

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Ваймугин Леонид Александрович

**Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и
хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+} ,
 Ce^{3+} ; оптические и люминесцентные свойства**

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Бреховских М.Н.

Москва 2026

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Фторидные стекла в разнообразии стеклообразных материалов.....	14
1.2. Синтез фторидных стекол.....	16
1.2.1. Синтез тетрафторида церия.....	21
1.3. Структура фторидных стекол.....	22
1.4. Термические свойства и кристаллизация фторидных стекол.....	26
1.5. Оптические свойства фторидных стекол.....	30
1.6. Люминесцентные свойства фторидных стекол.....	34
1.7. Модификация состава фторидных стекол.....	40
1.8. Применение фторидных стекол.....	43
1.8.1. Применение стекол, активированных ионами Er^{3+}	44
1.8.2. Применение стекол, активированных ионами Ce^{3+}	45
1.9. Заключение по главе 1.....	47
Глава 2. Экспериментальная часть.....	50
2.1. Методики экспериментальных исследований.....	50
2.1.1. Методики синтеза.....	50
2.1.1.1. Исходные вещества.....	50
2.1.1.2. Синтез фторидных стекол.....	50
2.1.1.3. Обработка фторирующим агентом XeF_2	52
2.1.1.4. Кристаллизация стекол.....	52
2.1.2. Характеризация и исследование полученных образцов.....	53
2.1.2.1. Оптическая спектроскопия.....	53
2.1.2.2. Термический анализ.....	53
2.1.2.3. РФА.....	54
2.1.2.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	54
2.1.2.5. Спектроскопия ЯМР ^{35}Cl	54
2.1.2.6. Спектроскопия ЯМР ^{19}F	55
2.1.2.7. Люминесцентная спектроскопия.....	55

2.2. Методики теоретических исследований.....	56
2.2.1. Контент-анализ.....	56
Глава 3. Обсуждение результатов.....	58
3.1. Контент-анализ данных о термических и люминесцентных свойствах фторидных стекол.....	58
3.1.1. Контент-анализ термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол.....	58
3.1.2. Контент-анализ параметров Джадда-Офельта ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол.....	68
3.2. Синтез и оптические свойства фторидных стекол.....	77
3.2.1. Заключение по разделу 3.2.....	81
3.3. Исследование стекол, активированных Er^{3+}	82
3.3.1. Исследование влияния обработки шихты дифторидом ксенона на люминесцентные свойства фторцирконатных стекол, активированных Er^{3+} , в ближнем ИК-диапазоне.....	82
3.3.2. Исследование люминесцентных свойств фторгафнатных стекол, активированных Er^{3+} , в среднем ИК-диапазоне.....	85
3.3.3. Исследование кристаллизации фторхлорцирконатных стекол, активированных Er^{3+}	88
3.3.4. Заключение по разделу 3.3.....	94
3.4. Исследование стекол, активированных Ce^{3+}	95
3.4.1. Исследование люминесцентных свойств стекол, активированных CeF_3	95
3.4.2. Синтез безводного CeF_4 и изучение его гидратации на воздухе.....	102
3.4.3. Исследование оптических и люминесцентных свойств стекол, активированных Ce^{3+} , при использовании CeF_4	109
3.4.4. Заключение по разделу 3.4.....	114
Выводы.....	117
Список литературы.....	119
Приложение.....	135

Введение

Актуальность работы. Ко фторидным стеклам относится широкий класс бескислородных неорганических стеклообразных материалов. В отличие от оксидных стекол они характеризуются наибольшей степенью ионности химической связи, низкой энергией фононов ($\leq 550 \text{ см}^{-1}$) и высокой изоморфной емкостью по отношению к ионам-активаторам, что делает их перспективными матрицами для легирования 4f-ионами. Наиболее активно изучаются фторцирконатные стекла в системе $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN). Данное семейство стекол известно широким диапазоном пропускания в спектральном диапазоне 0.3 – 7 мкм и излучательными переходами ионов-активаторов в ближнем УФ-, видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах, что делает их перспективными для применения в оптических устройствах.

Примесный состав фторидных стекол влияет на оптические и люминесцентные свойства. К нежелательным примесям относятся кислородсодержащие примеси из исходных фторидов, а именно, OH^- группы, поскольку они формируют полосы поглощения в ИК-области и повышают энергию фононов матрицы, вследствие чего ухудшают оптические и люминесцентные характеристики стекол. Поэтому для улучшения оптических и люминесцентных свойств фторидных стекол необходимо дофторирование шихты для их синтеза с целью удаления этих примесей.

Приемом управления свойствами фторцирконатных стекол является модификация состава, которая заключается во введении в состав стекла других катионов или анионов, растворимых в расплаве, например, путем полного замещения $\text{ZrF}_4 \rightarrow \text{HfF}_4$ до фторгафнатных стекол и частичного замещения $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$ до фторхлорцирконатных стекол. В качестве оптического материала также применяется стеклокерамика, в которой сегрегация ионов РЗЭ в кристаллические области приводит к люминесцентным свойствам, сходным с монокристаллами и керамикой. В связи с этим изучение процессов кристаллизации модифицированных

тяжелыми галогенами (Cl^- и Br^-) фторцирконатных стекол позволит получать новые стеклокристаллические материалы, характеризующиеся интенсивной люминесценцией в среднем ИК-диапазоне.

Привлекательные физико-химические свойства фторидных стекол делают их интересными для применения в разнообразных функциональных устройствах современной оптики. Фторидные стекла, легированные Er^{3+} , широко исследуются с целью создания компактных лазеров, работающих в ближнем и среднем ИК-диапазонах на электронных переходах $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1.5 мкм) и $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (2.8 мкм). Подобные лазеры применимы для оптической связи, медицинских и других применений, например, лазерных дальномеров. Фторгафнатные стекла, активированные Ce^{3+} , характеризуются быстрой люминесценцией ионов церия (времена высвечивания порядка 10 нс), что дает возможность использования таких стекол в сцинтилляционных датчиках для позитронно-эмиссионных томографов в медицинской визуализации, досмотра багажа в аэропортах и геологической разведки природных ресурсов, в суперколлайдерах, в системах ядерного мониторинга.

Таким образом, актуальность исследования обусловлена неполнотой сведений о влиянии модификации состава и использовании фторирующих агентов на оптические и люминесцентные свойства фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+} и Ce^{3+} .

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны фторцирконатные стекла и модифицированные ионами Hf^{4+} и Cl^- фторцирконатные стекла, в том числе активированные ионами Er^{3+} и Ce^{3+} . Такой выбор объектов обусловлен перспективами практического применения данных материалов в оптике (волоконные световоды, твердотельные ИК-лазеры и сцинтилляторы).

Цель работы состоит в синтезе модифицированных фторидом гафния или хлоридом бария и активированных ионами эрбия или церия фторцирконатных стекол; определении влияния модификации состава и

использования фторирующих агентов на оптические и люминесцентные свойства.

Достижение поставленной цели было связано с решением следующих **задач**:

- 1) Разработка методики высокотемпературного синтеза фторцирконатных и модифицированных HfF_4 или BaCl_2 стекол и изучение оптических свойств стекол в системах $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN) и $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (HBLAN) в диапазоне от ближнего УФ- до среднего ИК-диапазона (200 нм - 10 мкм)
- 2) Синтез фторцирконатных и фторгафнатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , и изучение их оптических и люминесцентных свойств; исследование влияния дополнительного фторирования фторирующим агентом XeF_2 на люминесцентные свойства в ближнем ИК-диапазоне активированных ионами эрбия фторцирконатных стекол.
- 3) Изучение процесса кристаллизации активированных эрбием фторхлорцирконатных стекол методом ЯМР на ядрах ^{35}Cl в совокупности с ДТА и РФА
- 4) Синтез и исследование оптических и люминесцентных свойств фторцирконатных и фторгафнатных стекол, активированных ионами Ce^{3+} ,
- 5) Разработка методики синтеза безводного CeF_4 по реакции CeF_3 с дифторидом ксенона и исследование его влияния на оптические и люминесцентные свойства фторцирконатных и фторгафнатных стекол.

Научная новизна работы.

- 1) Разработана методика синтеза фторидных стекол в системе ZBLAN, активированных ионами Er^{3+} или Ce^{3+} , с использованием фторирующих агентов (XeF_2 , CeF_4).
- 2) Разработана методика синтеза безводного тетрафторида церия, который использован одновременно для легирования стекол ионами Ce^{3+} и удаления из них примесей, обусловленных OH^- группой. Данная методика

оригинальна и защищена патентом на изобретение RU 2 824 509 C1 от 27.12.2023.

3) Установлено температурное тушение люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN при 77 - 300 К. Впервые объяснено различие в механизмах тушения люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN в исследованном температурном интервале, обусловленное разницей в ширине запрещенных зон этих стекол.

4) Впервые показано, что ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{35}Cl в совокупности с ДТА и РФА может быть применена в исследовании кристаллизации фторхлорцирконатных стекол.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором данных, полученных путем применения комплекса экспериментальных физико-химических и теоретических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Практическая значимость работы:

1) Предложенная методика синтеза фторцирконатных и модифицированных HfF_4 и BaCl_2 фторцирконатных стекол с использованием фторирующих агентов (XeF_2 , CeF_4) позволяет синтезировать стекла в системе ZBLAN, активированные ионами Er^{3+} или Ce^{3+} , с пониженным уровнем содержания кислородсодержащих примесей и соответственно с улучшенными люминесцентными свойствами.

2) Результаты комплексного исследования процесса кристаллизации активированных Er^{3+} фторхлорцирконатных стекол могут быть использованы при разработке условий получения фторидхлоридной стеклокерамики, активированной Er^{3+} , с заданными люминесцентными свойствами для твердотельных лазеров ИК-диапазона.

3) Разработана методика синтеза безводного CeF_4 , использование которого увеличивает радиационную стойкость сцинтилляторов на основе церий-содержащих фторгафнатных стекол

Методология и методы исследования. Фторцирконатные и модифицированные фторцирконатные стекла получали высокотемпературным синтезом в атмосфере аргона. Оптическое пропускание стекол определяли методом оптической спектроскопии и ИК-спектроскопии. Кристаллизацию активированных Er^{3+} фторхлорцирконатных стекол изучали с привлечением методов ДТА, РФА, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{35}Cl . Люминесцентные свойства активированных стекол изучали при помощи люминесцентной спектроскопии. Безводный тетрафторид церия получали по разработанной в рамках диссертационной работы методике. Идентификацию тетрафторида церия проводили методами РФА и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , а его гидратацию изучали с помощью ИК-спектроскопии и ТГА.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методика синтеза фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стекол в инертной атмосфере аргона, активированных Er^{3+} или Ce^{3+} , с использованием фторирующих агентов (XeF_2 , CeF_4).
- 2) Способ синтеза безводного CeF_4 и результаты его влияния на оптическое пропускание и радиационную стойкость фторидных стекол.
- 3) Результаты исследования люминесценции ионов Ce^{3+} в матрице фторцирконатных и фторгафнатных стекол при рентгеновском и УФ-возбуждении.
- 4) Результаты исследования люминесценции фторгафнатных стекол, активированных Er^{3+} , в среднем ИК-диапазоне.
- 5) Результаты исследований кристаллизации активированных Er^{3+} образцов фторхлорцирконатного стекла с привлечением методов ДТА, РФА и ЯМР спектроскопии на ядрах ^{35}Cl .

