления кислородсодержащих примесей, обработка шихты дифторидом ксенона приводит к расширению области пропускания полученных стекол как в УФ, так и в ИК диапазоне (рис. 4.11, 4.12). На рис. 4.12 приведены края УФ пропускания фторгафнатных стекол без обработки и с обработкой XeF_2 (по уровню 50 % пропускания).

Обработка шихты дифторидом ксенона уменьшает на порядок коэффициент поглощения в полосе гидроксильной группы в области 2,9 мкм (рис. 4.12), что указывает на удаление кислорода из шихты в результате обработки. Удаление кислорода сопровождается смещением краев поглощения стекол, при этом УФ край смещается в коротковолновую сторону (рис. 4.12), а ИК край в длинноволновую (рис. 4.11).

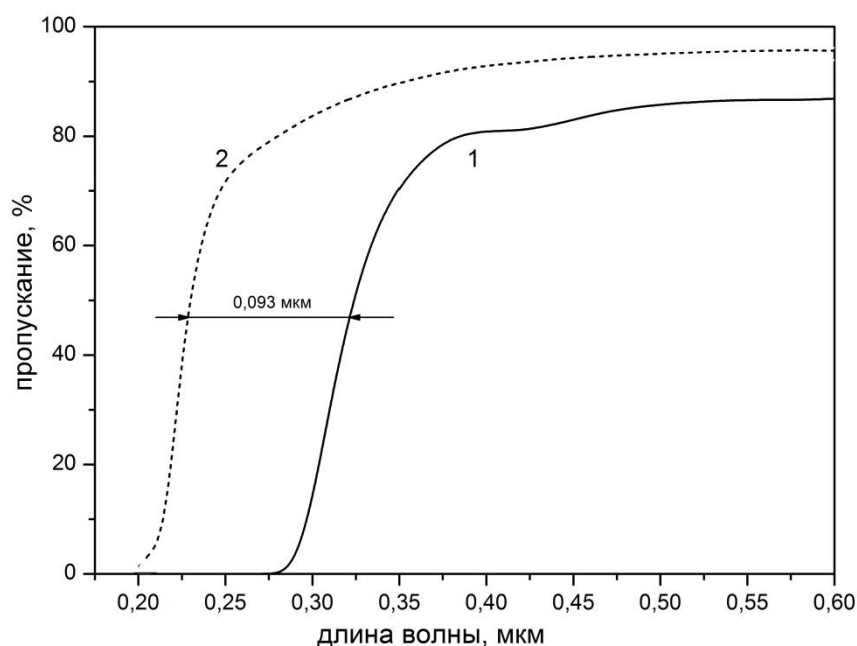


Рис. 4.12. УФ край пропускания фторгафнатного стекла без обработки (1) и с предварительной обработкой XeF₂ (2)

Полученные результаты представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Коэффициенты поглощения в области 2,9 мкм и 6 мкм и значения краев УФ и ИК поглощения (по уровню 50 % пропускания) стекол, полученных с предварительной обработкой XeF₂ и без нее

Состав, мол. % 58HfF ₄ ·20BaF ₂ ·2LaF ₃ ·3AlF ₃ ·17NaF	коэффициент поглощения на λ=2,9 мкм, см ⁻¹	коэффициент поглощения на λ=6 мкм, см ⁻¹	Край УФ пропускания, мкм	Край ИК пропускания, мкм
стекло, полученное без обработки XeF ₂	0,104	0,034	0,318	7,65
стекло, полученное с предварительной обработкой XeF ₂	0,006	0,004	0,225	8,3

Смещение УФ края связано с удалением локальных электронных уровней в

запрещенной зоне стекла, связанных с кислородом. Поскольку кислород имеет меньшее сродство к электрону, чем фтор, он образует в запрещенной зоне фторидного стекла уровни, расположенные над валентной зоной, образованной фтором. Видимый сдвиг ИК края в длинноволновую сторону может быть связан с удалением связей О-катион, имеющих более высокую энергию колебаний, чем связи F-катион, вследствие большей ковалентности кислородных связей по сравнению с фторными.

В результате предлагаемого способа предварительной обработки шихты дифторидом ксенона были получены фторгафнатные стекла с расширенной областью пропускания: от 0,225 мкм до 8,3 мкм. Расширение области пропускания в УФ диапазоне составило – 0,093 мкм (рис. 4.12), а в ИК диапазоне – 0,65 мкм (рис. 4.11). Данная методика защищена патентом на изобретение RU 2 598 271 C1⁶.

⁶ Пат. 2598271 Российская Федерация, С1. Способ получения фторидных стекол с расширенным диапазоном оптического пропускания / Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х., Демина Л.И., Жидкова И.А., Юртаева С.В.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. №2015128909/03; заявл. 16.07.2015; опубл. 20.09.2016, Бюл. №26. 9 с.: ил.

4.3 Оптические и люминесцентные свойства полученных фторидных хлор- и бромсодержащих стекол и стеклокерамики на их основе⁷

Хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. Например, ИК край пропускания фторцирконатных стекол типа ZBLAN (ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF) лежит в области 7 мкм, а в стеклах (HBLAN) с частичным замещением фтора на хлор (атомное соотношение $Cl/F=1/7$) в области 8,5 мкм.

Как видно из рис. 4.13 фторгафнатные стекла имеют более широкий диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. При частичном замещении фтора хлором и бромом во фторгафнатных стеклах имело место существенное смещение края поглощения в длинноволновую область. Заметное смещение наблюдалось также при замещении ионов алюминия ионами индия. В то же время уменьшение концентрации NaF с соответствующим увеличением концентрации BaF_2 и HfF_4 не оказывало существенного влияния на ИК пропускание. Спектры пропускания синтезированных в тройной системе HfF_4 - $BaCl_2$ - LaF_3 стекол, не содержащих щелочного фторида, были близки к спектрам фторидхлоридных стекол в системе HfF_4 - $BaCl_2$ - LaF_3 - InF_3 - NaF . Нужно отметить, что коротковолновый край поглощения фторидхлоридных фторгафнатных стекол смещался в длинноволновую область примерно на 20 нм по сравнению со стеклами без хлора.

⁷ Материалы этой главы опубликованы в статьях:

Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Фёдоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных Er^{3+} // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 638-640;

Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Попов А.В., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и спектроскопические свойства фторидных и фторид-хлоридных стекол, активированных ионами Tm^{3+} и Er^{3+} // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 247-253.

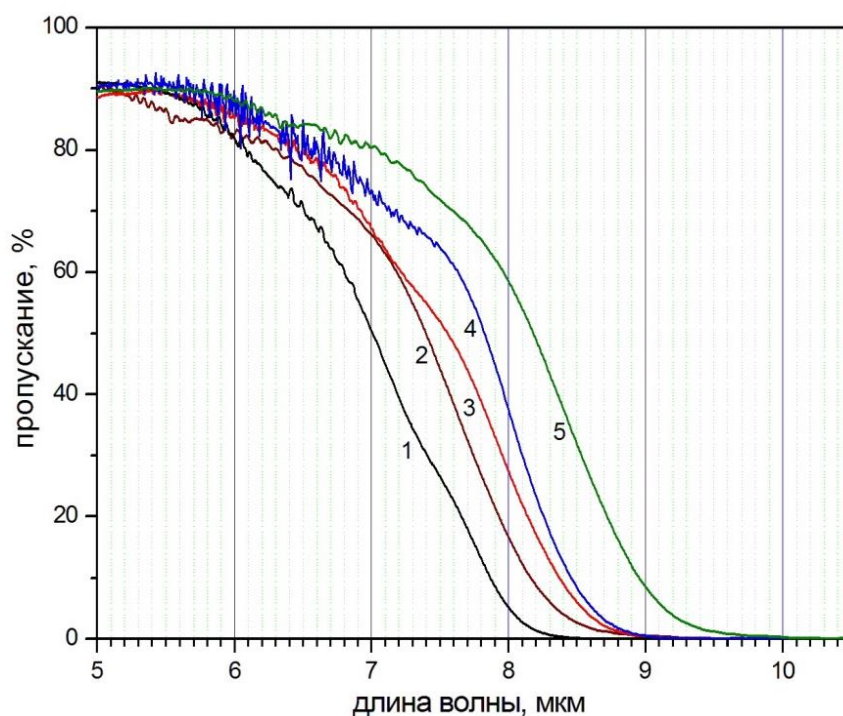


Рис. 4.13. ИК край пропускания: 1 - фторцирконатное стекло ZBLAN (7,1 мкм), 2 - фторгафнатное стекло с алюминием $57,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (7,5 мкм), 3 – фторид-хлоридное фторгафнатное стекло с алюминием $57,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (7,7 мкм), 4 – фторид-хлорид-бромидное фторгафнатное стекло $63\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$ (7,9 мкм), 5 – фторид-хлоридное фторгафнатное стекло с индием $59\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (8,3 мкм)

В скобках приведены длины волн, отвечающие 50%-му поглощению (толщина образцов 3 мм).

На рис. 4.14 приведены спектры пропускания стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (1 ат.% Er^{3+}) и полученной из этого стекла термообработкой при 305 °С стеклокерамики. На спектрах присутствуют характерные для иона Er^{3+} полосы поглощения. Отличительной чертой спектра пропускания стеклокристаллического образца является некоторое снижение пропускания в коротковолновой части спектра, что, вероятно, вызвано светорассеянием на кристаллических частицах малого размера.

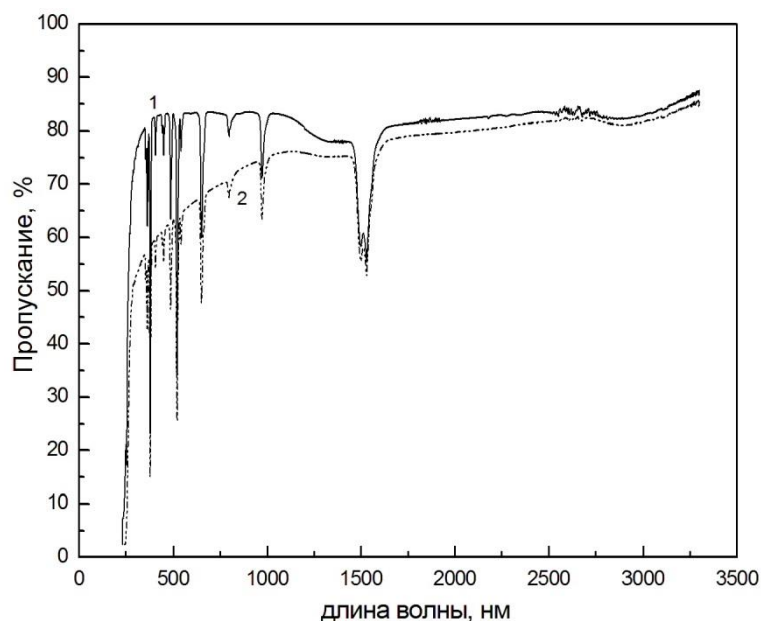


Рис. 4.14. Спектры пропускания стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (1) и стеклокерамики на его основе (2), легированных 1 ат.% Er^{3+} (толщина образца 3 мм)

Изучена люминесценция Er^{3+} в области 1,55 мкм (переход ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) во фторидных и фторидхлоридных стеклах, а также стеклокерамике на их основе при возбуждении диодным лазером ($\lambda=975$ нм) (рис. 4.15).

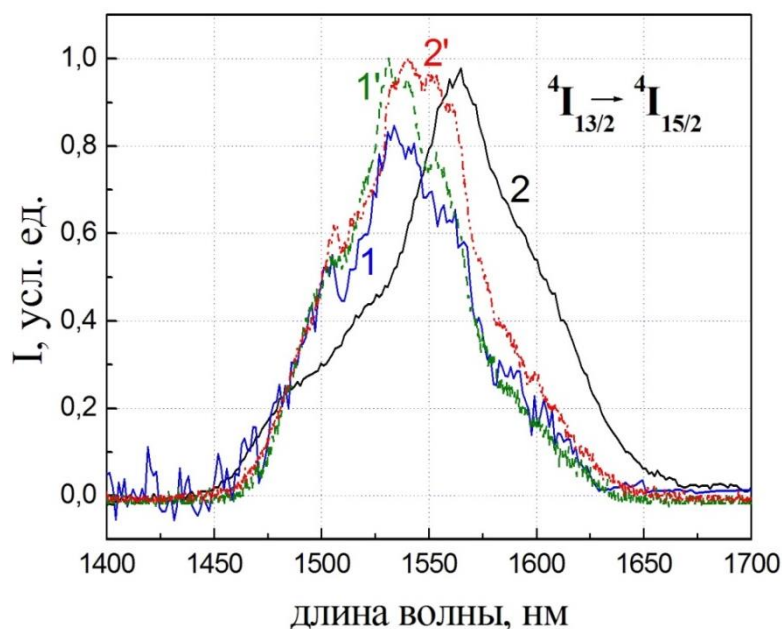


Рис. 4.15. Спектры люминесценции Er^{3+} стекол и стеклокерамики, легированных 1 ат.% Er^{3+} при возбуждении диодным лазером ($\lambda=975$ нм):

- 1 - стекло $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, 2-стекло $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$,
- 1' - фторидная стеклокерамика из стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$,
- 2' - фторидхлоридная стеклокерамика из стекла $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$

Сравнение формы спектральных линий позволяет сделать следующие выводы. Введение хлора в стеклянную матрицу ведет к значительному смещению линии люминесценции в длинноволновую область и небольшому уширению линии. Это означает, что в связях иона Er^{3+} с лигандами во фторидхлоридных стеклах имеет место большая степень ковалентности и длинноволновое смещение вызывается нефелоауксетическим эффектом высоколежащих электронных состояний. Формы линий люминесценции во фторидных стеклах и фторидной стеклокерамике близки, что предполагает близость полей лигандов. Кристаллизация фторидхлоридных стекол приводит к некоторому коротковолновому смещению линии люминесценции, что может объясняться оттеснением эрбия во фторидное окружение и преимущественным выделением кристаллических фаз с большей степенью ионности, в частности, фторгафнатов бария, активированных эрбием.