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы по получению образцов и теоретических расчетов методом контент-анализа, а также участия в постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных. Разработка общих стратегий синтеза стекол и методики синтеза безводного CeF_4 выполнена совместно с д.х.н. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Моисеевой Л.В. (ИОФ РАН). Спектроскопические исследования были выполнены совместно с к.ф.-м.н. Батыговым С.Х. (ИОФ РАН), д.ф.-м.н. Маховым В.Н. (ФИАН) и к.х.н. Деминой Л.И. (ИФХЭ РАН). Рентгенофазовый анализ образцов были выполнены совместно с к.х.н. Никоновым К.С. (ИОНХ РАН). Исследование CeF_4 проводилось совместно с д.х.н. Ильиным Е.Г. (ИОНХ РАН), к.х.н. Приваловым В.И. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Симоненко Н.П. (ИОНХ РАН). Исследования методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{35}Cl были выполнены совместно с Кравченко Э.А. (ИОНХ РАН), Гиппиусом А.А. (МГУ), Ткачевым А.В. (МГУ). Теоретические исследования методом контент-анализа были выполнены совместно с к.х.н. Никоновым К.С. (ИОНХ РАН). Теоретические исследования методом анализа Джадда-Офельта были выполнены совместно с HDR Loiko P.A. (CIMAP).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 1) 63 Конференция МФТИ, МФТИ, Долгопрудный, 2020; 2) Молодежный форум “Ломоносов”, МГУ, Москва, 2021; 3) XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026; 4) XVIII Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 2025; 5) XV симпозиум "Термодинамика и материаловедение", ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2023; 6) Конференция “Фторидные материалы и технологии”, ИОНХ РАН, Москва,

2024; 7) I Конференция “LUMOS”, МГУ, Москва, 2024; 8) EOS Annual Meeting, Delft University of Technology, Delft, 2025.

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 7 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и 13 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 135 страниц, в том числе 61 рисунок и 16 таблиц, и включает в себя введение, 3 главы, выводы, список литературных источников (159 наименований) и 1 приложение.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях.

Список публикаций, в которых отражены основные научные результаты диссертационной работы:

Статьи:

1) Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Demina L.I., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.** Influence of xenon difluoride on the optical properties of fluorozirconate and fluorohafnate glasses // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. p. 525-527. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.027

2) **Ваймугин Л.А.**, Никонов К.С., Моисеева Л.В., Бреховских М.Н. Контент-анализ данных о термических свойствах фторидных и модифицированных фторидных стекол // Неорган. материалы. 2023. V. 59. № 9. с. 1043-1052. DOI: 10.31857/S0002337X23090154

- 3) Brekhovskikh M., **Vaimugin L.**, Moiseeva L., Demina L., Nikonov K., Shukshin V. Synthesis of Anhydrous Cerium Tetrafluoride // J. Fluorine Chem. 2024. V. 275. 110275. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110275
- 4) Gippius A.A., Tkachev A.V., Kravchenko E.A., **Vaimugin L.A.**, Moiseeva L.V., Brekhovskikh M.N. Crystallization behavior of fluorozirconate glasses as monitored by ^{35}Cl NMR // Mendeleev Communications. 2024. V. 34. p. 902-904. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.10.042
- 5) Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.**, Kirikova N.Y., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Modified fluorozirconate glasses doped with 4f- and 3d-cations // Opt. Mater. 2025. V. 158. 116456. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116456
- 6) **Ваймугин Л.А.**, Никонов К.С., Моисеева Л.В., Лойко П.А., Винокурова В.В., Бреховских М.Н. Контент-анализ данных о параметрах Джадда-Офельта для ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол // Неорган. материалы. 2026. Т. 62. №1. С. 92-109. DOI: 10.7868/S3034558826010073
- 7) Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.**, Brekhovskikh M.N. Luminescence investigations of Ce^{3+} -doped fluorozirconate and fluorohafnate glass phosphors // Opt. Mater.: X. 2026. V. 29. 100426. DOI: 10.1016/j.omx.2025.100426

Патент:

1) Патент на изобретение №2824509. Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.**, и др. Способ получения безводного тетрафторида церия. Приоритет изобретения: 27.12.2023. Дата государственной регистрации: 08.08.2024. Бюллетень изобретений №22.

Тезисы докладов:

1) **Ваймугин Л.А.** Исследование термических и спектроскопических свойств фторидных стекол, активированных катионами Er^{3+} // Тезисы докладов 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 23-29 ноября 2020. Москва. с. 302-303.

- 2) **Ваймугин Л.А.**, Бреховских М.Н. Фторцирконатные стекла, легированные ионами эрбия // Тезисы докладов XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 6-9 апреля 2021. Москва. с. 235.
- 3) **Ваймугин Л.А.** Синтез и свойства фторидных стекол, допированных катионами эрбия // Тезисы международного молодежного форума “Ломоносов-2021”. 12-23 апреля 2021. Москва. с. 369.
- 4) **Ваймугин Л.А.** Фторцирконатные стекла, легированные ионами эрбия и гольмия: термические и спектроскопические свойства // Тезисы докладов XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 5-8 апреля 2022. Москва. с. 192.
- 5) **Ваймугин Л.А.**, Бреховских М.Н и др. Синтез и люминесцентные свойства фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами Ce^{3+} // Тезисы докладов XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 3-7 апреля 2023. Москва. с. 12.
- 6) Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Влияние фторокислителя XeF_2 на оптическое пропускание фторидных стекол // Тезисы докладов XV симпозиума с международным участием "Термодинамика и материаловедение". 3–7 июля 2023. Новосибирск. с. 254. DOI: 10.26902/THERM_2023_244
- 7) Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Синтез безводного тетрафторида церия // Тезисы докладов конференции “Фторидные материалы и технологии”. 15-19 апреля 2024. Москва. с. 162-163.
- 8) Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Синтез и люминесцентные свойства эрбий-содержащих фторидных стекол в системе ZBLAN // Тезисы докладов конференции “LUMOS-2024”. 23-26 апреля 2024. Москва. с. 258.
- 9) Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Винокурова В.В., **Ваймугин Л.А.** Люминесценция фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами церия // Тезисы докладов конференции “LUMOS-2024”. 23-26 апреля 2024. Москва. с. 259.

- 10) Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** Синтез безводного CeF_4 для получения фторидных стекол // Тезисы докладов XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля 2024. Москва. с. 9.
- 11) **Ваймугин Л.А.**, Винокурова В.В. и др. Люминесценция фторидных стекол, активированных ионами Ce^{3+} // Тезисы докладов XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 8-11 апреля 2025. Москва. с. 13.
- 12) Гиппиус А.А., Ткачев А.В., **Ваймугин Л.А.**, Моисеева Л.В., Бреховских М.Н. Исследование кристаллизации фторхлорцирконатных стекол методом ^{35}Cl ЯМР // Тезисы докладов XVIII Всероссийской конференции “Высокочистые вещества. Получение, анализ”. 8-10 сентября 2025. Нижний Новгород. с. 155-156.
- 13) Normani S., Loiko P., Moiseeva L., Vinokurova V., **Vaimugin L.**, Dunina E., Kornienko A., Braud A., Brekhovskikh M. Optical spectroscopy of erbium-doped fluorohafnate glasses for 2.8 μm lasers // EOS Annual Meeting. August 24-28. 2025. Delft. 08015. DOI: 10.1051/epjconf/202533508015
- 14) Ваймугин Л.А., Винокурова В.В., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Синтез и свойства активированных Er^{3+} и Ce^{3+} фторидных стекол, полученных с использованием фторирующих агентов XeF_2 и CeF_4 // Тезисы докладов XVI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 6-10 апреля 2026. Москва. с. 23.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Фторидные стекла в разнообразии стеклообразных материалов

Фторидные стекла имеют определенное положение среди семейств стекол. С одной стороны, фторидные стекла являются частным случаем неорганических стекол. С другой стороны, данный класс систем относят к бескислородным стеклам. При более детальном рассмотрении они являются одной из четырех разновидностей галогенидных стекол. Также фторидные стекла рассматривают как ионные стекла [1], вследствие чего они обладают низкой электронной проводимостью и высокой ионной проводимостью (анионной по F^- и катионной по ионам щелочных металлов). Эти особенности во многом связаны с преимущественно ионным характером химических связей [2]. По сравнению с другими классами неорганических соединений, во фторидах реализуются связи с наибольшей ионностью, о чем свидетельствуют данные таблицы 1.

Таблица 1. Характеристики связи в некоторых оксидах, сульфидах и фторидах, используемых при получении неорганических стекол соответствующих классов (по справочным данным [3])

Компонент	Связь	χ_1	χ_2	$\Delta\chi$	$\chi_{\text{ср}}$	Стеклообразующая система
ZrO ₂	Zr-O	1.33	3.44	2.11	2.385	Na ₂ O–K ₂ O–CaO–BaO–ZrO ₂ –SiO ₂ [4]
K ₂ O	K-O	0.82	3.44	2.62	2.13	
ZrS ₂	Zr-S	1.33	2.58	1.25	1.955	ZrS ₂ -K ₂ S-GeS ₂ [5]
K ₂ S	K-S	0.82	2.58	1.76	1.7	
ZrF ₄	Zr-F	1.33	3.98	2.65	2.655	ZrF ₄ -BiF ₃ -KF [6]
KF	K-F	0.82	3.98	3.16	2.4	

Обозначения: χ_1 - электроотрицательность металла, χ_2 - электроотрицательность неметалла, $\Delta\chi$ - разность электроотрицательностей неметалла и металла, $\chi_{\text{ср}}$ - полусумма электроотрицательностей неметалла и металла.

Высокие значения полусуммы электроотрицательностей пары “металл - фтор” по сравнению с парами “металл - кислород” и “металл - сера” в координатах треугольника Ван-Аркеля-Кетелара соответствуют высокой

степени ионности связи. Таким образом, уникальность фторидных стекол заключается в предельно высоком ионном характере химической связи.

В состав многокомпонентных фторидных стекол могут входить фториды большинства элементов периодической таблицы - от лития до урана [7].

Фториды, из которых состоит стекло, подразделяют на три группы:

- Стеклообразователи - компоненты, образующие сетку в объеме стекла из фторидных полиэдров, сочлененных между собой.
- Стабилизаторы - компоненты, сочетающие свойства стеклообразователя и модификатора.
- Модификаторы - компоненты, искажающие каркас посредством разрывания связей между полиэдрами.

Стеклообразователи и стабилизаторы представлены фторидами p-, d- и f-элементов, а модификаторы - фторидами щелочных и щелочноземельных металлов. Благодаря отмеченному многообразию фторидов возможен синтез фторидных стекол в большом количестве стеклообразующих систем. Их можно классифицировать по числу компонентов, по стеклообразователю и т.д. В таблице 2 приведены примеры подобных систем с числом компонентов от 1 до 10 (в последнее время изучаются системы из преимущественно 5-10 компонентов [8]).

Таблица 2. Примеры фторидных стеклообразующих систем с разным количеством компонентов

n	Система	Сокращение	Ссылка
1	BeF ₂	-	[9]
2	ZnF ₂ -PbF ₂	-	[10]
3	BiF ₃ -PbF ₂ -ZrF ₄	-	[11]
4	ZrF ₄ -BaF ₂ -YF ₃ -AlF ₃	ZBYA	[12]
5	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF	ZBLAN	[13]
6	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF-CaF ₂	CZBLAN	[14]
7	InF ₃ -ZnF ₂ -SrF ₂ -BaF ₂ -NaF-CdF ₂ -GaF ₃	IZSB	[15]
8	PbF ₂ -GaF ₃ -ZnF ₂ -InF ₃ -BaF ₂ -YF ₃ -AlF ₃ -SrF ₂	PZG-PBI	[13]
9	AlF ₃ -BaF ₂ -YF ₃ -MgF ₂ -CaF ₂ -SrF ₂ -NaF-ZrF ₄ -NdF ₃	-	[16]
10	InF ₃ -ZnF ₂ -BaF ₂ -GaF ₃ -SrF ₂ -PbF ₂ -LiF-LaF ₃ -HoF ₃ -NdF ₃	-	[17]

Из табл. 2 следует, что среди однокомпонентных систем получен только стеклообразный фторид бериллия, поэтому подавляющее большинство фторидных стекол представлены многокомпонентными системами.

Фторидные стекла можно распределять по семействам, исходя из основного стеклообразователя. Среди них известны семейства фторбериллатных, фторалюминатных, фторгаллатных, фториндатных, фторцирконатных и фторгафнатных стекол.

Таким образом, фторидные стекла являются семейством стеклообразных материалов, для которого достигнуто сравнительно широкое разнообразие составов, описываемых различными классификациями.

1.2. Синтез фторидных стекол

Известно, что фторидные стекла можно получать тремя способами – высокотемпературным синтезом [18], осаждением из газовой фазы [19] и золь-гель синтезом [20]. Стоит отметить, что в литературе преимущественно приводятся методики высокотемпературного синтеза [21].

В общем виде методика синтеза заключается в следующем. В сухом боксе производится перетирание смеси порошков исходных фторидов. Полученная шихта загружается в тигель и нагревается по заранее заданному температурному профилю синтеза. После этого производится быстрое охлаждение расплава. У данной методики есть множество вариаций, заключающихся в усовершенствовании отдельных стадий синтеза.

Результаты серии синтезов фторидных стекол в рамках одной многокомпонентной системы систематизируются на диаграммах составов в виде областей стеклообразования (рис. 1). Существование области стеклообразования для многокомпонентной неорганической системы традиционно связано с наличием эвтектик, твердых растворов или образованием соединений. Для фторцирконатных стекол в системе ZBLAN область стеклообразования может быть связана с эвтектиками, поскольку эвтектики обнаружены в бинарных и тройных системах. В системах ZrF_4 -NaF [23] и ZrF_4 -BaF₂ [24] наблюдается глубокая эвтектика.

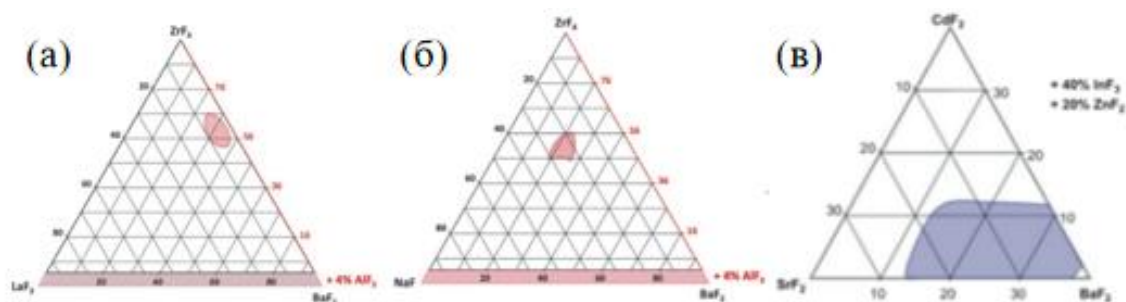


Рис. 1. Области стеклообразования многокомпонентных систем: (а) ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 при 4 мол. % AlF_3 , (б) ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 - NaF при 4 мол. % AlF_3 , (в) InF_3 - ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - CdF_2 при 40 мол. % InF_3 и 20 мол. % ZnF_2 [22].

В системе ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 наблюдается тройная эвтектика, соответствующая составу $60ZnF_4$ - $35BaF_2$ - $5AlF_3$ [25].

Так как фторидные расплавы являются высокорреакционными средами, фторидные стекла получают в тиглях из особо устойчивых материалов. В связи с этим в высокотемпературном синтезе фторидных стекол используются тигли из платины [26], золота [27], сплавов на их основе [8], стеклоуглерода [28] и графита [29].

В ходе высокотемпературного синтеза поддерживается инертная или реакционная атмосфера. Это связано с необходимостью минимизации содержания кислородсодержащих примесей, которые могут перейти в расплав и ухудшить оптические и люминесцентные характеристики стекол. Инертная атмосфера поддерживается с помощью аргона [30] и азота [31], а реакционная - с помощью таких фторсодержащих газов, как SF_6 [32], NF_3 [32], BF_3 [33], HF [33], CF_4 [33], продукты пиролиза фторопласта-4 [32], C_2F_4 [33]. На практике высокотемпературного синтеза наиболее часто используется инертная атмосфера. Как правило, в методиках синтеза чистота используемых газов не указывается, однако в случае использования инертных газов она имеет значительную роль в синтезе, поскольку в расплаве шихты могут накапливаться кислородсодержащие примеси, образующиеся под действием влаги из недостаточно просушенного газа.

Применение реакционной атмосферы более эффективно для уменьшения содержания кислородсодержащих примесей, чем инертной.

Температура выдержки расплава для получения фторидных стекол находится в интервале от 800°C до 1000°C. Выбор температуры синтеза фторидных стекол связан с необходимостью перевода всех компонентов шихты в расплав. Например, при получении стекол в системе ZBLAN расплав при 750-800°C формируется в результате растворения кристаллов фторидов бария ($T_{пл} = 1280$ °C), лантана ($T_{пл} = 1493$ °C), алюминия ($T_{пл} = 1291$ °C) и натрия ($T_{пл} = 988$ °C) в жидком тетрафториде циркония ($T_{пл} \approx 600$ °C) [34]. Таким образом, температуру синтеза фторидного стекла следует выбирать с учетом температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента.

При синтезе стекол значительную роль после выдержки расплава играет скорость его охлаждения, которая представляется на диаграммах “Время – Температура - Превращение” (рис. 2).

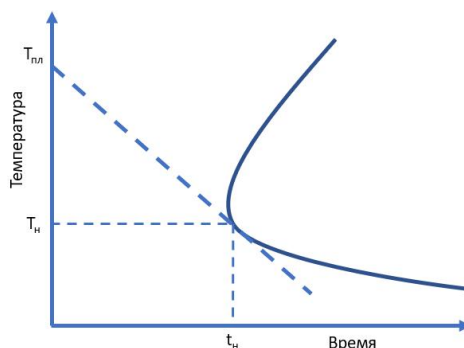


Рис. 2. Кривая “Время – Температура - Превращение” для стеклообразующего расплава (адаптировано из [35]).

При достаточно высоких скоростях охлаждения ($V = \Delta T/\Delta t > (T_{пл}-T_н)/t_н$) расплав превращается в стекло без кристаллических включений, а при низких ($V = \Delta T/\Delta t < (T_{пл}-T_н)/t_н$) – происходит кристаллизация расплава. Таким образом, при получении образцов фторидных стекол следует контролировать не только программу нагревания расплава, но и его охлаждения. В таблице 3 приведены составы фторидных стекол, для которых были определены критические скорости охлаждения (то есть минимально необходимая

скорость охлаждения, при которой не происходит существенная кристаллизация сплава).

Таблица 3. Значения критической скорости охлаждения R_c фторидных расплавов для некоторых многокомпонентных систем [36]

R_c , °C/мин	Многокомпонентная система
350	ZrF ₄ -BaF ₂ -GaF ₃
40-70	ZrF ₄ -BaF ₂ -GaF ₃ -AlF ₃
55	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃
60-180	HfF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃
3	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF
25	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -YF ₃ -AlF ₃ -LiF
200-700	YF ₃ -AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂
120	BaF ₂ -InF ₃ -ZrF ₄ -YbF ₃ -TeF ₄
20	BaF ₂ -InF ₃ -ZrF ₄ -YF ₃ -TeF ₄ -GaF ₃

Стоит отметить, что значение критической скорости охлаждения зависит от массы навески шихты, поэтому доступный в лабораторных условиях режим охлаждения расплава при высокотемпературном синтезе может не всегда соответствовать условиям синтеза конкретного образца стекла. Для решения этой проблемы варьируется предполагаемый состав стекла, а также масса смеси компонентов [37]. Для достижения необходимых скоростей охлаждения расплавов используются различные способы охлаждения, например, выливание в латунную форму [38], в медную форму [39], между двумя пластинами [40], в разогретую форму [41], в токе аргона [42].

Контроль однофазности получаемых стекол реализуется с помощью РФА (рис. 3) и методов электронной микроскопии (рис. 4). В первом случае проверяется отсутствие или наличие кристаллических включений, то есть признаков протекания перехода типа “беспорядок-порядок”. Во втором случае имеет место идентификация однородного стекла как без кристаллических включений, так и без включений другого стекла, то есть признаков расслоения на две застывшие жидкости (ликвации).

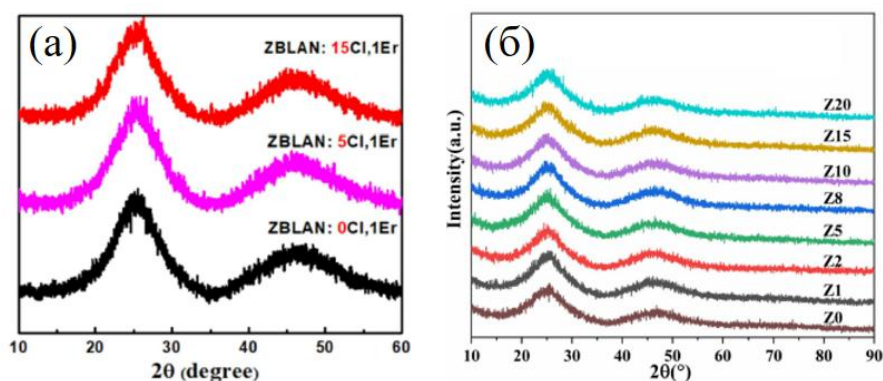


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы: (а) стекло $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}(20\text{-}x)\text{NaF-xNaCl+1ErF}_3$ ($x = 0, 5, 15$) [43]; (б) стекло $50(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6\text{-}21.5\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3\text{-}3.5(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6\text{-}(20\text{-}x)\text{NaF-xNaCl+5ErF}_3$ ($x = 0, 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20$) [44].