Изучена люминесценция Er^{3+} и Tm^{3+} во фторидхлоридных стеклах в среднем ИК диапазоне при возбуждении лазером $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ($\lambda=790$ нм) и полупроводниковым лазером ($\lambda=809$ нм).

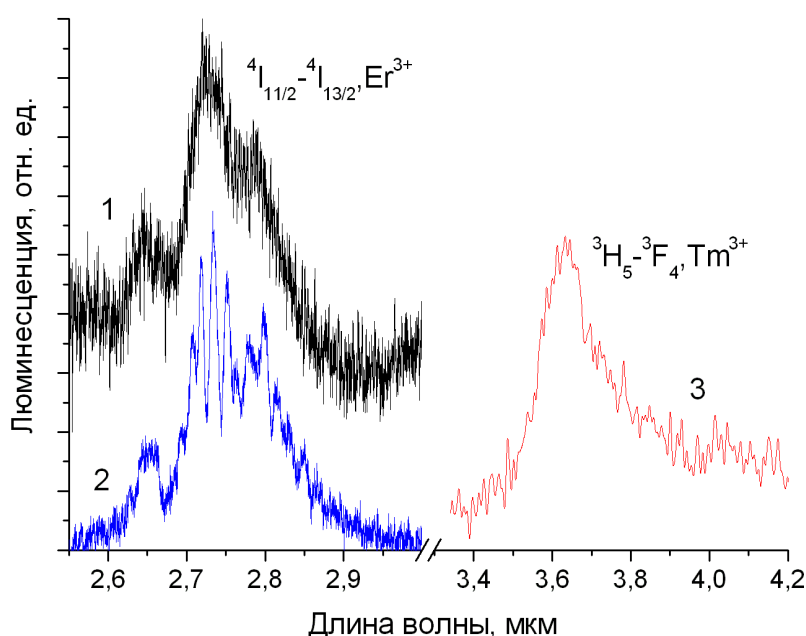


Рис. 4.16. Спектры люминесценции ионов Er^{3+} (электронный переход ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) и Tm^{3+} (электронный переход ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$) во фторидном стекле $59\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (1) и фторидхлоридном стекле $59\text{HfF}_4 \cdot 15\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (2, 3) при 300К

Спектры люминесценции ионов Er^{3+} в области 2,6-2,9 мкм (Рис. 4.16, спектры 1 и 2) получены как для фторидных стекол, так и для фторидхлоридного стекла при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{возб}}=809$ нм). Для фторидхлоридного стекла удалось зарегистрировать спектр люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$ в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень $^3\text{H}_4$ (Рис. 4.16, спектр 3). Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.

В лучших образцах фторидхлоридных стекол, активированных 1,0 ат. % Er^{3+} , время затухания люминесценции с уровня $^4\text{I}_{11/2}$ при 300 К составляет 4700 мкс, что на 30 % выше, чем в аналогичном фторидном стекле (6200 мкс). Однако следует заметить, что воспроизводимость спектроскопических параметров во фторидхлоридных стеклах хуже, чем во фторидных стеклах, что, вероятно, связано с недостаточно совершенной методикой их синтеза.

4.4 Заключение по главе 4

1. Определены предельные концентрации хлора и брома, которые обеспечивают стеклообразование в фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах типа ZBLAN.
2. Изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$ и хлорбромсодержащих стекол $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$. Установлено, что при их термообработке в области температур на 20-40 °С выше температуры стеклования (в зависимости от состава) происходит выделение кристаллических хлоридных и бромидных тонкодисперсных фаз, определяющееся соотношением Cl/F, Cl/Br в шихте, температурой и временем термообработки. Установлено, что фазовая сегрегация протекает также в процессе охлаждения расплавов после синтеза и зависит от скорости охлаждения расплава.
3. Определены температурно-временные условия образования стеклокерамических образцов с различной прозрачностью.

4. Разработаны методики подготовки шихты и синтеза фторидных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие в значительной степени снять проблемы загрязнения их кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов и улучшить оптическое качество стекол.
5. Хлор- и бромсодержащие стекла на основе HfF_4 имеют более широкий ИК диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами (до 8,5 мкм по сравнению с 7 мкм у стекол ZBLAN).
6. Фторидхлоридные стекла имеют большую по сравнению с аналогичными по соотношению катионов фторидными изоморфную емкость RE активаторов.
7. Получены фторгафнатные хлор- и бромсодержащие стекла и стеклокерамика на их основе, активированные RE (Er, Tm), обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне при 300 К. Зарегистрирована люминесценция ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень ${}^3\text{H}_4$. Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.
8. Увеличение на 30% времен затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ при 300 К в лучших активированных Er^{3+} образцах фторидхлоридных стекол и факт люминесценции Tm^{3+} в среднем ИК диапазоне указывают на перспективность фторидхлоридных стекол как материала для ИК лазеров.

5 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Ag-Cs-X (X=Cl, Br, I), ЛЕГИРОВАННЫХ Er³⁺ ⁸

В данной работе впервые была предпринята попытка получения иодид-бромид-хлоридных стекол с «коротким» фононным спектром в системах AgI-CsI, AgI-CsBr, AgI-CsBr-AgCl, легированных RE, с целью изучения возможности их применения в качестве материала для лазеров среднего ИК диапазона.

С этой целью изучен процесс синтеза и стеклообразования стекол в системах AgI-CsI, AgI-CsBr, AgI-CsBr-AgCl, легированных ионами Er³⁺. Во всех случаях соотношение Ag:Cs было близко к 3:2, что отвечало их соотношению в легкоплавкой эвтектике в системе AgI-CsI [24]. Катионы свинца в концентрации 2 ат.% вводились в виде галогенидов свинца для улучшения стеклообразования. Синтезировались стекла с соотношением I:Br =62:40 и I:Br:Cl в интервале (59:39:2) – (50:39:11) при концентрации Er³⁺ 0,2-7,5 ат.%.

5.1 Методика синтеза

Иодиды редкоземельных элементов, в том числе ErI₃, гигроскопичны и легко гидратируются на воздухе. При нагревании на воздухе кристаллогидраты разлагаются с образованием трудно растворимых в галогенидных расплавах оксоиодидов. В связи с этим для синтеза легированных иодидом эрбия стекол применялась схема, по которой иодид эрбия синтезировался в герметичной кварцевой трубке из металлического эрбия и элементарного иода с последующим его растворением в расплаве стекла без разгерметизации трубки. Схема установки для синтеза показана на рис. 5.1.

⁸ Материалы этой главы опубликованы в статье:

Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Осико В.В., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и исследование стекол системы Ag-Cs-X (X=I, Br, Cl), легированных Er³⁺ //Физика и химия стекла. 2007. Т.33. № 2. С. 54-59.

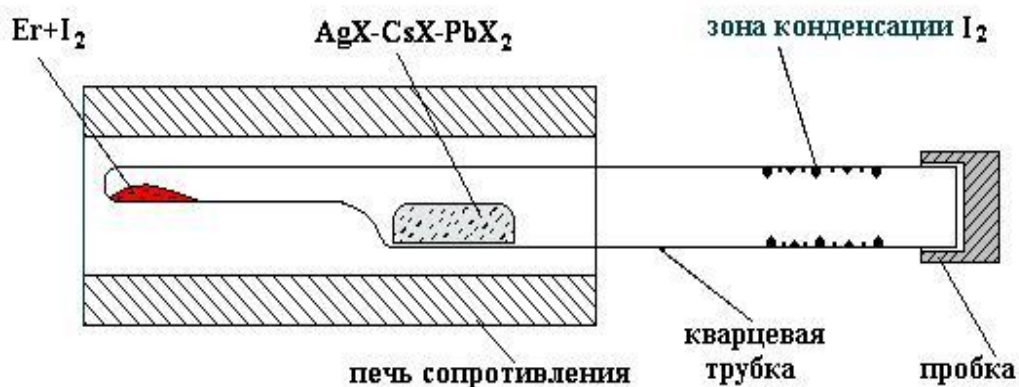


Рис. 5.1. Установка для синтеза галогенидных стекол, легированных ErI_3

Предварительно прокаленную кварцевую трубку с внутренним диаметром 18 мм с отростком с внутренним диаметром 4 мм промывали аргоном. В отросток загружали смесь порошков металлического эрбия и иода, взятого в пятикратном избытке по отношению к эрбию, а в саму трубку - смесь галогенидов серебра, цезия и свинца. На первом этапе в отростке проводился синтез иодида эрбия вначале в твердой фазе при температуре 95-105 °С в течение 3 часов и затем при постепенном повышении температуры до 150-160 °С в течение 4 часов. После этого при температуре 300-350 °С избыточный иод отгонялся в холодную часть трубки. При этом шихта галогенидов нагревалась до той же температуры для предотвращения конденсации на ней паров иода. После синтеза ErI_3 шихта плавилась при 440-450 °С, и расплав заливался в отросток. Стекла получали быстрым охлаждением отростка трубки струей холодной воды. Такая схема полностью исключала контакт ErI_3 и стекла с воздухом.

5.2 Исследование стеклообразования и кристаллизации полученных иодидных, иодид-бромидных и иодид-бромид-хлоридных стекол

Стеклообразование и кристаллизация изучались методом ДТА, рентгенофазовым анализом образцов после термообработки при температуре кристаллизации, а также микроскопическим наблюдением характера кристаллизации расплава при охлаждении. Термограммы снимались с образцов

стекло непосредственно в реакторе в атмосфере инертного газа при скорости повышения температуры 10 °/мин. Измерения проводились в температурном интервале от –20 до +350 °С.

На рис. 5.2 приведены характерные кривые ДТА для иодидных, иодид-бромидных и иодид-бромид-хлоридных стекол, легированных ErI_3 . В таблице 5.1 приведены характеристические температуры некоторых стекол, легированных ErI_3 .