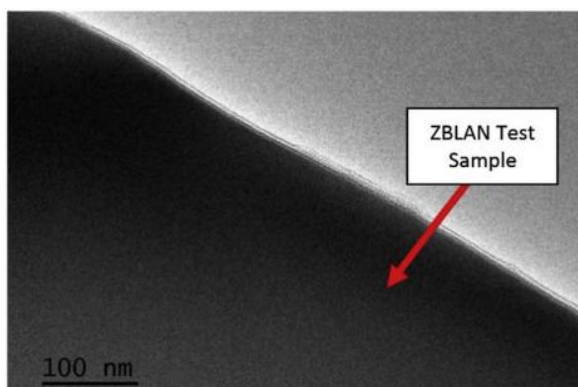


Рис. 4. Микрофотография СЭМ практически полностью стеклообразного образца стекла ZBLAN [45].

При получении фторидных стекол используют реактивы квалификации от “ос.ч.” [46], до “ч.” [47]. Следовательно, фторидные стекла в той или иной степени характеризуются уровнем содержания примесей, которые могут отрицательно повлиять на их функциональные свойства. Лимитирующими примесями во фторидных стеклах являются кислородсодержащие примеси, а именно, ОН-группы, поскольку они формируют полосы поглощения в ИК-области и повышают энергию фононов матрицы, вследствие чего ухудшаются оптические и люминесцентные свойства стекол. Основным источником указанных примесей являются исходные компоненты шихты. В связи с этим методика высокотемпературного синтеза в некоторых случаях усложняется стадией очистки от кислородсодержащих примесей. Для этого

необходимы фторирующие агенты, способные к фторированию или гидрофторированию. Фторирование протекает при термолизе интергаллоидов (ClF_3 [48]) и фторидов благородных газов (XeF_2 [49]), а гидрофторирование - аммонийных фторокомплексов ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ [44]) и гидрофторидов (NH_4HF_2 [50]). Реагенты, способные выделять фтор при термолизе, улучшают оптическое качество фторидных стекол за счет замещения кислорода, а реагенты, выделяющие HF , - за счет взаимодействия с OH -группами. В связи с этим фторирующие агенты на основе интергаллоидов и фторидов благородных газов более эффективны при высокотемпературном синтезе фторидных стекол, чем фторирующие агенты на основе гидрофторидов и аммонийных комплексов.

1.2.1. Синтез тетрафторида церия

Поскольку фториды 4f-элементов в высшей степени окисления +4 ранее не использовались в качестве фторирующих агентов при синтезе фторидных стекол, фундаментальный интерес представляет использование тетрафторида церия. CeF_4 известен как фторирующий агент в органическом синтезе, например, фторфуллеренов [51] и фторэфиров [52]. Как одноэлектронный окислитель CeF_4 представляет практический интерес для применения в качестве активатора для повышения эффективности окисления аморфного бора [53] и окислителя для разложения текстильного красителя "Acid Blue 62" [54]. В связи с этим он может быть использован при синтезе фторидных стекол, активированных Ce^{3+} , поскольку при разложении он сочетает в себе функции фторирующего агента и источника ионов Ce^{3+} . Его использование имеет место, поскольку CeF_4 склонен к термолизу при температурах выше 600°C [55].

Температурные условия образования тетрафторида церия при фторировании диоксида и трифторида церия [56; 57] были ранее установлены, поэтому в настоящее время разработаны различные методики синтеза CeF_4 . В общем виде они основаны на взаимодействиях источника церия и фторирующего агента. В этих методиках источниками церия

являются металлический Ce [58], порошкообразный CeF_3 [59], CeCl_3 [60]. В качестве фторирующих агентов использовались газообразный F_2 [61], фториды благородных газов (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 и KrF_2) [62], ClF_3 [58], NH_4HF_2 [63] и плавиковая кислота [64]. Известно, что тетрафторид церия образует кристаллогидраты [65], следовательно, синтезированный по указанным способам тетрафторид церия может содержать примеси оксидов, OH^- групп или молекул H_2O , которые при использовании в высокотемпературном синтезе фторидных стекол способны ухудшить их оптические и люминесцентные свойства, что требует контроля его гидратации.

1.3. Структура фторидных стекол

Фторидные стекла представляют собой сложный объект с позиции теории строения вещества. Из-за отсутствия дальнего порядка их структура может быть изучена преимущественно косвенным путем, то есть по изменениям физических свойств при изменении состава. Данный подход оправдан, так как многие свойства стекол являются чувствительными к структурным перестройкам. Для описания фторидных стекол адаптированы общие структурные теории, а именно, кристаллитная теория Лебедева и сеточная теория Захариасена [66].

Известно, что большинство ионов стеклообразователей и стабилизаторов имеют высокие координационные числа (КЧ) в структуре стекла. Наиболее характерны $\text{KЧ} = 6-8$ для таких стеклообразователей, как Al^{3+} [67], Ga^{3+} [68], In^{3+} [69], Zr^{4+} [69], Hf^{4+} [70]. Например, на рис. 5 приведена структура сетки фторцирконатного стекла состава $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$. Видно, что данная структура основана на димерах $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$, которые состоят из полиэдров $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ и $[\text{ZrF}_8]^{4-}$. Высокие значения КЧ ионов Zr^{4+} в структуре сетки достигаются с помощью общих вершин и ребер.

В структуре сетки могут реализовываться полиэдры как в единичном КЧ, так и в нескольких КЧ. В последнем случае фиксируется степень связанности иона стеклообразователя как усредненное число атомов фтора на полиэдр. На данный структурный параметр влияет состав стекла.

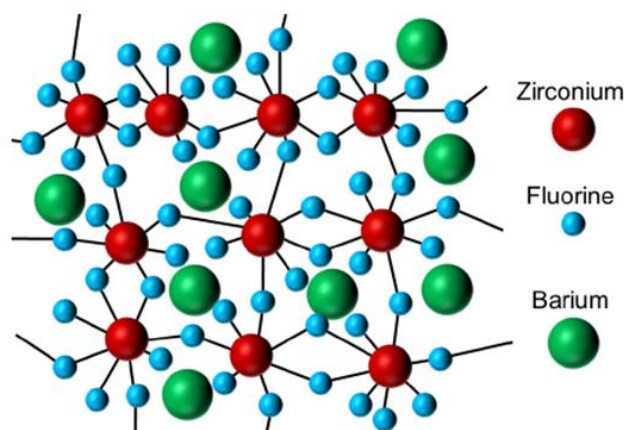


Рис. 5. Структура сетки фторцирконатного стекла состава $BaZr_2F_{10}$ [71].

Например, при исследовании фторалюминатных [72] стекол в системе CaF_2 - BaF_2 - AlF_3 методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F было установлено, что увеличение мольной доли AlF_3 сопровождается увеличением размерности сетки стекла с 0D до 1D. Это свидетельствует о слабой связанности октаэдров $[AlF_6]^{3-}$ в сетке. При этом среднее число атомов фтора на атом стеклообразователя варьируется от 6 до 5.

Авторы [44] связали изменение устойчивости к кристаллизации со структурными перестройками в сетке фторцирконатного стекла (рис. 6), происходящими при замещении NaF на $NaCl$.

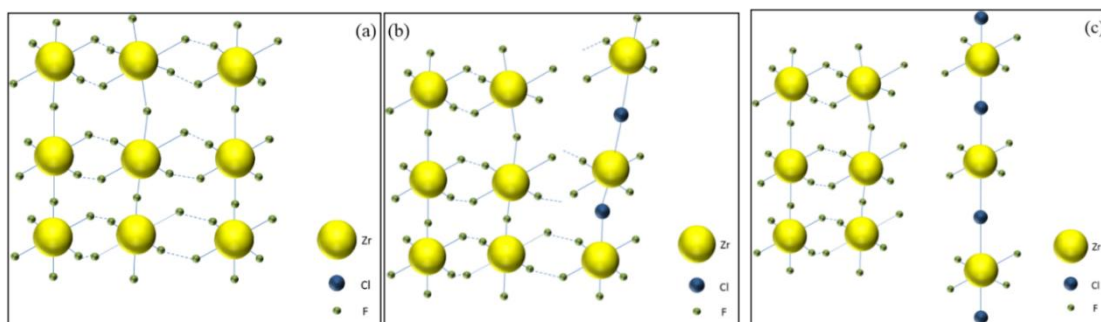


Рис. 6. Структурные модели фторцирконатного стекла (а) и фторидхлоридных стекол с малой (b) и высокой (c) степенями замещения фторида натрия на его хлорид [44].

Изначально, до замещения NaF на $NaCl$, сетка стекла состоит только из связанных полиэдров $[ZrF_6]^{2-}$ (рис. 6а). При введении малых количеств хлорида натрия происходит резкое уменьшение устойчивости к

кристаллизации, обусловленное искажением сетки, связанным с тем, что анионы Cl^- замещают мостиковые анионы F^- (рис. 6b). При увеличении содержания хлора в стекле происходит образование цепочек Zr-Cl , увеличивающих устойчивость к кристаллизации (рис. 6с).

Поскольку в ходе синтеза из исходных компонентов или атмосферы в стекло могут попасть примеси, последние в форме ионов могут занимать определенное положение в структуре стекла. Поэтому была исследована структурная роль кислорода в сетке стекла системы $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LaF}_3$ [73]. Изначально предполагалось, что существует 3 априорных варианта замещения фтора кислородом в сетке фторидного стекла – образование мостиковых или немостиковых атомов кислорода в координации Zr^{4+} или возникновение ионизированных атомов кислорода O^{2-} , локализованные рядом с Ba^{2+} . Для проверки указанных предположений часть фторидов циркония, бария и лантана была замещена его оксидами. По изменениям форм полос ИК- и КР-спектров при варьировании анионного состава авторы заключили, что кислород занимает преимущественно мостиковые позиции фтора во фторцирконатном цепочечном скелете.

Аналогичное исследование было проведено со стеклами в системе $\text{GaF}_3\text{-InF}_3\text{-CdF}_2\text{-ZnF}_2\text{-PbF}_2\text{-SnF}_2$ (GICZPS), для которой производилось замещение фторида свинца на диоксид циркония [74]. Результаты КР-спектроскопии свидетельствуют о структурной перестройке стеклообразной сетки при введении ZrO_2 . Было обнаружено, что кислород мигрирует преимущественно к полиэдрам индия, образуя $\text{In}[\text{O},\text{F}]_6$, при этом окружение галлия остается неизменным в виде октаэдров GaF_6 . Также данный метод позволил зафиксировать проявление двойственной функции PbF_2 в структуре сетки стекла. В отличие от [73], в данном исследовании не предпринимались попытки определить тип атомов кислорода в индиевых полиэдрах (мостиковый или немостиковый).

Также существуют исследования, посвященные исследованию структурных изменений в сетке фторидных стекол, активированных

редкоземельными ионами, при изменении состава или фазового состояния. Примером этому служат работы [75, 76]. Для ряда составов стекол $53\text{ZrF}_4-10\text{BaF}_2-3.9\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-(10-x)\text{NaF}-x\text{NaCl}-10\text{BaCl}_2-0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0-10$) [75] было зафиксировано, что при замещении анионов F^- анионами Cl^- в основном замещают фторид-анионы, связанные с модификаторами, вследствие чего не происходит значительных изменений в структуре фторцирконатной сетки. По данным анализа Джадда-Офельта введение анионов Cl^- приводит к понижению симметрии у центров Eu^{3+} . По данным люминесцентной спектроскопии в структуре существует два типа центров Eu^{3+} с разной кинетикой затухания. С другой стороны, в ряду составов стекол $20\text{GaF}_3-15\text{InF}_3-20\text{CdF}_2-15\text{ZnF}_2-(20-x)\text{PbF}_2-10\text{SnF}_2-x\text{EuF}_3$ ($x = 0.3-8$) [76] при замещении Pb^{2+} на Eu^{3+} происходит перестройка сетки стекла. По данным ДСК это сопровождается увеличением устойчивости к кристаллизации при малых концентрациях Eu^{3+} и ее уменьшением при высоких концентрациях Eu^{3+} . Из анализа Джадда-Офельта следует, что в матрице фторгаллатного стекла центры Eu^{3+} характеризуются высокой точечной симметрией и преимущественно ионным характером связи с ближайшим окружением.