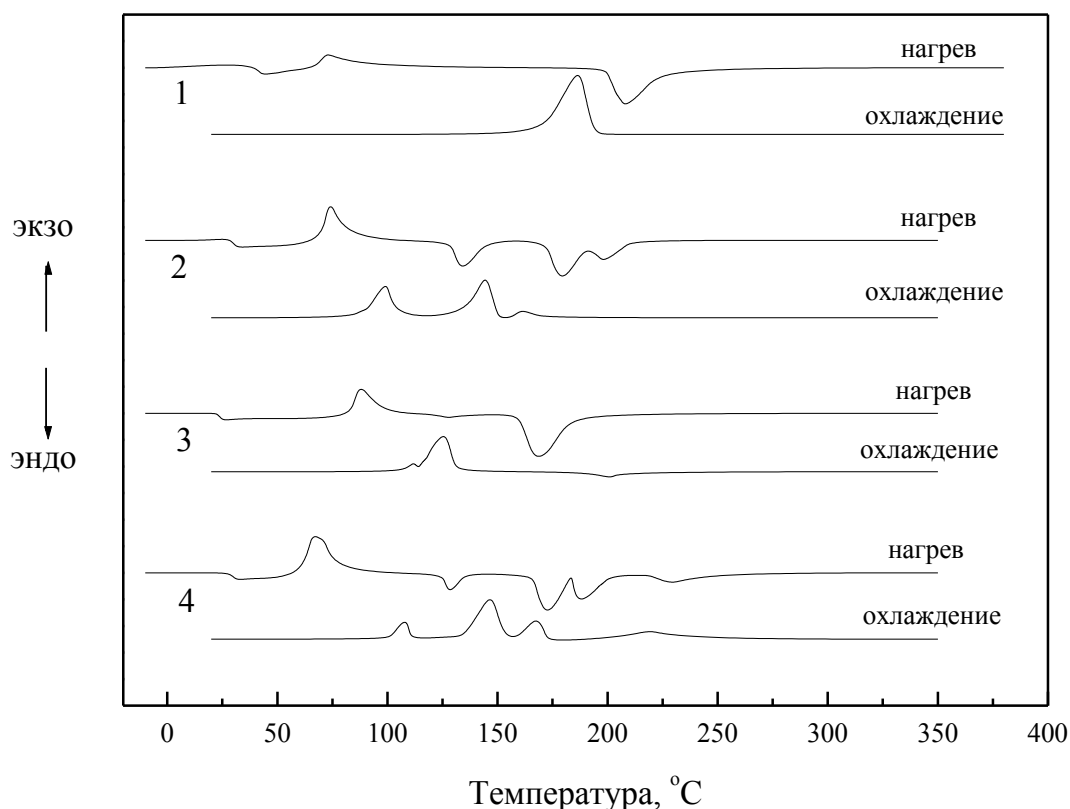


Рис. 5.2. Кривые ДТА стекол: 1 - $59\text{AgI} \cdot 39\text{CsI} \cdot 2\text{PbI}_2$, 2 - $59\text{AgI} \cdot 39\text{CsBr} \cdot 2\text{PbI}_2$, 3 - $52\text{AgI} \cdot 7\text{AgCl} \cdot 39\text{CsBr} \cdot 2\text{PbCl}_2$ (концентрация ErI_3 0,5 мол.% сверх 100%); 4 – $57,5\text{AgI} \cdot 38\text{CsBr} \cdot 2\text{PbCl}_2 \cdot 2,5\text{ErI}_3$

Составы с малыми добавками ErI_3 легкоплавки, температуры стеклования и кристаллизации лежат соответственно в интервалах 25 – 40 и 60 – 80 °С. Как видно из рис. 5.2 на кривых ДТА в чисто иодидной системе имеется один эндопик и один экзопик, отвечающие плавлению и кристаллизации эвтектики на равновесной фазовой диаграмме $\text{AgI}-\text{CsI}$. В иодид-бромидной системе при нагревании в области температур 135-190 °С отмечены несколько

эндотермических эффектов и соответствующих им экзотермических эффектов при охлаждении. Аналогичная картина типична и для иодид-бромид-хлоридной системы, что указывает на сложный характер фазовых превращений в системах с несколькими анионами. Соотношение интенсивностей пиков зависело от соотношения I:Br:Cl.

Из приведенных в таблице 5.1 данных очевидно, что стекла, в состав которых входят различные анионы, характеризуются лучшими стеклообразующими свойствами: большей разностью $T_x - T_g$, меньшей температурой плавления, большей склонностью к переохлаждению. Это особенно сильно проявляется в иодид-бромид-хлоридной системе. Температуры стеклования и кристаллизации стекол, также как и температуры плавления и кристаллизации расплавов составов с повышенной концентрацией ErI_3 несколько отличаются, но близки к соответствующим температурам составов с концентрацией ErI_3 0,5 мол.%. Отличительной особенностью является появление слабых сильно размытых эндо- и экзо пиков на кривых нагрева и охлаждения в области температур выше температур плавления и кристаллизации нелегированных и легированных малыми концентрациями ErI_3 расплавов.

Таблица 5.1 – Характеристические температуры стекол $AgX-CsX-PbX_2$ ($X=I, Br, Cl$), легированных ErI_3

Состав, мол.%	$T_g, ^\circ C$	$T_x, ^\circ C$	$T_x - T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$
$59AgI \cdot 39CsI \cdot 2PbI_2 + 0,5$ мол.% ErI_3	41	69	28	202
$59AgI \cdot 39CsBr \cdot 2PbI_2 + 0,5$ мол.% ErI_3	30	72	42	128, 170-190
$52AgI \cdot 7AgCl \cdot 39CsBr \cdot 2PbCl_2 + 0,5$ мол.% ErI_3	26	82	57	162
$57,5AgI \cdot 38CsBr \cdot 2PbCl_2 + 2,5$ мол.% ErI_3	28	62	34	126, 170-190

При наблюдении под микроскопом картина кристаллизации расплавов с различной концентрацией ErI_3 существенно различалась. При концентрации $ErI_3 \leq 0,5$ мол.% имела место быстрая массовая кристаллизация всего объема расплава при температуре, меньшей дериватографической температуры плавления. Во втором случае наблюдалось зарождение и рост отдельных кристаллов при температуре, значительно превышавшей дериватографическую температуру

плавления, как на стенках трубки, так и в объеме. Затем при температуре ниже температуры плавления закристаллизовывался весь объем. С увеличением концентрации ErI_3 температура зарождения кристаллов повышалась, полная гомогенизация расплава наступала также при более высокой температуре. Так при концентрации ErI_3 7,5 мол.% полная гомогенизация не достигалась даже при температуре 350 °С.

Рентгенофазовым анализом изучены кристаллические фазы, образующиеся в результате термообработки при температуре кристаллизации иодидных и иодидбромидных стекол с различной концентрацией ErI_3 . По данным рентгенофазового анализа после термообработки при температуре кристаллизации в образцах $59\text{AgI}\cdot 39\text{CsI}\cdot 2\text{PbI}_2$, легированных иодидом эрбия в концентрации 0,5 мол.%, основными фазами являются $2\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ и $\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ [122]. Рентгенограммы закристаллизованных иодид-бромидных образцов значительно сложнее из-за более сложного фазового состава, и полная расшифровка затруднена перекрытием рефлексов различных фаз. Одной из основных фаз является фаза изоструктурная соединению $2\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ с несколько смещенными максимумами пиков, что, скорее всего, связано с частичным замещением ионов иода на бром. Также появляется пик $2\theta=23,70$, который в [122], где методом РФА изучались фазовые равновесия в системе $\text{AgI}\cdot\text{CsI}$, приписывается рефлексу (002) $\gamma\text{-AgI}$. Необходимо отметить, что в образцах с высокой (2,5-7,5 мол.%) концентрацией иодида эрбия появляется несколько относительно слабых линий, неидентифицированной нами фазы - условно «эрбиевой фазы», отсутствующей у нелегированных и слаболегированных образцов.

Для определения первичных кристаллических фаз, выделяющихся при кристаллизации расплавов, применялась методика кристаллизации расплава в поле с температурным градиентом, использовавшаяся ранее при изучении кристаллизации фторцирконатных стекол [109]. После синтеза расплав кристаллизовался в поле с температурным градиентом в двухзонной печи путем горизонтального перемещения трубки с расплавом со скоростью 5 мм/час. После этого проводился рентгенофазовый анализ начальной и последней частей слитка.

В таблице 5.2 приведены результаты анализа.

Таблица 5.2 – Отношение интенсивности линий γ - AgI и «эрбиевой фазы» к интенсивности 100%-ой линии (221) ($2\theta=25,2^\circ$) $2\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ в образце $57,5\text{AgI}\cdot 38\text{CsI}\cdot 2\text{PbCl}_2\cdot 2,5\text{ErI}_3$.

$2\theta^\circ$ (Cu K α)	Начальная часть слитка	Последняя часть слитка	Фаза
23,8	0,34	0,25	γ -AgI
42,5	0,71	0,41	«эрбиевая»
46,4	0,21	0,13	«эрбиевая»

Тот факт, что отношения интенсивностей неодинаковы в различных участках слитка и они существенно больше в первично закристаллизовавшейся части, указывает на изменение концентрации AgI и «эрбиевой фазы» по длине слитка с обогащением при кристаллизации твердой фазы ионами серебра и эрбия и обеднения ими расплава. Такая сегрегация однозначно свидетельствует о том, что первично кристаллизующимися при охлаждении расплава фазами являются γ -AgI и «эрбиевая фаза».

5.3 Исследование люминесценции ионов Er^{3+} в стекле

$52\text{AgI}\cdot 7\text{AgCl}\cdot 39\text{CsBr}\cdot 2\text{PbCl}_2$

На рис. 5.3 приведен спектр люминесценции образца $52\text{AgI}\cdot 7\text{AgCl}\cdot 39\text{CsBr}\cdot 2\text{PbCl}_2 + 0,5$ мол.% ErI_3 . Люминесценцию Er^{3+} наблюдали при возбуждении стекла диодным лазером ($\lambda=975$ нм) непосредственно через стенки кварцевого патрубка без его извлечения. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр люминесценции лазерного иттербий-эрбиевого фосфатного стекла (система $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Yb}_2\text{O}_3$) [125].

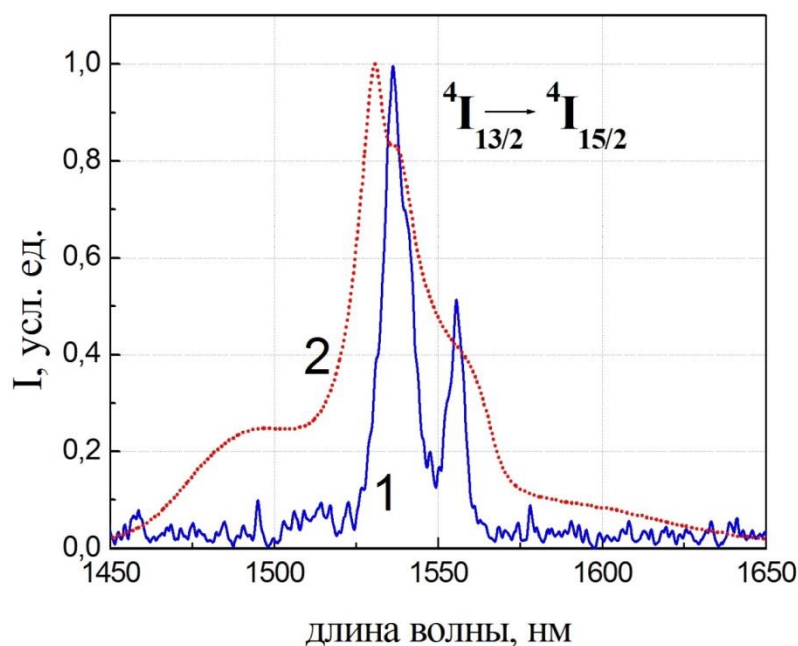


Рис. 5.3. Спектры люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в иодидном ($52\text{AgI} \cdot 7\text{AgCl} \cdot 39\text{CsBr} \cdot 2\text{PbCl}_2 + 0,5$ мол.% ErI_3) (1) и фосфатном (2) стеклах

Спектры значительно различаются. При этом, для иодидного стекла полная ширина полосы заметно уже и разрешаются две отдельные линии люминесценции. Это свидетельствует о слабом расщеплении основного состояния ${}^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} и меньшем разупорядочении окружения активного иона в иодидном стекле. Времена затухания люминесценции на переходе Er^{3+} ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в полученных стеклах составляли 10 мс.

Недостатком подобных стекол является их неустойчивость при длительном хранении. Так наблюдалось, что после хранения в течение нескольких недель при комнатной температуре, т.е. при температуре ниже T_g , образцы темнели и в дальнейшем кристаллизовались. Фоточувствительность и, возможно, связанная с ней кристаллизация стекол при температурах ниже T_g , нуждаются в дополнительном исследовании.

5.4 Заключение по главе 5

Сопоставление экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Во всех исследованных системах введение ErI_3 в концентрации до 0,5 мол.% не оказывает существенного влияния на стеклообразование. Иодид-бромид-хлоридные стекла по сравнению с иодидными и иодид-бромидными характеризуются наилучшей стеклообразующей способностью, что проявляется в существенно большей склонности расплавов к переохлаждению и максимальной разности ($T_x - T_g$) по сравнению с иодидными и иодид-бромидными стеклами.
2. Растворимость ErI_3 в расплавах Ag-Cs-Pb-X ограничена. Первичной фазой выделения при охлаждении расплавов Ag-Cs-Pb-X является «эрбиевая» фаза и ухудшение качества стекол при повышении содержания ErI_3 обусловлено ее выделением и, возможно, инициированием зарождения основных кристаллических фаз.
3. Получены спектрально-люминесцентные характеристики активированных Er^{3+} синтезированных галогенидных стекол, указывающие на возможность использования их в качестве лазерного материала.

6 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ AlI_3 И KI , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ RE^9

Впервые предложено использовать в качестве лазерной матрицы легкоплавкие расплавы иодидных и иодид-бромидных солей в системе AlI_3 - $KI(KBr)$. Выбор системы обусловлен относительно низкой температурой плавления AlI_3 (200 °С) и эвтектики (около 100 °С), а также конгруэнтным характером плавления и испарения [24, 131].

Синтезировали легированные Er расплавы AlI_3 - KI , AlI_3 - KBr эвтектического состава E_1 (70 мол.% AlI_3 , 30 мол.% $KI(Br)$). Расплавы легировались эрбием, т.к. известно, что для 1,5 микронного лазерного перехода в эрбиевых фосфатных стеклах рост температуры до 200 °С не приводит к ухудшению генерационных характеристик [132].

6.1 Методики синтеза и очистки

Основной технологической проблемой при синтезе иодидных и бромидных материалов, как уже отмечалось выше, является их активность по отношению к воде и кислороду воздуха. Большинство галогенидов, в частности галогениды РЗЭ, гигроскопичны и легко гидратируются на воздухе. Иодиды алюминия и эрбия получали прямым синтезом из элементов. Экспериментально установлено, что параллельно с реакциями образования иодидов протекают побочные реакции образования малолетучих и нерастворимых в расплаве оксоиодидов алюминия и эрбия. Это связано с присутствием в реакторе сорбированных кислорода и воды и оксидной пленки на поверхности металлов. При нагревании на воздухе кристаллогидраты разлагаются с образованием трудно растворимых в галогенидных расплавах оксоиодидов. При этом в зависимости от температуры происходит изменение состава оксоиодидов – выделение иода при повышении

⁹ Материалы этой главы опубликованы в статье:

Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Осико В.В. Люминесценция Er^{3+} в солевых расплавах на основе иодидов // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 419. № 4. С. 475-477.

температуры. В результате получаются мутные расплавы со взвешенными частицами оксоиодидов.

Химия иода также является сложной – при взаимодействии с металлами и неметаллами образуются не только нужные иодиды, но и полииодиды, моноиодиды, оксоиодиды, которые в зависимости от температурного режима могут разлагаться или снова образовываться, создавая вредные загрязнения. В таблице 6.1 приведены некоторые свойства используемых нами исходных веществ, имеющие непосредственное отношение к этой проблеме.

Таблица 6.1 – Некоторые свойства исходных веществ

	Т пл., °С	Т кип., °С	поведение на воздухе	примечания
I₂	114	186	сорбция паров воды	высокая растворимость в KI, AlI ₃ , ErI ₃
Al	660	2500	наличие тонкой оксидной пленки на поверхности	
AlI₃	191	382	быстрая гидратация на воздухе	возможно образование моноиодида AlI, полииодидов, оксоиодидов
ErI₃	1020	1280	быстрая гидратация на воздухе	- « -
KI	686	1320	сорбция паров воды	образование полииодидов KI ₃ , KI ₉
KBr	730	1380	сорбция паров воды	возможно образоваие полииодидов

Расплавы, содержащие избыточный иод, имеют темно-красную окраску. В процессе работы установлено, что синтезированные сплавы сорбируют иод из газовой фазы даже при комнатной температуре (свободный иод остается в холодных участках ампулы). Экспериментально установлено, что остающийся в расплаве иод, даже в малых концентрациях (на уровне 0,1-0,01 %), полностью тушит люминесценцию Er³⁺.

В связи с этим для синтеза легированных иодидом эрбия расплавов требуется разработка специальной технологии их получения.

Предварительно были проведены исследования по синтезу компонентов системы в инертной среде в кварцевой ампуле. При синтезе иодида алюминия наблюдается следующее: начальное взаимодействие алюминия с иодом носит

взрывной характер – с выделением большого количества тепла и выбросом продуктов реакции по всему объему ампулы. На поверхности алюминия образуется реакционный слой в виде черной пленки и скорость реакции резко снижается. Изучены некоторые свойства этого слоя. Он не растворим в воде, кислотах, спирте, т.е. это не AlI_3 и I_2 . При нагревании при температурах 450-500 °С слой становится белым. На фотографии приведен внешний вид слоя после термообработки в инертной среде при 500 °С в Ar, где видны темные и белые участки (рис. 6.1). Был проведен микрорентгеноспектральный анализ этих участков. Результаты представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Микрорентгеноспектральный анализ участков реакционного слоя

	Атомные проценты				
	O	Al	I	I/Al	O/Al
Spectrum 1	49.02	25.93	5.41	0.21	1.89
Spectrum 2	60.73	19.47	3.49	0.18	3.13
Spectrum 3	63.53	18.55	1.67	0.09	3.45
Spectrum 4	29.91	26.8	7.21	0.27	1.12

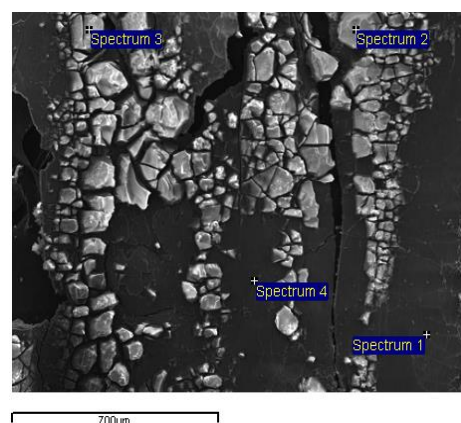
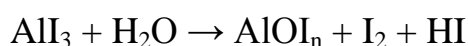
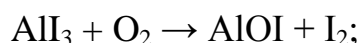


Рис. 6.1. Вид реакционного слоя после термообработки при 500 °С в Ar

Соотношения I/Al и O/Al показывают, что «черная» фаза по сравнению с «белой» обогащена иодом, это подтверждается тем, что при нагревании при температурах 500-600 °С «черная» фаза переходит в «белую», предположительно по реакции:



Так как при синтезе всегда, по независящим от нас причинам, присутствует кислород (из оксидной пленки на алюминии и эрбии или сорбированный) могут проходить следующие процессы:



Все эти процессы сопровождаются выделением иода, который затем может

снова вступать в реакцию. Таким образом, в процессе синтеза иодида алюминия, помимо AlI_3 на поверхности Al образуется реакционный слой, состоящий из нелетучих, нерастворимых в воде и кислотах соединений алюминия с кислородом и иодом.

Подобные процессы имеют место и при синтезе иодида эрбия. В зависимости от температурного режима, полноты отгонки избыточного иода получен иодид эрбия различных цветов – светло серый, сиреневый, бурый. Экспериментально была разработана схема синтеза, по которой после прохождения реакции взаимодействия Er и I_2 , полученный продукт сублимировали при температуре 1020-1050 °С – в результате получены розовые прозрачные пластинчатые кристаллы ErI_3 .

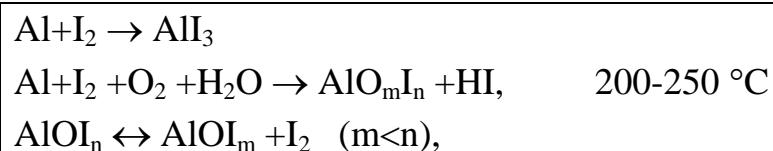
При нагревании с KI I_2 растворяется в нем, образуя бурую губчатую массу, которая снова становится белой только после выдержки при температуре 420-450 °С, при которой разлагаются образовавшиеся полииодиды и отгоняется избыточный I_2 .

Необходимо отметить, что во всех случаях в присутствии паров I_2 получить бесцветные расплавы не удастся. Причиной этого является хемосорбция паров I_2 как твердыми иодидами так и расплавами.

Другой сложной проблемой при синтезе иодидов является их высокая активность по отношению к воде. Поэтому основной задачей при синтезе расплавов является предотвращение загрязнения компонентов и расплавов кислородсодержащими примесями.

Предложена и разрабатывалась технологическая схема, при которой все операции (синтез, очистка, сплавление) проводятся в одной ампуле без перегрузок и контакта с воздухом на всех этапах процесса.

Химические процессы при синтезе основные и побочные:



Экспериментально определены температуры реакций.

На основании экспериментов разработана схема синтеза (рис. 6.2) и условия проведения отдельных операций.

Процесс является многостадийным и включает в себя следующие операции:

- предварительные операции: тройная сублимационная очистка I_2 , промывка кварцевых деталей и гранул Al спиртом, прокаливание кварцевых деталей и ампулы при ~800-900 °C;
- заполнение ампулы исходными веществами в токе Ar и герметизация ампулы;
- синтез ErI_3 из металлического Er и I_2 (с избытком I_2) при 150-300 °C, 24 ч;
- отгонка избыточного I_2 в зону синтеза AlI_3 на металлический Al ($T_{I-II} \sim 200 \text{ °C}$);
- медленная перегонка I_2 из источника на Al ($T_{III} \sim 50-60 \text{ °C}$);
- синтез AlI_3 из металлического Al и I_2 (с избытком Al) при 200-250 °C, 48 ч;
- сублимация ErI_3 при 1020-1050 °C с конденсацией в зоне I;
- сублимация AlI_3 при 300-400 °C с конденсацией в зоне I;
- сплавление ErI_3 , AlI_3 и $KI(Br)$;

- удаление остаточного иода в зону поглощения IV-V и химическое его связывание.

Схема установки для синтеза показана на рис. 6.2.

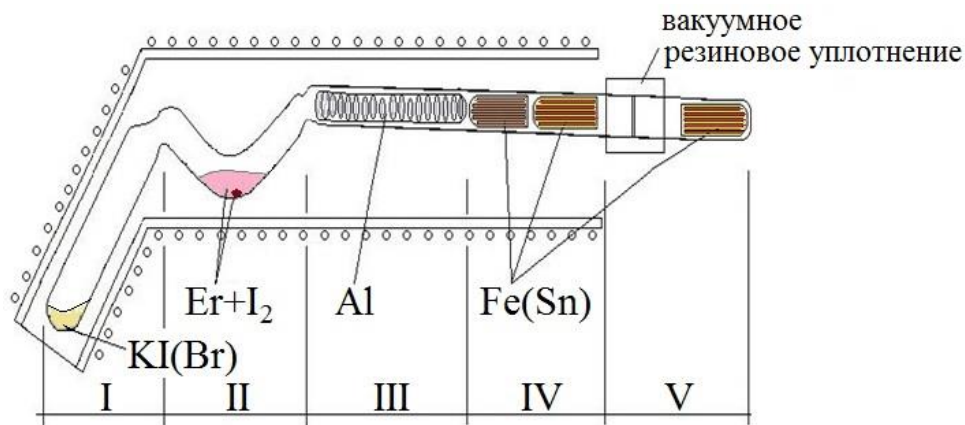


Рис. 6.2. Схема установки для синтеза AlI_3 - $KI(Br)$ - ErI_3 I – «рабочая зона»; II – зона синтеза ErI_3 ; III – зона синтеза AlI_3 ; IV-V – зоны поглощения и связывания избыточного I_2

На первом этапе проводился синтез иодида эрбия при температуре 150-170 °С с периодическим сливом отогнанного избыточного иода в зону синтеза. После этого при температуре 300-350 °С избыточный иод отгонялся в холодную часть трубки на Al. При этом $KI(Br)$ нагревался до той же температуры для предотвращения конденсации на нем паров иода. Синтез AlI_3 проводился при температуре 200-250 °С около 2-х суток. Затем проводилась сублимация синтезированных ErI_3 и AlI_3 в «рабочую» часть трубки (зона I), где они сплавлялись с $KI(Br)$.

Получаемые расплавы содержали относительно большое количество иода и были, как правило, непрозрачны. В дальнейшем проводилась многократная сублимационная очистка расплава с конденсацией иода в зоне алюминия и обратным сливом испаряющегося иодида алюминия в рабочую зону. В результате концентрация иода в расплаве значительно снижалась, расплавы становились прозрачными, но все же окрашенными, т.к. следы иода еще оставались. Подобные расплавы не люминесцировали.

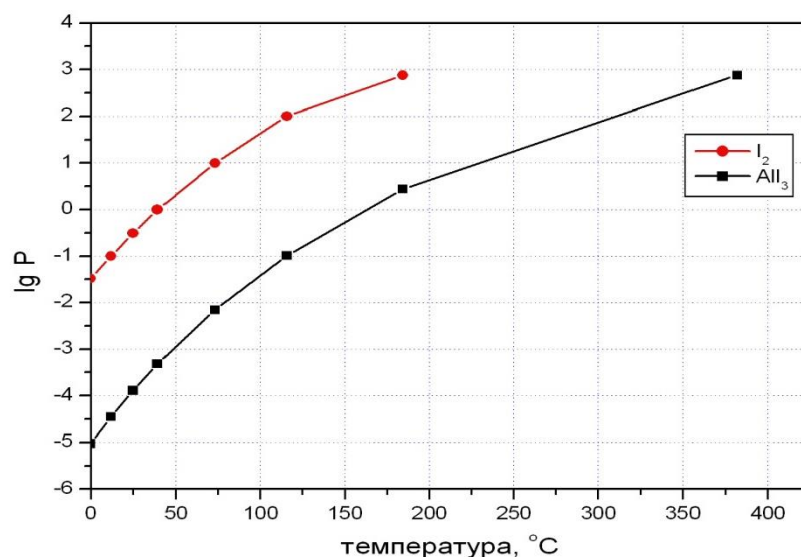


Рис. 6.3. Зависимость давления насыщенных паров AlI_3 и I_2 от температуры [133]

Давление насыщенных паров как видно по диаграмме (рис. 6.3) возрастает с увеличением температуры. Элементарный йод обладает меньшей температурой кипения и большей летучестью, чем иодид алюминия, и при перегонке улетает первым. При увеличении температуры разделить пары иода и иодида алюминия становится все труднее, т.к. вместе с иодом летит и иодид алюминия.