Методом РФА также может быть изучена структура фторидных стекол. Авторы [43] по рентгенодифракционным данным для стекол в ряду составов $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-(20-x)\text{NaF}-x\text{NaCl}+1\text{ErF}_3$ ($x = 0, 5, 15$) заключили, что структура стекол в системе ZBLAN в ходе частичного замещения фторида натрия его хлоридом практически не изменяется. Поскольку для всех трех образцов (одного фторидного с $x = 0$ и двух фторидхлоридных с $x = 5, 15$) характерны широкие максимумы в области 26° и 47° , структура сетки сохраняется за счет замещения F^- анионами Cl^- в полиэдрах $[\text{ZrF}_n]^{(n-4)-}$, при котором значительное изменение структуры цирконатного полиэдра и соответственно структуры сетки не происходит.

Кроме основного подхода, связанного с изучением зависимостей “состав-свойство”, используются методы молекулярной динамики [77]. Структура стекла оказывается результатом релаксации структуры расплава,

зафиксированной в виде сверхъядейки из ограниченного числа частиц в разупорядоченной начальной конфигурации, в ходе быстрого охлаждения, которое описывается как уменьшение температуры за шаг очень малой длительности. По эволюции геометрических и энергетических параметров системы можно судить о строении сетки стекла. Например, при моделировании структуры стекла ZBLAN с учетом замещения $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$ выявлено, что ионы хлора внедряются во фторцирконатное стекло как внутри полиэдров $\text{ZrF}_{8-p}\text{Cl}_p$ и $\text{ZrF}_{7-q}\text{Cl}_q$, так и за их пределами [78]. Ионы Cl^- , внедряющиеся во фторцирконатные полиэдры, располагаются в немостиковых положениях, но небольшая их часть находится в положениях, соединенных вершинами. При концентрации хлора выше 20 % распределение ионов неоднородно, вследствие чего образуются области, богатые цирконием, а также барием, натрием и хлором, которые способствуют дальнейшему зарождению нанокристаллитов BaCl_2 в данной стеклообразной системе.

Можно заключить, что для исследования структуры фторидных стекол необходимо использование комплекса физико-химических (резонансных, спектроскопических и дифракционных) методов исследования неорганических материалов и расчетных методов моделирования.

1.4. Термические свойства и кристаллизация фторидных стекол

Термические свойства из всех функциональных свойств фторидных стекол изучены наиболее подробно. Это обусловлено тем, что термические свойства во многом определяют возможности или ограничения их применения. К ним относятся следующие характеристические температуры:

- T_g - температура стеклования. При ней протекает структурная релаксация сетки стекла. На термограмме T_g соответствует эндоэффект стеклования.
- T_x - температура начала кристаллизации. При ней протекает нуклеация кристаллических включений. На термограмме T_x соответствует экзоэффект кристаллизации.

- T_c - температура пика кристаллизации. При ней протекает рост кристаллических включений. На термограмме T_c соответствует экзоэффект кристаллизации.
- T_m - температура начала плавления. При ней начинают сосуществовать твердая и жидкая фазы. На термограмме T_m соответствует эндоэффект плавления.
- T_l - температура ликвидуса. При ней система переходит в жидкое состояние. На термограмме T_l соответствует эндоэффект плавления.

Из характеристических температур фторидных стекол наиболее важными являются T_g и T_x , поскольку на их основании формируются температуры вытягивания оптического волокна и получения стеклокерамики соответственно.

В общем виде характеристические температуры могут быть совместно представлены на термограмме, вид которой представлен на рис. 7.

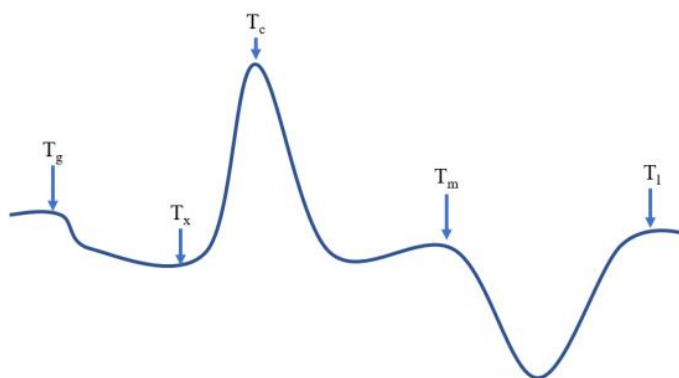


Рис. 7. Положение характеристических температур фторидного стекла на термограмме.

Для определения значений характеристических температур для заданного стеклообразующего состава используются методы ДТА [79] и ДСК [37]. Примечательно то, что на термограммах фторидных стекол может быть несколько экзотермических эффектов кристаллизации, что свидетельствует о протекании кристаллизации через образование кристаллических включений нескольких соединений, или эндотермических пиков плавления, что может свидетельствовать о сложности процесса плавления.

На основании значений характеристических температур рассчитываются критерии устойчивости к кристаллизации: $\Delta T = T_x - T_g$ [50], $H = (T_x - T_g)/T_g$ [80], $K = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$ [2], $S = (T_c - T_x) * (T_x - T_g)/T_g$ [37], T_g/T_m [81], из которых наиболее часто используется интервал термической стабильности ΔT . Стекла с высокими значениями $T_x - T_g > 100$ °С [82] можно условно относить стекла к устойчивым к кристаллизации и впоследствии использовать для вытягивания оптических волокон, а стекла с низкими значениями $T_x - T_g < 100$ °С - неустойчивым к кристаллизации и поэтому использовать для получения стеклокерамики.

На основании термических свойств фторидных стекол проводится их кристаллизация [83]. При нагревании в области T_x протекает образование кристаллических включений малого размера (5 нм - 200 мкм) [21], что обеспечивает получение прозрачной стеклокерамики. Например, при термообработке фторидных стекол $30ZnF_2-15BaF_2-(15-x)YF_3-10SrF_2-30AlF_3-xErF_3$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) в течение 1-3 ч при 440 °С получена стеклокерамика, содержащая кристаллиты ZnF_2 [8]. Образцы стеклокерамики, активированной Er^{3+} , представляются перспективными лазерными средами видимого, ближнего ИК- и среднего ИК-диапазонов.

Надежным способом проверки полноты протекания кристаллизации является сравнение термограмм исходного стекла и стеклокерамики. Например, в [79] образец стеклокерамики после термообработки исходного стекла характеризуется термограммой без характеристического экзотермического пика кристаллизации в области T_c (рис. 8). На основании этого авторы работы делают вывод о высокой кристалличности образца.

Стоит отметить, что существует другой способ получения стеклокристаллических образцов. В [14] обнаружено, что стеклокерамика образуется при охлаждении фторидного расплава в ходе высокотемпературного синтеза. Данный способ получения стеклокерамики на основе фторидного стекла является одностадийным в отличие от способа,

основанного на высокотемпературном синтезе с последующей кристаллизацией.

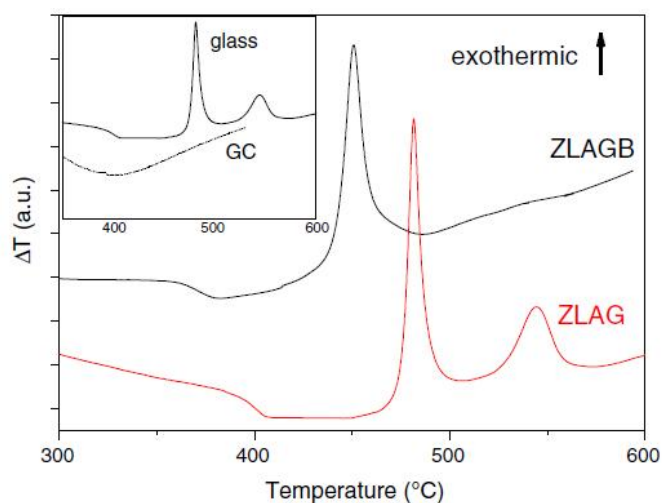


Рис. 8. Кривые ДТА для стекол ZLAG и ZLAGB. Во вкладке – кривые ДТА для стекла ZLAG и стеклокерамики на его основе [79].

С использованием одностадийного способа были получены образцы люминесцирующей стеклокерамики, в которой роль матрицы выполняет стекло ZBLAN, а кристаллиты представлены активированным эрбием перовскитом $\text{CsPb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Br}_{3+x}$ [84]. В этой стеклокерамике с одной стороны фторидная матрица играет стабилизирующую роль по отношению к бромидным кристаллитам, увеличивая его устойчивость к повышенной температуре, воздействию лазера накачки и атмосферной влаги, а с другой стороны, бромидные кристаллиты в матрице фторидного стекла демонстрируют более интенсивную люминесценцию, чем свободные ионы Er^{3+} в сетке ZBLAN.

Стеклокерамика сочетает в себе свойства стекла и кристаллов, поэтому кристаллизация считается одним из способов управления люминесцентными свойствами легированных стекол. Например, термообработка фторхлорцирконатного стекла, активированного ErF_3 , при 310 °C в течение 5.5 ч привела к образованию стеклокерамики с кристаллитами BaCl_2 [42]. На рис. 9 приведены спектры люминесценции активированных ErF_3 фторидного

и фторидхлоридного стекла, а также стеклокерамики, полученной термообработкой фторидхлоридного стекла.

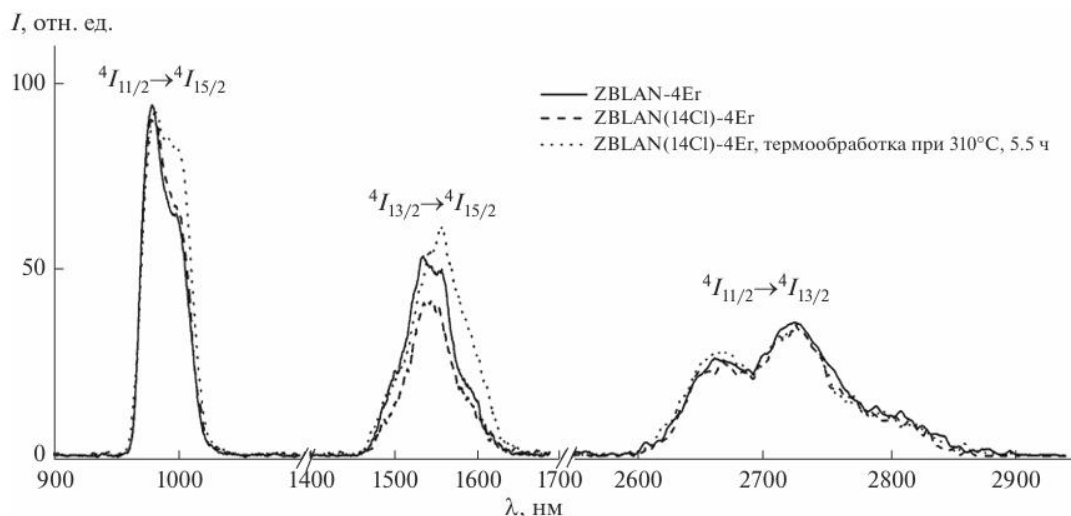


Рис. 9. Спектры ИК-люминесценции фторидного стекла (ZBLAN-4Er), фторидхлоридного стекла (ZBLAN(14Cl)-4Er) до и после термообработки [42].

Видно, что для стеклокерамики наблюдается более интенсивная полоса люминесценции в области 1.55 мкм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) по сравнению с исходным фторидхлоридным стеклом. Установлено значительное изменение формы полос в области 0.98 мкм (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 1.55 мкм в результате кристаллизации фторидхлоридного стекла.

Таким образом, исследования термических свойств являются ключевой стадией в изучении фторидных стекол, поскольку по устойчивости к кристаллизации можно определить их возможные применения, а именно: получение сравнительно устойчивых к кристаллизации образцов стекла или изготовление стеклокерамики.

1.5. Оптические свойства фторидных стекол

Фторидные стекла известны как среды с уникальными оптическими свойствами за счет преимущественно ионного характера химической связи. Они характеризуются широким диапазоном пропускания от ближнего УФ-до среднего ИК-диапазона, а именно, от 300 нм [85] до 7 мкм [86]. На рис. 10

приведены окна пропускания для стекол разных типов: оксидных, фторидных и халькогенидных (сульфидные, селенидные и теллуридные).

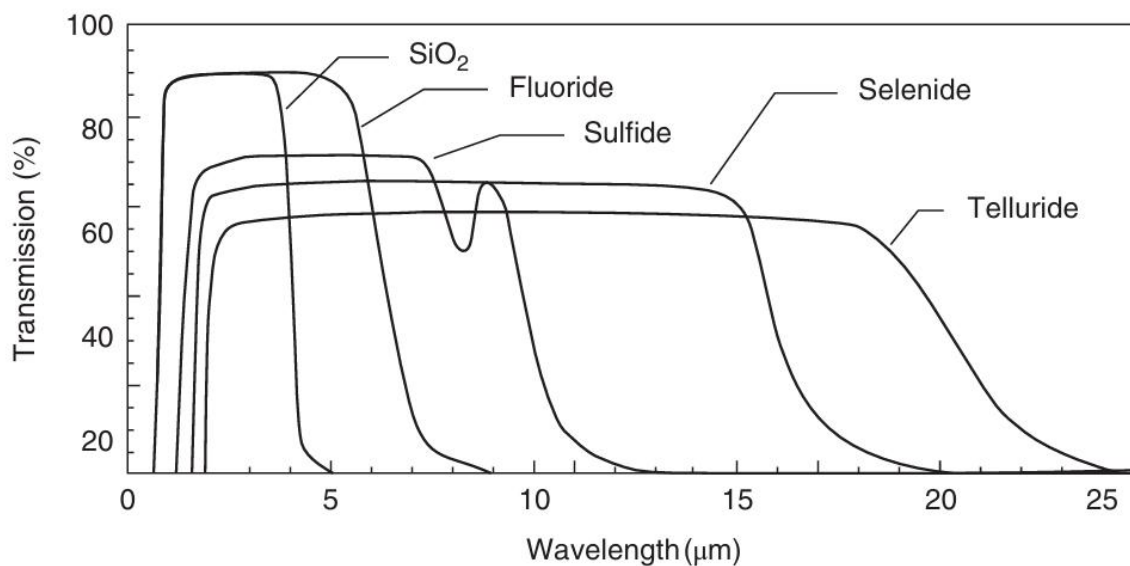


Рис. 10. Окна пропускания для стекол разных классов [87].

Видно, что фторидные стекла занимают промежуточное место между оксидными и халькогенидными стеклами по ширине окна пропускания. В соответствии с моделью гармонического осциллятора, длина волны ИК-края пропускания стекла увеличивается с увеличением атомных масс элементов в составе стекла и уменьшением прочности связей. В силикатных стеклах поглощение достигает 50 % примерно в области 3 мкм (рис. 10). Следовательно, для смещения ИК-края пропускания стекол в длинноволновую область необходимо снижать энергию фононов путем введения в их состав анионов тяжелее O^{2-} или катионов тяжелее Si^{4+} . Оптическое пропускание в ИК-диапазоне для фторидных и халькогенидных стекол по отношению к оксидным стеклам расширяется в среднем ИК- и в дальнем ИК-диапазоне с увеличением молярной массы аниона (рис. 10).

К основным факторам, влияющим на края пропускания во фторидном стекле, следует отнести компонентный состав стекла и его примесный состав. На рис. 11 приведены ИК-спектры пропускания фторидных стекол на основе AlF_3 , ZrF_4 , InF_3 , ZnF_2 .

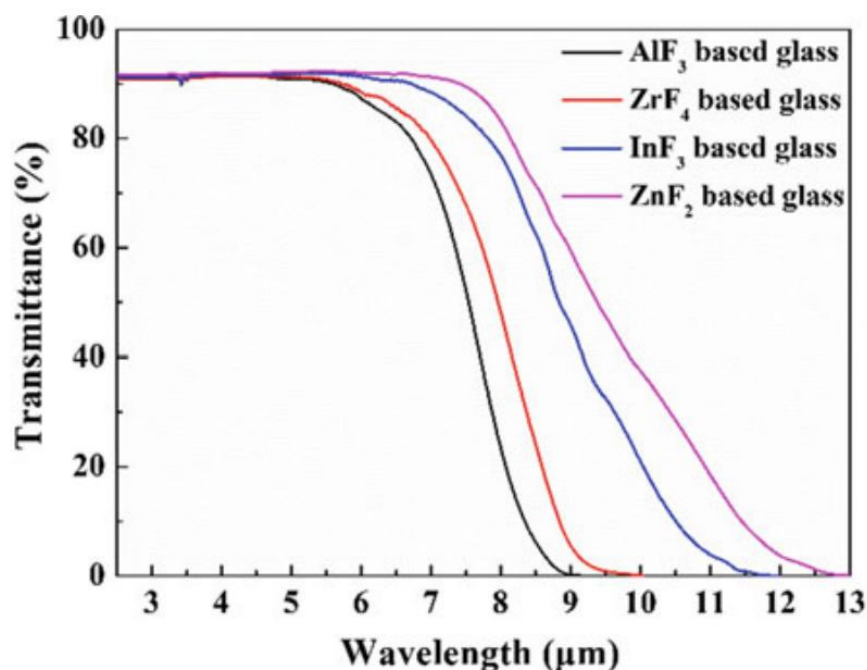


Рис. 11. ИК-спектры пропускания для фторидных стекол на основе фторидов алюминия, циркония, индия и цинка [88].

Обнаружено, что длина волны ИК-края пропускания возрастает в ряду: фторалюминатное стекло < фторцирконатное стекло < фториндатное стекло < стекло на основе фторида цинка (рис. 11). Это связано с уменьшением энергии колебаний “Ион металла - F⁻” в ряду: AlF₃ > ZrF₄ > InF₃ > ZnF₂.

Компонентный состав фторидных стекол в значительной степени влияет на ширину их диапазона пропускания. Детально изучается влияние состава фторидных стекол на положение ИК-края их пропускания (рис. 12). Фторхлоргафнатное и фторбромгафнатное стекла отличаются от фторцирконатного стекла (стекло ZBLAN) несколько большим диапазоном пропускания в инфракрасной области (рис. 12). Видно, фторбромгафнатное стекло (рис. 12, спектр 2) имеет более широкий диапазон пропускания по сравнению с фторцирконатным стеклом (рис. 12, спектр 1). В случае частичной замены фтора хлором и бромом наблюдается заметный сдвиг края пропускания ИК-диапазона в длинноволновую область (рис. 12, спектры 3, 4).

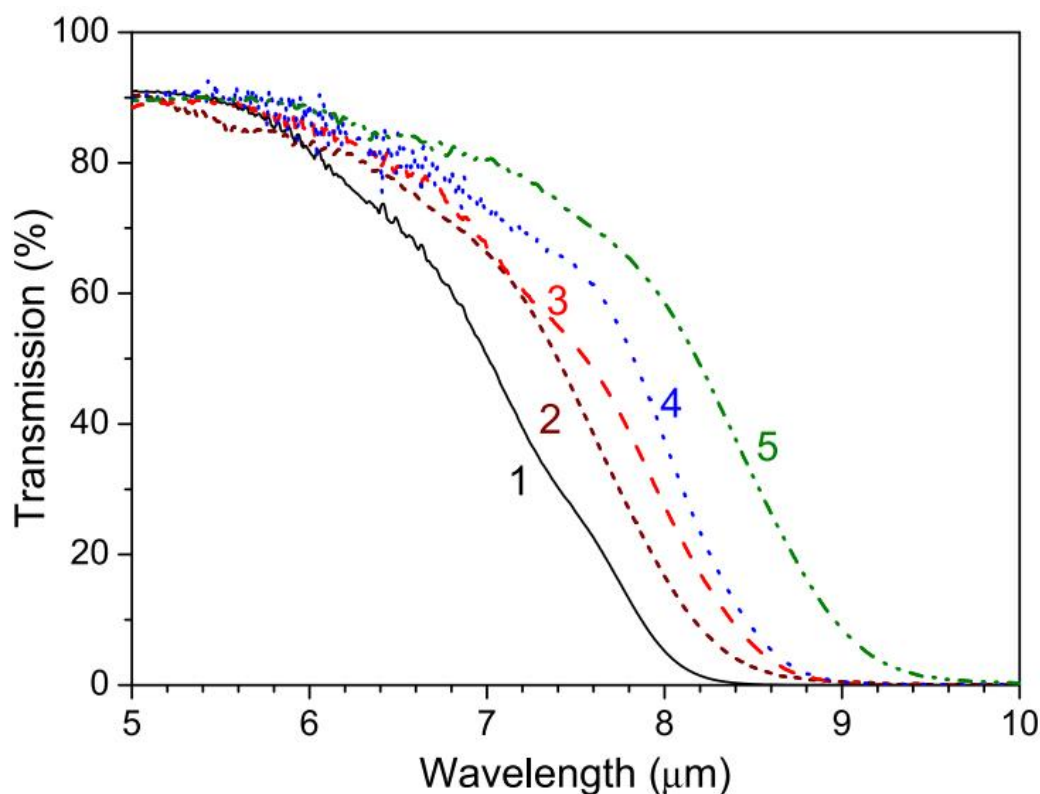


Рис. 12. ИК-спектры пропускания стекол: 1 - фторцирконатное стекло ZBLAN, 2 - фторгафнатное стекло $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, 3 - фторхлоргафнатное стекло со фторидом алюминия $57,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, 4 - фторхлорбромгафнатное стекло $63\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$, 5 - фторхлоргафнатное стекло со фторидом алюминия $59\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (адаптировано из [89]).