Даже многократная сублимационная очистка не позволяла полностью удалить иод, поскольку по мере уменьшения концентрации иода в расплаве давление паров иода над расплавом снижалось и при сублимации происходила совместная перегонка и иода и иодида алюминия (температура сублимации иода - $186\text{ }^\circ\text{C}$, иодида алюминия - $380\text{ }^\circ\text{C}$). Для полного удаления иода из расплава на финишной стадии проводилось химическое связывание избыточного иода в результате взаимодействия паров иода с активным металлом. Опробовано несколько таких поглотителей – металлические Fe или Sn, образующие химически стойкие, нелетучие соединения FeI_3 , SnI_2 и SnI_4 , в зонах IV-V (наиболее активным было расплавленное олово при температуре $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$). Кроме этого для удаления следов иода на финишной стадии технологии в расплав вводилось небольшое количество (около 0,1 %) металлического эрбия.

В результате такой комплексной очистки получены прозрачные

люминесцирующие расплавы.

Для удаления оставшихся в расплаве загрязнений (оксидных, оксоиодидных соединений) использовался метод направленной кристаллизации. В поле температурного градиента тугоплавкие примеси отщеснялись в конец рабочей ампулы с расплавом и там закристаллизовывались («замораживались»). Чистая часть расплава в инертной среде переливалась в новую ампулу и герметизировалась (рис.6.4).

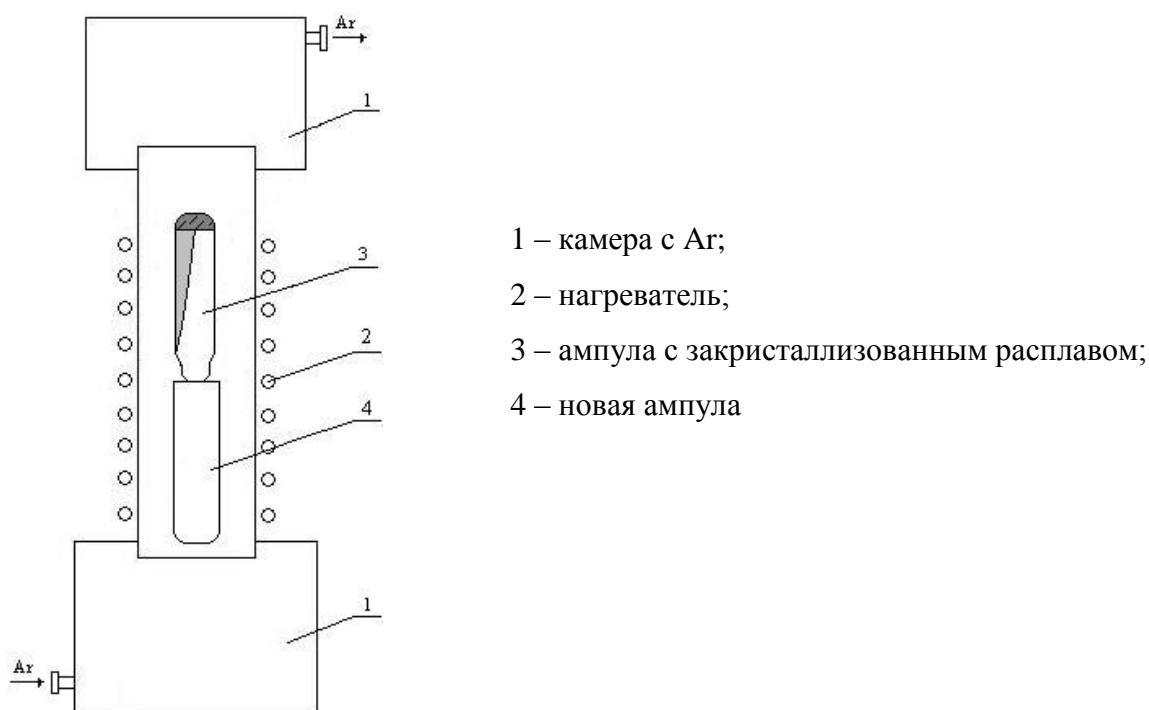


Рис. 6.4. Схема установки для перегрузки расплава

Проведены работы по созданию контейнера с ИК прозрачными окнами для полученных расплавов. Задача очень осложняется не только гигроскопичностью полученных иодидов, но и высокой реактивной способностью как иода, так и расплавов $AlI_3-KI(Br)$. Была сконструирована фторопластовая форма- контейнер (рис. 6.5).

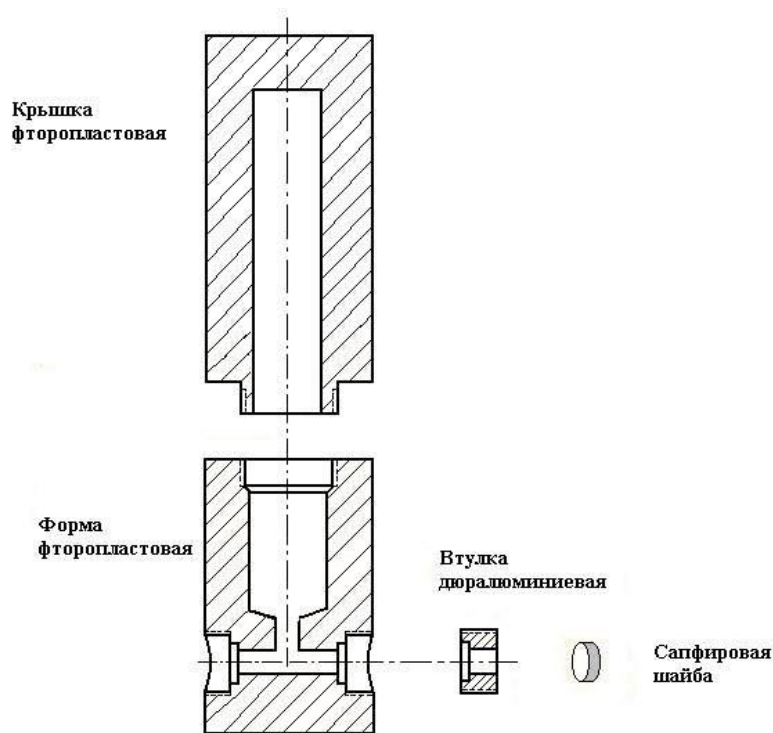


Рис. 6.5. Фторопластовая форма-контейнер

Ампула с закристаллизованным расплавом в токе Ar перегружалась во фторопластовый контейнер и герметизировалась. Затем расплав сплавлялся в рабочую часть фторопластового контейнера. Но, как выяснилось, фторопласт все же взаимодействует с полученными расплавами. Рассматривался вариант рабочего элемента – кварцевый с сапфировыми окнами и герметизацией жидким стеклом.

Методом ДТА определены температуры плавления и кристаллизации полученных расплавов. Термограммы снимались с образцов непосредственно в реакторе в атмосфере инертного газа при скорости повышения температуры 10 °/мин. Измерения проводились в температурном интервале от 20 до 300 °С. На рис. 6.6 и 6.7 представлены кривые ДТА двух синтезированных образцов – $70\text{AlI}_3 \cdot 30\text{KI} \cdot 1\text{ErI}_3$ и $70\text{AlI}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$.

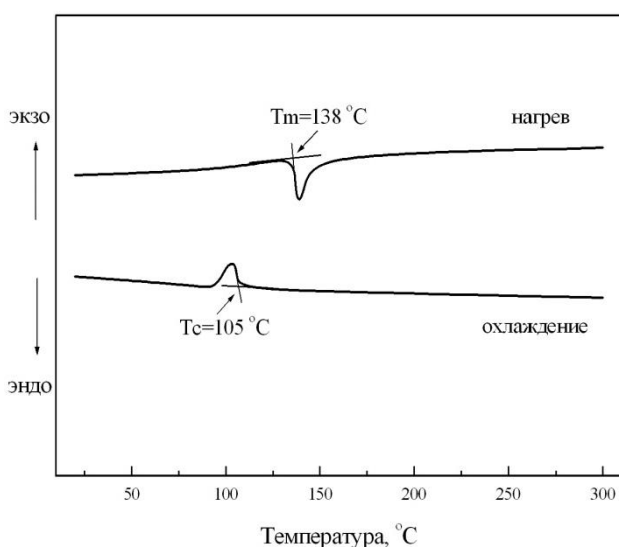


Рис. 6.6. Кривые ДТА образца
70AlI₃·30KI·1ErI₃

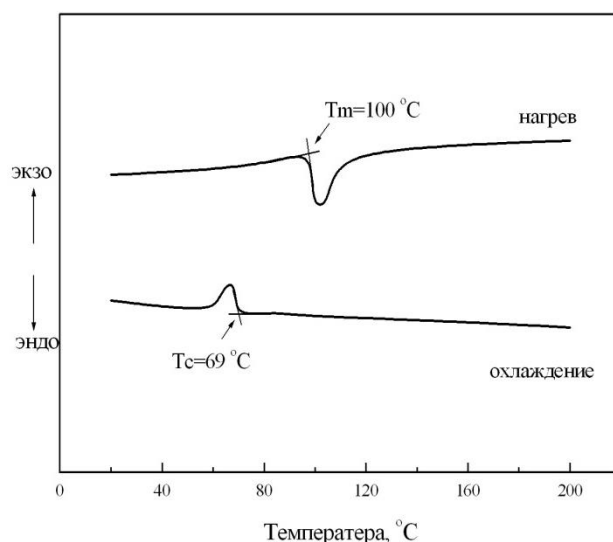


Рис. 6.7. Кривые ДТА образца
70AlI₃·30KBr·1ErI₃

6.2 Исследование оптического пропускания и люминесценции ионов Er³⁺ в расплаве AlI₃-KBr

Спектры пропускания и люминесценции снимались с расплава непосредственно в кварцевой ампуле (внутренним диаметром 0,4 см), без извлечения расплава из ампулы во избежание загрязнения его кислородсодержащими примесями. Спектры пропускания в видимой области регистрировались миниспектрометром FSD-8 с кварцевым световодом, прикрепленным к стенке ампулы. Спектры пропускания прозрачного расплава AlI₃-KBr, легированного 1 мол.% ErI₃, с дериватографически определенной температурой плавления 100 °С, в видимой области при различных температурах приведены на рис. 6.8. Для сравнения здесь же приведен спектр пропускания полированной пластины из Yb-Er фосфатного стекла (система B₂O₃-Al₂O₃-P₂O₅-Yb₂O₃) (толщина пластины 3 мм, содержание эрбия – $3,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³) при комнатной температуре. Характерные для иона Er³⁺ полосы поглощения указывают на растворимость ErI₃ в данном расплаве. Поскольку интенсивность поглощения при различных температурах практически не изменяется и спектры идентичны, можно предположить, что при минимальной температуре измерения (120 °С) растворимость ErI₃ не ниже 1 мол.%.