Аналогичный сдвиг наблюдается также при замене ионов алюминия ионами индия (рис. 12, спектр 5). Таким образом отмечено, что пропускание в ИК-области расширяется за счет внедрения более тяжелых катионов Hf^{4+} и анионов Cl^- и Br^- .

Немаловажно то, что на оптическое пропускание фторидных стекол влияет их примесный состав. В основном, во фторидном стекле присутствуют ионные и молекулярные примеси (таблица 4).

Таблица 4. Положение полос поглощения наиболее известных примесей во фторидном стекле

Группа примесей	Примеры примесей	Положение полос поглощения примеси
Кислородсодержащие примеси	ОН-группы	2.9 мкм [2]
	H ₂ O	3 мкм [90], 6 мкм [49]
	CO ₂	4250 нм [13]
Примеси 3d-ионов	Fe ²⁺	1.1 и 1.6 мкм [13]
	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺	1.5-2.5 мкм [33]
Примеси 4f-ионов	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺	2-5 мкм [91]
Другие	NH ₄ ⁺	2.96 и 3.04 мкм [92]

Известно, что селективное поглощение излучения в определенной области электромагнитного спектра в матрице фторидного стекла характерно для ионов d- и f-металлов и гидроксильных групп, а также для молекулярных соединений.

Таким образом, оптическое пропускание фторидных стекол определяется компонентным составом матрицы, а также примесным составом, вследствие чего для улучшения их пропускания целесообразно использование такие синтетические приемы, как модификация состава матрицы и удаление примесей.

1.6. Люминесцентные свойства фторидных стекол

Поскольку фторидные стекла характеризуются высокой изоморфной емкостью по отношению к люминесцирующим ионам, к настоящему времени были получены многообразные составы легированных стекол. Стоит отметить, что наибольшее внимание уделено изучению люминесцентных свойств 3d- и 4f-ионов в матрице фторидного стекла. Совокупность процессов возбуждения и релаксации 3d-ионов описываются в соответствии с диаграммами Танабе-Сугано для конкретной 3dⁿ конфигурации [93], а 4f-ионов – диаграммой Дике для иона лантаноида [94].

Для ионов лантаноидов характерно широкое разнообразие излучательных переходов. Различные источники возбуждения приводят к разным излучательным переходам иона-активатора. На примере иона эрбия

(таблица 5) показано, что излучательные переходы в видимом и ИК-диапазонах могут быть получены при использовании возбуждающего излучения с длинами волн 374 нм, 488 нм, 522 нм, 647 нм, 980 нм и 1532 нм.

Таблица 5. Люминесценция ионов Er^{3+} в матрице фторидного стекла под действием разных источников возбуждения

Длина волны излучения накачки	Полосы люминесценции	Ссылка
374 нм	${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (407 нм), ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (547 нм)	[95]
488 нм	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1,54 мкм), ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (2,72 мкм), ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (980 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (1,66 мкм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1,13 мкм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (850 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 нм)	[96]
522 нм	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (542 нм), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (660 нм)	[97]
647 нм	${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (407 нм), ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (547 нм)	[95]
980 нм	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (545-550 нм), ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1,5 мкм), ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (2,7 мкм)	[98]
1532 нм	${}^2\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 нм), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (660 нм), ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (980 нм), ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1,5 мкм)	[99]

Положение пика полос люминесценции трехвалентных ионов лантаноидов в малой степени зависит от их ближайшего окружения в матрице стекла. Поскольку экранирование 4f-электронов в ионах RZ^{3+} реализуется за счет $5s^2$ и $5p^6$ электронов, находящихся на внешней электронной оболочке, влияние окружения иона РЗЭ на энергетические уровни 4f-электронов оказывается слабым. Из-за этого в спектрах люминесценции трехвалентных редкоземельных ионов можно обнаружить относительно малые уширения и сдвиги полос люминесценции в матрицах разного состава, но интенсивность отдельных 4f-4f излучательных переходов показывает заметные различия. По этой причине большинство исследований в этой области направлены на изучение механизмов релаксации и способов управления такими люминесцентными характеристиками как интенсивность люминесценции, время жизни возбужденного состояния, квантовый выход и

параметры Джадда-Офельта. Для этого используются такие синтетические приемы, как модификация состава матрицы [100], выбор соединения РЗЭ [48], варьирование концентрации РЗЭ [101], удаление кислородсодержащих и примесей ионов металлов [102], а также термообработка до начала образования стеклокерамики [42].

Отдельного внимания заслуживает солегирование фторидных стекол одновременно двумя или тремя разными ионами лантаноидов. В большинстве случаев ион одного лантаноида служит сенсбилизатором (то есть эффективно поглощает возбуждающее излучение накачки), а ион другого выступает в качестве активатора (то есть эффективно испускает излучение). Наблюдаемое увеличение эффективности люминесценции обусловлено процессами энергетического обмена между сенсбилизатором и активатором. Особенность легирования одновременно несколькими лантаноидами, как правило, заключается в том, что снятие возбуждения сенсбилизатора и активатора реализуется альтернативными путями. Примером этого явления служит люминесценция пары $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ в стеклах состава $(38-x)\text{AlF}_3-20\text{CaF}_2-20\text{YF}_3-10\text{SrF}_2-10\text{BaF}_2-2\text{ErF}_3-x\text{HoF}_3$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$), схема которой приведена на рис. 13. При солегировании ионы эрбия из основного состояния возбуждаются излучением накачки с рабочей длиной волны 980 нм (на рис. 13 обозначено как ground state absorption (GSA), то есть возбуждение основного состояния). Далее происходит серия переходов с релаксацией до основного состояния (для состояния $^4\text{I}_{11/2}$ на рис. 13 это обозначено люминесцентными переходами в области 2.7 мкм и 1.5 мкм), последующим возбуждением (на рис. 13 обозначено как excited state absorption (ESA1 и ESA2)), мультифононной релаксацией (на рис. 13 обозначено как MPR) или же энергетическим обменом с ионами гольмия (на рис. 13 обозначено как ET1, ET2, ET3 и ET4). Ионы гольмия, в свою очередь, возбуждаются посредством энергетического обмена с ионами эрбия или последующим возбуждением (на рис. 13 обозначено как ESA3 и ESA4).

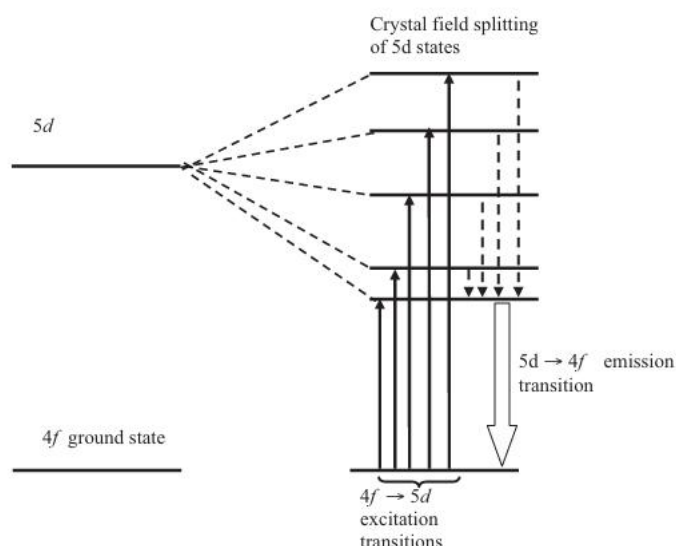


Рис. 14. Схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} [104].

На первом этапе происходят межконфигурационные $4f - 5d$ процессы возбуждения (пять стрелок, направленные вверх на рис. 14), на втором этапе имеют место процессы безызлучательной $5d - 5d$ релаксации (пунктирные стрелки, направленные вниз на рис. 14) до нижнего $5d$ -состояния. На третьем этапе происходит излучательный межконфигурационный $5d - 4f$ переход (широкая стрелка, направленная вниз на рис. 14). Наличие нескольких подуровней в $5d^1$ конфигурации связано с расщеплением уровня в поле лигандов. Данным свойством ионов Ce^{3+} и оптической прозрачностью фторидных стекол в ближнем УФ-диапазоне обусловлен интерес к $5d-4f$ люминесценции ионов Ce^{3+} в матрице фторидных стекол.

В [105] изучено влияние концентрации и соединения церия на люминесцентные свойства фторгафнатных стекол. На рис. 15 приведены спектры люминесценции фторгафнатных стекол, активированных ионами церия в разных концентрациях и разными галогенидами церия, при возбуждении рентгеновским излучением. Авторами было установлено, что введение во фторгафнатную матрицу ионов Ce^{3+} в форме CeCl_3 существенно увеличивает интегральную интенсивность рентгенолюминесценции и изменяет форму спектра, смещая максимум в сторону более длинных волн (с 310 нм для стекла с 5 мол.% Ce^{3+} до 340 нм для стекла с 12 мол.% Ce^{3+}).

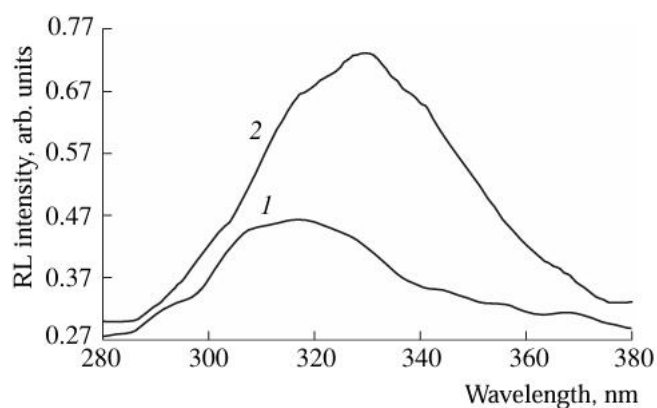


Рис. 15. Спектры рентгенолюминесценции фторгафнатных стекол состава:

1 - $53\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 5\text{CeF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$;

2 - $50\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{CeF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3 \cdot 8\text{CeCl}_3$.

Сдвиг при относительно высоких концентрациях хлора ($\text{Cl}/\text{F} \geq 0.1$) обусловлен присутствием хлорид-анионов в ближайшем окружении некоторых ионов Ce^{3+} .

Авторами [106] была изучена кинетика затухания люминесценции Ce^{3+} во фторгафнатном стекле при возбуждении γ -излучением от источника на основе ^{137}Cs . На рис. 16 приведена соответствующая кривая затухания люминесценции.

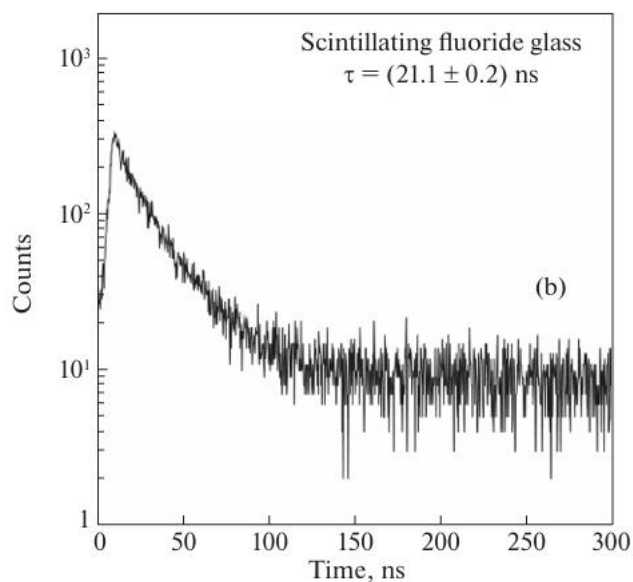


Рис. 16. Кривая затухания люминесценции стекла состава $54\text{HfF}_4\text{--}20\text{BaF}_2\text{--}5\text{CeF}_3\text{--}2.5\text{AlF}_3\text{--}18\text{NaF}\text{--}0.5\text{InF}_3$ при возбуждении γ -излучением.