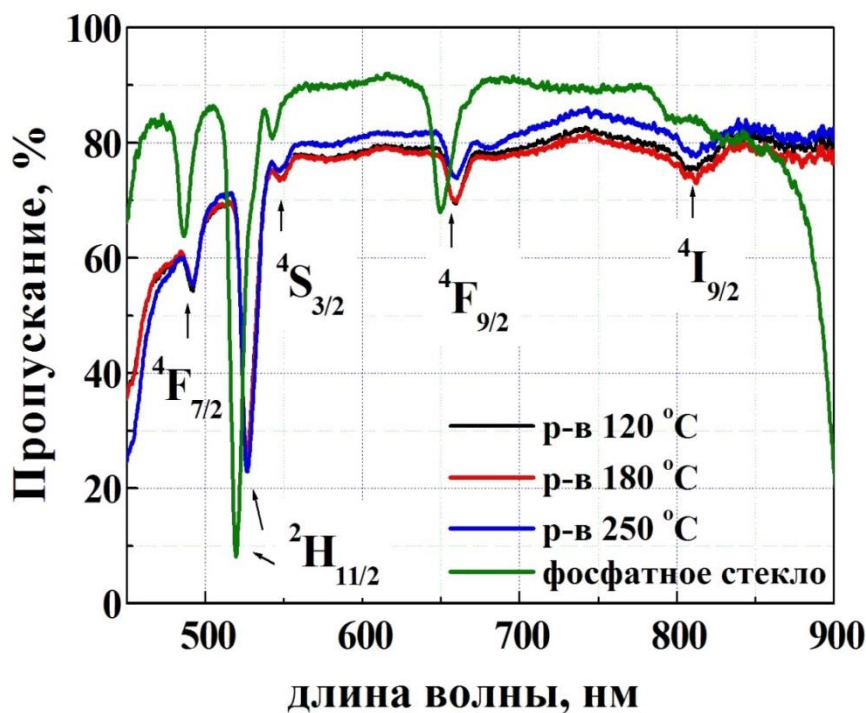


Рис. 6.8 Спектры пропускания расплава $70\text{AlI}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$ и Yb-Er фосфатного стекла

Для оценки концентрации Er^{3+} в расплаве сравнили коэффициенты поглощения в полосе 520 нм иона Er^{3+} . Из соотношения коэффициентов поглощения, $3,1 \text{ см}^{-1}$ в расплаве и $8,1 \text{ см}^{-1}$ в фосфатном стекле, получается, что при концентрации Er^{3+} в стекле 2,8 мол.% (соответствует $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрация Er^{3+} в расплаве составит порядка 1 мол.%. Для сравнения отметим, что максимальная растворимость галогенида эрбия в ранее выращиваемых нами кристаллах PbCl_2 составляла 0,5 мол.%, а в стеклах в системе AgI-CsBr <0,5 мол.%, таким образом расплавы имеют большую изоморфную емкость RE активатора.

На рис. 6.9 приведен спектр люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в расплаве $\text{AlI}_3\text{-KBr}$ при возбуждении диодным лазером ($\lambda=975 \text{ нм}$), в сравнении со спектром люминесценции Er^{3+} в фосфатном стекле.

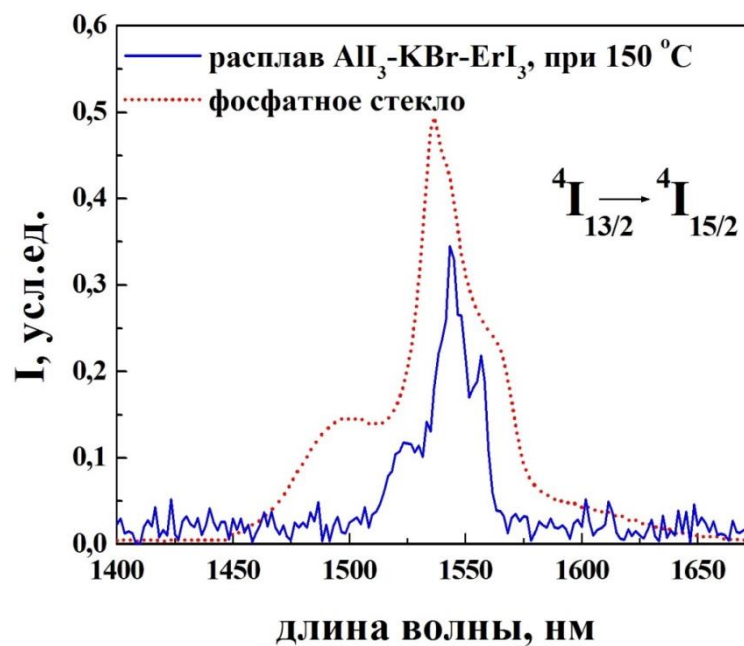


Рис. 6.9 Спектры люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в расплаве $70\text{AlI}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$ и фосфатном стекле

Измеренные времена затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} в трех различных образцах с концентрацией Er^{3+} 1 мол.% составили 1, 2,5 и 10 мс. Различие во временах скорее всего связано с тушением люминесценции неконтролируемыми примесями, что указывает на необходимость дальнейшего совершенствования технологии синтеза расплавов.

6.3 Заключение по главе 6

1. Разработана методика получения легкоплавких иодидных и иодид-бромидных расплавов в системах $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$, $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$ свободных от примесей иода и оксоиодидов.
2. Получены прозрачные люминесцирующие расплавы в указанных системах.
3. Установлено, что иодидные и иодид-бромидные расплавы имеют большую изоморфную емкость по отношению к RE активаторам по сравнению с исследованными нами твердотельными ИК прозрачными галогенидными матрицами (кристаллы PbCl_2 , стекла в системе AgI-CsBr).
4. Получены спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных расплавов.

На основании проведенных исследований иодидных солей с ионами Er^{3+} можно говорить о перспективности данных сред для активации их редкоземельными ионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложены в качестве потенциальных матриц для лазеров среднего ИК диапазона:
 - монокристаллы PbCl_2 и K_2LaCl_5 ;
 - фторгафнатные хлор- и бромзамещенные стекла на основе системы $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2(\text{BaCl}_2, \text{BaBr}_2)\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}(\text{NaCl}, \text{NaBr})$;
 - иодидные стекла в системе $\text{AgI-CsI}(\text{CsBr}), \text{AgI}(\text{AgCl})\text{-CsBr}$;
 - иодидные расплавы в системе $\text{AlI}_3\text{-KI}(\text{KBr})$.
2. Разработаны методики очистки $\text{PbCl}_2, \text{BaCl}_2, \text{RECl}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}$) от примесей кислородсодержащих соединений до технологической чистоты, позволяющей выращивать монокристаллы и получать стекла с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками.
3. Разработаны методики выращивания с использованием хлорирующей атмосферы и получены монокристаллы $\text{PbCl}_2\text{-RE}$ и $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-RE}$, обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне.
4. Разработаны методики подготовки шихты и синтеза фторгафнатных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие значительно снизить их загрязнение кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов, улучшить оптическое качество стекол. Синтезированные стекла, легированные Er, Tm и стеклокерамика на их основе обладают люминесценцией в среднем ИК диапазоне.
5. Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$ и хлорбромсодержащих стекол состава $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$. Установлено, что при превышении температуры стеклования в первую очередь происходит выделение кристаллических фаз $\text{BaCl}_2, \text{BaBrCl}$ и $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$, после чего кристаллизуются фазы $\beta\text{-BaHf}_2\text{F}_{10}, \beta\text{-BaHfF}_6, \text{LaHf}_2\text{F}_{11}$.

6. Разработана методика получения и впервые синтезированы легированные Er^{3+} стекла в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I, Br, Cl}$), обладающие люминесценцией в ИК диапазоне.
7. Разработана методика получения и впервые синтезированы легкоплавкие расплавы в системах $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$, $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$, свободные от примесей иода и оксоиодидов, люминесцирующие в ИК диапазоне.
8. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов PbCl_2 и K_2LaCl_5 , фторгафнатных хлор- и хлорбромсодержащих стекол, иодид-бромид-хлоридных стекол, позволяющие получить материалы оптического качества.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Воронкова Е.М., Гречушников Б.И., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание. М.: Наука, 1965. 335 с.; 4000 экз.
2. Singh N. B., Duval W.M.B., Rosenthal B.N. Characterization of directionally solidified lead chloride // *Journal of Crystal Growth*. 1988. V. 89. P. 80-85.
3. Willemsen B. Crystal growth of pure and impuritydoped lead chloride single crystals from the melt // *Journal of Solid State Chemistry*. 1971. V. 3. P. 567-573.
4. Nitsch K., Cihlář A., Málková Z., Rodová M., Vaněček M. The purification and preparation of high-purity PbCl_2 and ternary alkali lead chloride single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 1993. V. 131. P. 612-615.
5. Eckstein J., Nitsche R., Trauth J., Gutmann R. Purification of lead chloride for use as high-temperature solvent in the growth of crystals of II-VI compounds // *Mat. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 813-819.
6. Nitsch K., Dušek M., Nikl M., Polák K., Rodová M. Ternary alkali lead chlorides: crystal growth, crystal structure, absorption and emission properties // *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1995. V. 30. P. 122.
7. De Gruijter W. C. and Kerssen J. Luminescence of PbCl_2 and PbBr_2 Single Crystals. II. Luminescence and EPR of UV Irradiated Crystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 1972. V. 5. P. 467-476.
8. De Gruijter W. C. Luminescence of Lead Chloride and Lead Bromide Single Crystals: I. The excitation and emission spectra // *Journal of Solid State Chemistry*. 1973. V. 6. P. 151-162.
9. De Gruijter W. C. and Bokx T. Luminescence of PbCl_2 and PbBr_2 Single Crystals III. The Blue and Violet Luminescence; Mechanism of Energy Transport // *Journal of Solid State Chemistry*. 1973. V. 6. P. 271-279.
10. Ткачук А.М., Иванова С.Э., Исаенко Л.И., Елисеев А.П., Payne S., Solarz R., Page R., Nostrand M. Спектроскопическое исследование активированных

- неодимом кристаллов двойного хлорида калия-свинца $\text{KPb}_2\text{Cl}_5\text{Nd}^{3+}$ // Оптика и спектроскопия (Спектроскопия твердого тела). 2002. Т. 92. № 1. С. 89-101.
11. Tkachuk A. M., Ivanova S. É., Isaenko L. I., Yelisseyev A. P., Mironov D.I., Nostrand M., Page R., Payne S. Spectroscopic properties of TR^{3+} doped chloride crystals // Proc. SPIE, 2002. Vol. 4766. P. 22-36.
 12. Tkachuk A. M., Ivanova S. É., Isaenko L. I., Yelisseyev A. P., Joubert M.F., Guyot Y., S. Payne Spectroscopic Studies of Erbium-Doped Potassium-Lead Double Chloride Crystals $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$: 1. Optical Spectra and Relaxation of Excited States of the Erbium Ion in Potassium-Lead Double Chloride Crystals // Optics and Spectroscopy. 2003. V. 95. No. 5. P. 722-740.
 13. Tkachuk A.M., Ivanova S.E., Joubert M.F., Guyot Y., Isaenko L.I., Gapontsev V.P. Upconversion processes in $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ laser crystals // Journal of Luminescence. 2007. V. 125. P. 271-278.
 14. Isaenko L., Yelisseyev A., Tkachuk A., Ivanova S., Vatnik S., Merkulov A., Payne S., Page R., Nostrand M. New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region // Materials Science and Engineering B. 2001. V. 81. P. 188-190.
 15. Jenkins N.W., Bowman S.R., O'Connor S., Searles S.K., Ganem J. Spectroscopic characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 laser crystals // Optical Materials. 2003. V. 22. P. 311-320.
 16. Nostrand M. C., Page R. H., Payne S. A., Isaenko L. I., Yelisseyev A. P. Optical properties of Dy^{3+} and Nd^{3+} -doped KPb_2Cl_5 // J. Opt. Soc. Am. B. 2001. V. 18. No. 3. P. 264-276.
 17. Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Бутвина Л.Н., Охримчук А.Г., Шестаков А.В. Получение и оптические свойства хлоридов свинца-щелочных металлов, активированных ионами РЗЭ // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 1. P. 83-90.
 18. Méndez-Ramos J., Acosta-Mora P., Ruiz-Morales J.C., Khaidukov N.M. Role of the Yb^{3+} concentration in the high efficient UV-blue upconversion emission from hydrothermally grown $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped K_2YF_5 crystals // Journal of Alloys and

- Compounds. 2013. V. 575. P. 263-267.
19. Yin M., Makhov V.N., Khaidukov N.M., Krupa J.C. Spectroscopic studies of Er^{3+} centers in KYF_4 // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 341. P. 362-365.
 20. Bouffard M., Duvaut T., Jouart J.P., Khaidukov N.M., Joubert M.F. Siteselective upconversion excitation of $\text{Er}^{3+}:\text{KYF}_4$ // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 4775-4782.
 21. De Barros C.L.M., Barthem R.B., Khaidukov N.M. Optical excitation of Nd^{3+} pairs in CsGd_2F_7 crystals // Journal of Luminescence. 1999. V. 82. P. 307-314.
 22. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1995. Т. 4. 639 с. ISBN 5-82270-092-4.
 23. Orlovskii Y.V., Basiev T.T., Pukhov K.K., Doroshenko M.E., Alimov O.K., Osiko V.V., Dmitruk L.N. et al. Mid-IR transitions of trivalent neodymium in low phonon laser crystals // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1115-1128.
 24. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.Б. Фазовые равновесия в галогенидных системах. Справочник. Москва: Металлургия, 1979. 182 с.
 25. Seifert H. J. Ternary chlorides of the trivalent early lanthanides. Phase diagrams, crystal structures and thermodynamic properties // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. V. 67. P. 789-826.
 26. Дробот Д.В. Физико-химическое исследование хлорпроизводных редкоземельных элементов и иттрия: дис. канд. хим. наук. Москва, 1966.
 27. Van't Spijker J. C., Dorenbos P., De Haas J. T. M., Van Eijk C. W. E., Güdel H. U., Krämer K. Scintillation properties of K_2LaCl_5 with Ce doping // Radiation Measurements. 1995. V. 24. No. 4. P. 379-381.
 28. Rodnyi P.A., Mikhailik V.B., Voloshinovskii A.S., Van Eijk C.W.E., Zimmerer G.F. Search of crystal for detection of mixed neutron-gamma flux // Proceeding of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application. Moscow, 1999. P. 218-223.
 29. Ellens A., Krämer K., and Güdel H.-U. Comparison of the electron-phonon coupling strength of U^{3+} and Nd^{3+} in K_2LaCl_5 // Journal of Luminescence. 1998.

- V. 76&77. P. 548-550.
30. Andres H.P., Krämer K., and Güdel H.-U. Optical absorption and luminescence spectroscopy of U^{3+} in K_2LaX_5 ($X=Cl, Br, I$) // *Physical Review B* 1996. V. 54. No. 6. P. 3830-3840.
 31. Cybinska J., Sokolnicki J., Legendziewicz J., Meyer G. Spectroscopic and magnetic studies of the ternary praseodymium chloride K_2PrCl_5 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. V. 341 P. 115–123.
 32. Lucas J. The history of fluoride glasses // *Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses*. Monteray: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 1. P. 3-10.
 33. Poulain Michel, Poulain Marcel, Lucas J. Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dopeau Nd^{3+} // *Mat. Res. Bull.* 1975. V. 10. No. 4. P. 243-246.
 34. Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф. Волоконные световоды на основе высокочистых фторидных стекол // *Высокочистые вещества*. 1987. № 3. С. 10-34.
 35. Закалюкин Р.М., Федоров П.П. Классификация фторалюминатных стекол // *Неорганические материалы*. 2003. Т. 39. № 6. С. 756-760.
 36. Федоров П.П., Шишкин И.В., Зибров И.П., Пильгун О.В., Соболев Б.П., Федоров П.И., Шелюбский В.И. Фазообразование в системе BaF_2-HfF_4 // *Неорганические материалы*. 1990. Т. 26. № 9. С. 1948-1951.
 37. Grande T., Aasland S., Julsrud S. Phase equilibria in glassforming system ZrF_4-BaF_2 // *J. NonCryst. Solids*. 1992. V. 140. P. 73-76.
 38. Федоров П.П., Шишкин И.В., Зибров И.П., Александров В.Б., Соболев Б.П. Фазообразование в системе $BaF_2-LaF_3-HfF_4$ // *Журн. неорган. химии*. 1991. Т. 36. № 7. С. 1833-1836.
 39. Ратникова И.Д., Коренев Ю.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Фазовые диаграммы систем BaF_2-RF_4 ($R = Zr, Hf$) // *Журн. неорг. химии*. 1997. Т. 42. № 2. С.302-307.
 40. Ehrt D. Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers // *Current Opinion in*

Solid State and Materials Science. 2003. V. 7. P. 135-141.

41. Бабицына А. А., Емельянова Т. А., Федоров В. А. Стеклообразование в системах ZrF_4 - MF_2 - LaF_3 - NaF (M - Ba, Pb) // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 351-357.
42. Delben J.R., Oliveira S.L., Miazza K. et al. New composition in fluorochloroindate glasses // Mater. Sci. Forum. Xth International Symposium on Non-oxide Glasses. Corning, NY USA, June 19-22, 1996. P.20-23.
43. Parker M., Ainsworth G.N., Seddon A.B., Clare A. The crystallisation of ZrF_4 - BaF_2 - NaF glasses // J. Phys. Chem. Glasses. 1986. V. 27. No. 6. P. 219.
44. Калинин В.Б., Гречко Е.Г., Сигаев В.Н., Сахаров В.В., Шашков А.Ю., Семенова Т.В. Кристаллизация стекол системы ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - NaF // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 2. С. 163-167.
45. Васильев А.В., Виноградова Н.Н., Ивановская В.М., Дмитрук Л.Н., Воронов В.В. Исследование кристаллизации фторцирконатных стекол // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 6. С. 873-878.
46. Parker J.M., Seddon A.B., Clare A.G. Crystallisation of ZrF_4 - BaF_2 - NaF - AlF_3 - LaF_3 glasses // J. Phys. Chem. Glasses. 1987. V. 28. No. 1. P. 4-10.
47. Drehman A.J. Crystallite formation in fluoride glasses // Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses. Monterey: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 2. P. 483-489.
48. Seddon A.B., Shan W.A., Clare A.G., Parker J.M. The effect of NaF on crystallization of ZBLAN glasses // Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses. Monterey: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 2. P. 465-474.
49. Дмитрук Л.Н., Виноградова Н.Н., Котов М.И., Мызина В.А., Чапыжников А.Б. Идентификация и исследование кинетики образования кристаллических включений в стеклообразующих системах на основе фторидов металлов // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 200-203.
50. Parker J.M., Clare A.G., Seddon A.B. Crystallization studies of fluorozirconate glasses // Proc. III Intern. Symp. on Halide Glasses. Rennes, France: Universite

- de Rennes, 1985. P. 311-316.
51. Weinberg M.C., Neilson G.F., Smith G.L. Crystallization of barium fluorozirconate based glasses // *Journal of NonCrystalline Solids*. 1983. V. 56. P. 45-50.
 52. Inoue S., MacFarlane D.R. Glass forming tendency of ZrF_4 - BaF_2 systems containing chlorides // *Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses*. Monteray: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 1. P. 27-32.
 53. Poulain M., Elyamani A. Chlorofluorozirconate glasses // *Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses*. Monteray: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 1. P. 73-86.
 54. Doremus R.H. Crystallization of fluoride glasses // *Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses*. Monteray: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 2. P. 431-434.
 55. Parker J.M., Clare A.G., Seddon A.B., Morris J., Pitt N. Chloride doped ZBLAN glasses // *Mat. Sci. Forum. Proc. IV Intern. Symp. on Halide Glasses*. Monteray: Trans. Techn. Publications LTD, 1987. V. 19-20. Pt. 2. P. 475-482.
 56. Adam J.L., Ricordel C., Lucas J. New compositions of low phonon energy fluoride and chlorofluoride glasses // *Extended Abstracts 10th Intern. Symp. on Non-Oxide Glasses*. Corning, N.Y. USA, June 19-22, 1996. P. 424-7.
 57. Neilson G.F., Smith G.L., Weinberg M.C. The Influence of Preparation Procedure on the Transformation Behavior and Properties of HMF Glasses // *Proc. III Intern. Symp. on Halide Glasses*. Rennes, France: Universite de Rennes, 1985. P. 279-284.
 58. Hendy S.C., Edgar A. Structure of fluorochlorozirconate glasses using molecular dynamics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 415-422.
 59. Yu Ch., Zhang J., Wang G., Jiang Zh. Effects of chloride substitution on the chemical and physical properties and the crystallization behavior in heavy metal fluoride glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 461. P. 378-381.
 60. Ahrens B., Eisenschmidt C., Johnson J.A., Miclea P.T., Schweizer S. Structural

- and optical investigations of Nd-doped fluorozirconatebased glass ceramics for enhanced upconverted fluorescence // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 061905-1-061905-3.
61. Edgar A., Williams G.V.M., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.M. Optical properties of a high-efficiency glass ceramic X-ray storage phosphor // *Radiation Measurements.* 2004. V. 38. P. 413-416.
 62. Schweizer S., Hobbs L., Secu M., Spaeth J.M., Edgar A., Williams G.V.M. Photostimulated luminescence in Eu-doped fluorochlorozirconate glass ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 449-451.
 63. Secu M., Schweizer S., Spaeth J.M., Edgar A., Williams G.V.M., Rieser U. Photostimulated luminescence from a fluorobromozirconate glass-ceramic and the effect of crystallite size and phase // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. P. 1097-1108.
 64. Alvarez C. J., Liu Y., Leonard R. L., Johnson J. A., Petford-Long A. K. Nanocrystallization in Fluorochlorozirconate Glass-Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. No. 11. P. 3617-3621.
 65. Yano T., Mizuno J., Shibata Sh. et al. NMR study on glass structure of chlorinedoped AlF_3 -based glasses with various glass-forming abilities // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1997. V. 213-214. P. 345-352.
 66. Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Miazato K., Oliveira S.L., Messaddeq Y. Thermal stability of fluorochloroindate glasses // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2004. V. 75. No 2. P. 637-642.
 67. Drexhage M.G. Preparation and properties of high optical quality bulk fluoride glasses // *Proc. III Intern. Symp. on Halide Glasses.* Rennes, France: Universite de Rennes, 1985. P. 9-26.
 68. Robinson M. Preparation and purification of fluoride glass starting materials // *Proc. III Intern. Symp. on Halide Glasses.* Rennes, France: Universite de Rennes, 1985. P. 67-81.
 69. Nordquist P.E.R., Singer A.H. Selective complexing and ion exchange for purification on fluoride glass component // *Mater. Sci. Forum. Proc. of the III*

- International Symposium on Halid Glasses: Trans. Techn. Publications LTD, 1985. V. 5-6. P. 9-26.
70. Mitachi S., Terunuma Y., Ohishi Y., Takahashi S. Reduction of impurities in fluoride glass fibers // J. Lightwave Technol. 1984. V. 2. No 5. P. 587-592.
 71. Suscavage M.J., Hutta J.J., Drexhage M.G. et. al. Dry box melting of heavy metal fluoride glasses: apparatus, techniques and problems // Proc. III Intern. Symp. on Halide Glasses. Rennes, France: Universite de Rennes, 1985. P. 27-33.
 72. Федоров В.Д., Козлов А.А. Разработка технологии получения фторидных стекол и фторидных волокон // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1991. Вып. V. С. 81-85.
 73. Sanghera J.S., Hart P., Sachon M.G., Ewing K.J., Aggarawal I. Новые реакции фторирования бифторидом аммония // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1991. Вып. V. С. 35-41.
 74. Ониши М., Кожо Т., Амемя К. Термический и масс-спектрометрический анализ процесса фторирования бифторидом аммония // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1993. Вып. 11. С. 23-33.
 75. Maze G., Cardin V., Poulain M. Reduction of OH-Absorption in Fluoride Glasses // Journal of Lightwave Technology. 1984. V. 1-2. No 5. P. 596-599.
 76. Dmitruk L., Vinogradova N., Fedorov V., Efimov Y. et.al. A new casting techniq for the fluoride glass // Mater. Sci. Forum. XIth international Symposium on Non-oxid & New Optical Glasses. Sheffield, September 6-10, 1998. P. 373.
 77. Dejneka M., Pierce D., Riman R.E., Snitzer E. The promise and pitfalls of sol-gel fluoride glass // Mater. Sci. Forum. Xth international Symposium on Non-oxid Glasses. Corning, NY USA, June 1992, 1996. P. 77.
 78. Prado O. da S., Fornazari R. et al. Fluorozirconate glass matrix obtained by sol-gel process // Mater. Sci. Forum. XIth international Symposium on Non-oxid & New Optical Glasses. Sheffield, September 6-10, 1998. P. 241.
 79. Loehr S.R., Bruce A.J., Mossadegh R. et. al. IR Spectroscopy Studies of Attack of Liquid Water on ZrF₄-Based Glasses // Mater. Science Forum. 1985. V. 5-6. P. 311-322.

80. Frischat G.H., Overbeck L. Chemical durability of fluorozirconate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67. No 11. P. 239-283.
81. Дарда Л.В., Кондрашева Л.Н., Микулина О.Г. Высокочистые фториды – сырье для оптических волноводов // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1991. Вып. V. С. 8-20.
82. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Фториндатные стекла // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 767-779.
83. Себеста Д., Вильямс Дж., Мооре М. Поглощение ОН-группы в окне прозрачности световодов ZBLAN // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1993. Вып. XI. С. 163-169.
84. Bruce J.A. Thermal Analysis of Fluoride Glasses // Mater. Sci. Forum. Proc. of the III International Simposium on Halid Glasses: Trans. Techn. Publications LTD, 1985. V. 5-6. P. 193-203.
85. Ohishi Y., Mitachi S., Kanamori T., Manabe T. Optical absorption of 3d transition metal and rareearth elements in zirconium fluoride glasses // Phys. Chem. Glasses. 1983. V. 24. No 5. P. 135-140.
86. Harbison B.B., Busse L.E., Sanghera J.S., Aggarval I.D. Влияние обработки кислородом на светорассеяние и устойчивость фторидного стекла // Фторидное волокно. Москва: ВНИИХТ, 1991. Вып. IV. С. 298-304.
87. Lu G., Fisher C. F., Burk M. J., Tran D. C. Characterization of crystallites in a fluorozirconate glass // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1984. V. 63. No 11. P. 1416-1418.
88. Rault G., Adam J.L., Smektala F., and Lucas J. Fluoride Glass Composition for Waveguide Applications // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. P. 165-173.
89. Adam J-L. Fluoride Glass Research in France: Fundamentals and Applications // J. Fluorine Chem. 2001. V. 107. P. 265-270.
90. Lucas J., Smektala F., Adam JL. Fluorine in Optics // J. Fluorine Chem. 2002. V. 114. P. 113-118.
91. Hobson P.R., Imrie D.C., Price T., Bell K.W., Brown R.M., Cockerill D.J.A., Flower P.S., Grayer G.H., Lintern A.L., Sproston M., McKinlay K.J., Parker

- J.M., Lecoq P. Dense, fast, radiationtolerant fluorohafnate glass scintillators for electromagnetic calorimeters in high energy physics // Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. Delft, The Netherlands, August 28 September 1, 1996. P. 317-324.
92. Devitsin E.G., Dmitruk L.N., Kozlov V.A., Komar A.A., Kotov M.I., Popov L.S., Potashov S.Yu. Heavy scintillating fluoride glasses as promising materials for electromagnetic calorimetry in high energy physics // Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications. Proceedings of the "CRYSTAL 2000" International Workshop. Chamonix, France, September 22-26, 1992. P. 401-406.
93. Dmitruk L., Vinogradova N., Kozlov V., Machov V., Devitsin E., Fyodorov V. Scintillating HfF₄-Based Glasses Doped Cerium Chloride and Cerium Oxide Compounds // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 213-214. P. 311-314.
94. Hobson P.R., Imrie D.C., Price T. et al. The development of dense scintillating hafnium fluoride glasses for the construction of homogeneous calorimeters in particle physics // J. Non-Cryst Solids. 1997. V. 213-214. P. 147-151.
95. Devitsin E.G., Kirikova N.N., Kozlov V.A. et al. Time-Resolved Studies of Emission Properties of Cerium Doped Fluoro-Hafnate Glasses under VUV Synchrotron Radiation Excitation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1998. V. 405. P. 418-422.
96. Brekhovskikh M.N., Sukhoverkhov V.F., Fedorov V.A. et al. Influence of Fluoroxidizers on Scintillation Properties of Fluorohafnate Glass Doped with Ce³⁺ // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277. P. 68-71.
97. Brown R.M., Flower P.S., Fu J., Parker J.M. Initial Studies into the Viability of Using Co-Dopants in Inorganic Glass Scintillators to Develop a Scintillating Glass for Applications in Particle Physics Experiments // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2002. V. 486. P. 303-308.
98. Nagamatsu K., Nagaoka S., Higashihata M. et al. Influence of Yb³⁺ and Ce³⁺ Codoping on Fluorescence Characteristics of Er³⁺-Doped Fluoride Glass Under 980 nm Excitation // Opt. Mater. 2004. V. 27. P. 337-342.
99. Mortier M., Goldner P., Féron P., Stephan G. M., Xu H., Cai Z. New fluoride

- glasses for laser applications // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 326-327. P. 505-509.
100. Kozak M.M., Goebel D., Caspary R., Kowalsky W. Spectroscopic properties of thulium-doped zirconium fluoride and indium fluoride glasses // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. P. 2009-2021.
 101. Dos Santos E.A., Courrol L.C., Kassab L.R.P. et al. Evaluation of laser level populations of erbium-doped glasses // *Journal of Luminescence*. 2007. V. 124. P. 200-206.
 102. Bogdanov V.K., Booth D.J., Gibbs W.E.K. The role of a threeion energy transfer process in the violet fluorescence in highly doped Er^{3+} :ZB(L)AN glasses // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 333. P. 56-60.
 103. Zhu J., He Y., Li Z., Qiu L., Shen W. Upconversion properties of the Er^{3+} doped $20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}20\text{CdF}_2\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}10\text{SnF}_2$ glasses // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. P. 1619-1622.
 104. Schweizer S., Henke B., Miclea P.T., Ahrens B., Johnson J.A. Multifunctionality of fluorescent nanocrystals in glass ceramics // *Radiation Measurements*. 2010. V. 45. P. 485-489.
 105. Ahrens B., Löper P., Goldschmidt J. C., Glunz S., Henke B., Miclea P.T., and Schweizer S. Neodymium-doped fluorochlorozirconate glasses as an upconversion model system for high efficiency solar cells // *Phys. stat. sol. (a)*. 2008. V. 205. No. 12. P. 2822-2830.
 106. MendezRamos J., Acosta-Mora P., Ruiz-Morales J.C., Hernandez T., Borges M.E., Esparza P. Heavy rare-earth-doped glasses for UV-blue up-conversion and white light generation // *J. Luminescence*. 2013. V. 143. P. 479-483.
 107. Alombert-Goget G., Ristic D., Chiasera A. et.al. Rare-earth doped materials enhance silicon solar cell efficiency // *Proc. SPIE. Newsroom*, 2011. P.1-2.
 108. Huang X., Han S., Huang W., Liu X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters // *Chem Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 173-201.
 109. Dmitruk L.N., Kotov M.I., Vinogradova N.N. Specific Features of Fluoride Glass

- Crystallization under the Conditions of Temperature Gradient // Glass Physics and Chemistry. 1993. V. 19. No 1. P. 28-32.
110. Zajc B., Zupan M. Fluorination with Xenon Difluoride. The Effect of Catalyst on Fluorination of 1,3-Diketones and Enol Acetates // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 573-575.
 111. Firnau G., Chirakal R., Sood S., Garnett S. Aromatic fluorination with xenon difluoride: L-3,4-dihydroxy-6-fluoro-phenylalanine // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1449-1450.
 112. Brechovskich M.N., Popov A.I., Fedorov V.A., Kiselev Yu.M. The reaction of fluoroxidizers with rare earth elements, zirconium and hafnium oxides // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1417-1421.
 113. Ding MA Fu, Lau J. and Mackenzie J.D. Halide glasses based on chlorides, bromides and iodides // Journal of Non-Cryst. Solids. 1986. V. 80. P. 538-542.
 114. Zhengwu J. Preparation and crystallization kinetics of $\text{PbI}_2\text{-PbBr}_2\text{-AgI}$ ternary glasses // Journal of materials science letters. 1998. V. 17. P. 1831-1834.
 115. CRC Handbook of Chemistry and Physics; EditorinChief D. R. Lide. 82 Edition, 2001.
 116. Sun K.H. Glass-forming substances // Glass Ind. 1946. V. 27. P. 552-580.
 117. Maier C.G. US Bureau of Mines, Tech. Paper 360, 1925.
 118. Baldwin C.M., Almeida R.M., Mackenzie J.D. Halide Glasses // Journal of Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. P. 309-344.
 119. Poulain M. Halide Glasses // Journal of Non-Cryst. Solids. 1983. V. 56. P. 1-14.
 120. Yamane M., Inoue S., Nakamura A. Glass-forming tendency of Pb-containing multicomponent chloride and bromide melts // Journal de Physique. 1982. V. 43. P. 239-242.
 121. Nishii, J., Kaite, Yo., Yamagishi, T. New Halide Glass of the AgX-CsX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) System // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 74. P. 411-415.
 122. Pettigrosso R.S., Bazan J.C., De Rapp M.E.F. X-ray study of the AgI-CsI system and of the intermediate compound CsAg_2I_3 // Materials Letters. 1996. V. 29. P. 81-85.

123. Zhang K., Zhang Ch. Studies of new mixed halide glasses // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 1989. V. 112. P. 173-176.
124. Kadono K., Mitani K., Kinugawa K., Tanaka H. Novel halide glasses based on systems of LiX (X= Cl, Br, I) // *Journal of Non-Cryst. Solids*. 1990. V. 122. P. 214-215.
125. Karlsson G., Laurell F., Tellefsen J., Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S. Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping // *Appl. Phys. B*. 2002. V. 75. P. 41-46.
126. Справочник по лазерам, пер. с англ., под ред. А.М. Прохорова, Т. 1-2, М., 1978.
127. Аникиев Ю.Г., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б. Лазеры на неорганических жидкостях. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. С. 248., ил.
128. Бондарев А.С., Бученков В.А., Волынкин В. М., Мак А.А., Погодаев А.К., Пржеvusкий А.К., Сидоренко Ю.К., Сомс Л.Н., Степанов А.И. Новая малотоксичная неорганическая жидкая среда, активированная Nd^{3+} , для лазеров // *Квантовая электроника*. 1976. V. 3. № 2. С. 381-385.
129. Riseberg L.A., Moos H.W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited States of rare-earth ions in crystals // *Phys. Rev.* 1968. V. 174. P. 429-438.
130. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология – М.: МИСИС, 1996. Т. 1.
131. Hargittai M., Reffy B., Kolonits M. An Intricate Molecule: Aluminum Triiodide. Molecular Structure of AlI_3 and Al_2I_6 from Electron Diffraction and Computation // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 3770-3777.
132. Галаган Б.И., Данилейко Ю.К., Денкер Б.И., Осико В.В., Сверчков С.Е. Характер температурной зависимости КПД генерации эрбиевых лазерных стекол и механизм влияния сенсibilizаторов на него // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. № 4. С. 324-326.
133. Ролстен Р.Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. М: Металлургия, 1968.

134. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Гусельников А.В., Чазов А.И. Инфракрасные световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра // Вестн. УГТУ-УПИ. 2005. Т.57. № 5. С. 219-221.
135. Жукова Л.В., Примеров Н.В., Корсаков А.С., Чазов А.И. Кристаллы для ИК-техники $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ и световоды на их основе // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1516-1521.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Сводная таблица материалов, полученных в ходе работы над диссертацией, и некоторые их свойства

	T _г , °C	T _{кр} , °C	T _{пл} , °C	Плотность, г/см ³	Диапазон пропускания, мкм	Концентрация RE-активатора, ат. %	Полоса люминесценции RE (переход), мкм	τ, мс (при концентрации RE, ат. %)	Поведение на воздухе
PbCl ₂			495	5,85	0,2-25	0,2-1 Ce, Pr, Nd	5,1 (⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2})	7 (0,5 Nd)	практич. не гигр.
						0,2-0,6 Dy, Tb, Er	4,7 (⁷ F ₅ → ⁷ F ₆)	4,7 (0,5 Tb)	
							1,3 (⁶ F _{5/2} → ⁶ H _{13/2}) 1,55 (⁶ F _{5/2} → ⁶ H _{11/2}) 1,7 (⁶ F _{5/2} → ⁶ H _{9/2}) 4,3 (⁶ H _{11/2} → ⁶ H _{13/2})	4 (0,5 Dy)	
K ₂ LaCl ₅			640	2,89		0,5-5 Ce, Pr, Nd	5,1 (⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2})	2 (1 Nd)	быстрая гидратация
						0,5-2 Tb		1,5 (5 Nd)	
						0,5-1 Ho, Er, Dy			
K ₂ BaCl ₄			672						практич. не гигр.
K ₂ SrCl ₄			597						гидратация
56,5HfF ₄ ·20BaF ₂ ·3LaF ₃ ·2,5AlF ₃ ·1InF ₃ ·17NaF	261	336	439	5,85	0,29-7,5	0,1-3 Er, Nd, Ho, Dy, Tm	2,75 (⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2})	4,7 (1Er)	не гигр.
58HfF ₄ ·20BaCl ₂ ·3LaF ₃ ·2InF ₃ ·17NaF	190	206*, 297	439	5,9	0,3-8,3	0,1-8 Er, Nd, Ho, Dy, Tm	2,75 (⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2})	6,2 (1Er)	"- "
							3,65 (³ H ₅ → ³ F ₄)	(0,2 Tm)	
61HfF ₄ ·11BaF ₂ ·11BaCl ₂ ·4LaF ₃ ·3InF ₃ ·10NaBr	248	277*, 342	432		0,3-7,9	1 Er 0,5-1Tm			"- "
6.3.1.1.1.1 59AgI·39CsI·2PbI ₂	41	69	202	~5		0,5-2,5 Er			"- "
6.3.1.1.1.2 59AgI·39CsBr·2PbI ₂	30	72	128, 170-190			0,5-2,5 Er			слабо гигр.
52AgI·7AgCl·39CsBr·2PbCl ₂	26	82	162			0,5-2,5 Er	1,5 (⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	10 (0,5 Er)	"- "
70AlI ₃ ·30KI (p-в)		105	138			1ErI ₃			сорбция паров воды
70AlI ₃ ·30KBr (p-в)		69	100			1ErI ₃	1,5 (⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	1, 2,5, 10 (1 Er)	сорбция паров воды