Установлен моноэкспоненциальный характер тушения люминесценции. В результате аппроксимации зависимости, приведенной на рис. 16, время жизни возбужденного состояния Ce^{3+} во фторгафнатном стекле составило 21.1 ± 0.2 нс, что свидетельствует в пользу применения данного стекла в сцинтилляционных датчиках.

Таким образом, для фторидных стекол, легированных ионами Er^{3+} или Ce^{3+} , характерна ИК- или УФ-люминесценция соответственно, характеристиками которой возможно управлять с помощью разных соединений активатора в различных концентрациях.

1.7. Модификация состава фторидных стекол

В изучении зависимостей “состав-свойство” для фторидных стекол ключевую роль играет модификация состава. Она заключается во введении в состав стекла катионов или анионов, растворимых в расплаве непосредственно при синтезе.

Модификации состава изначально использовались для увеличения устойчивости к кристаллизации, что открывало возможность получения стеклообразных образцов без кристаллических включений при более низких скоростях охлаждения расплава. Авторы [82] связывают это с “принципом большого беспорядка”. Из-за увеличения компонентности системы происходит разупорядочение стеклообразной сетки, что увеличивает устойчивость к кристаллизации и, следовательно, расширяет область стеклообразования. Примерами работ, в которых модификация состава фторидного стекла положительно повлияла на стеклообразование, служат исследования [107, 108]. Было обнаружено, что введение в систему SnF_2 – PbF_2 – ZnF_2 добавок CsCl в концентрации 5 мол. % и полное замещение NaF на BaF_2 во системе HfF_4 – SrF_2 – NaF приводят к расширению области стеклообразования (рис. 17). Образцы модифицированного катионами цезия и анионами хлора стекла можно получить в виде объемных образцов толщиной 0.5 мм (об этом свидетельствуют белые круги на рис. 17б), в то время как образцы немодифицированных стекол можно получить только в

виде тонких чешуек (соответствующие составы обозначены черно-белыми кругами на рис. 17а).

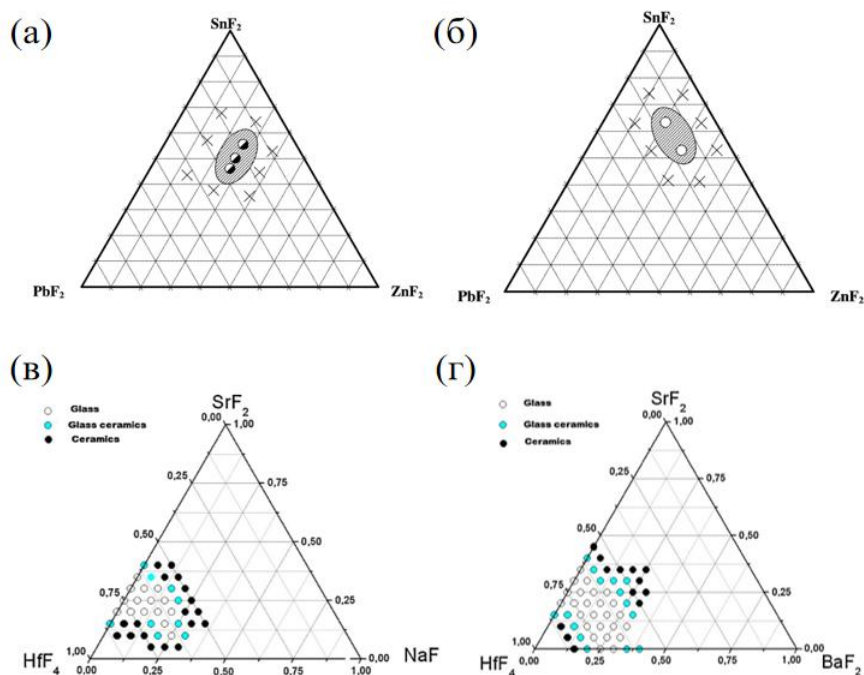


Рис. 17. Области стеклообразования систем $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2\text{--ZnF}_2$ (а) и $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2\text{--ZnF}_2\text{--CsCl}$ при 5 мол.% CsCl (б), связанных модификацией состава [107]; систем $\text{HfF}_4\text{--SrF}_2\text{--NaF}$ (в) и $\text{HfF}_4\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2$ (г), связанных модификацией состава [108].

Модификация состава оказывает разное влияние на физико-химические свойства фторидных стекол. Например, в [18] было установлено влияние модификации катионами Pb^{2+} на термические, оптические и люминесцентные свойства стекла ZBLAN, активированные эрбием. При добавлении фторида свинца к системе ZBLAN происходит уменьшение значений $T_x\text{--}T_g$ и S на $12\text{ }^\circ\text{C}$ и на $1.5\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об уменьшении устойчивости к кристаллизации; но пропускание в области далее 3 мкм и положение ИК-края пропускания стекла не изменяется; а интенсивность ИК-люминесценции Er^{3+} в матрице стекла в области 2.71 мкм , время жизни люминесценции и квантовый выход люминесценции увеличились.

Система ZBLAN известна как одна из самых активно изучаемых стеклообразующих систем. Варианты ее модификации по катиону и по аниону приведены на рис. 18.

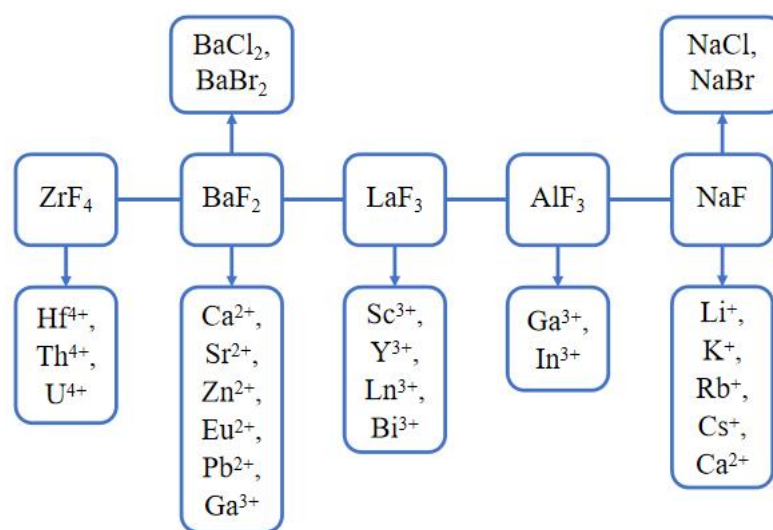


Рис. 18. Варианты модификации стекол в системе ZBLAN по катиону и аниону (на основании систематизации данных [14, 109, 110, 111]).

При наличии множественных вариантов модификации системы ZBLAN по катиону, варианты ее модификации по аниону изучены менее подробно. Например, описаны замещения $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$ [112], $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{BaBr}_2$ [112], $\text{NaF} \rightarrow \text{NaCl}$ [43].

Наибольшего внимания заслуживают исследования, в которых проводилась кристаллизация фторидных стекол, модифицированных хлоридами и бромиды, поскольку при кристаллизации этих стекол в определенных условиях происходит фазовое расслоение системы с образованием матрицы с одним анионным составом и кристаллических включений – с другим. Например, при кристаллизации фторидных стекол, модифицированных анионами Cl^- и Br^- , установлено образование кристаллитов BaCl_2 или BaBr_2 , которые характеризуются значительно меньшей энергией фононов, чем фторидная матрица [113]. Например, стекла ZBLAN характеризуются энергией фононов порядка 580 см^{-1} [114], а кристаллические BaCl_2 и BaBr_2 – порядка 198 см^{-1} и 136 см^{-1} [115] соответственно. В связи с этим возможно управление люминесцентными

свойствами активированных РЗЭ стекол, модифицированных более тяжелыми галогенами, путем кристаллизации. Таким образом, модификация состава фторидных стекол по аниону в сочетании с кристаллизацией позволяет получать стеклокерамики с улучшенными люминесцентными свойствами.

Также модификация состава фторидных стекол по аниону позволяет управлять стабильностью необычных степеней окисления ионов-активаторов. Например, в [116] было установлено, что введение Cl^- (в виде BaCl_2) и Br^- (в виде BaBr_2 и YBr_3) в матрицу фторалюминатного стекла приводит к стабилизации восстановленных форм Sm^{2+} и Yb^{2+} , которые склонны к окислению в процессе высокотемпературного синтеза активированных стекол. Авторами было зафиксировано, что концентрация двухвалентной формы лантаноида в модифицированном стекле зависит от иона тяжелого галогена и его концентрации. Таким образом, модификация состава по аниону открывает возможности синтеза стекол со стабилизированными двухвалентными формами ионов РЗЭ (Sm^{2+} , Yb^{2+} , Eu^{2+}).

Таким образом, модификация состава фторидных стекол является синтетическим приемом, применяемом в управлении их физико-химическими (в частности, термическими, оптическими и люминесцентными) свойствами.

1.8. Применение фторидных стекол

По совокупности уникальных физико-химических свойств практический интерес вызывают не только легированные фторидные стекла, но и нелегированные фторидные стекла. Так как фторидные стекла характеризуются низкими оптическими потерями и широким диапазоном пропускания, их прежде всего предполагалось использовать в качестве волоконных световодов для оптической телекоммуникации [117]. Волоконные световоды состоят из сердцевины и оболочки [118] с показателем преломления, меньшим, чем у сердцевины, а также максимально близкими коэффициентами термического расширения. Подбор

составов фторидных стекол для материалов сердцевины и оболочки световода возможен при использовании модификации состава матрицы.

С учетом наличия обширного научного и технологического задела в области получения фторидных стекол компании “Le Verre fluore” [119] и “Art Photonics” [120] в настоящее время являются основными производителями фторидных стекол. Кроме того, коммерчески доступны стекла на основе AlF_3 , GaF_3 , ZrF_4 , HfF_4 ; фторидные стекла других семейств либо еще находятся в стадии разработки, либо представляют только научный интерес [1]. Это обстоятельство с учетом наличия многочисленных аналогов на основе оксидов и сульфидов свидетельствует о конкурентоспособности фторидных стекол и оптических материалов на их основе на рынке высоких технологий.

1.8.1. Применение стекол, активированных ионами Er^{3+}

Так как ионы Er^{3+} характеризуются сложной структурой энергетических уровней, люминесцентные материалы с низкой энергией фононов могут служить матрицами для легирования и, соответственно, получения люминофоров, основанных на разных механизмах возбуждения и релаксации. В [84] было собрано два люминофора на основе стекла ZBLAN, активированного кристаллитами бромидного перовскита $\text{CsPb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Br}_{3+x}$, в качестве активной среды (рис. 19).

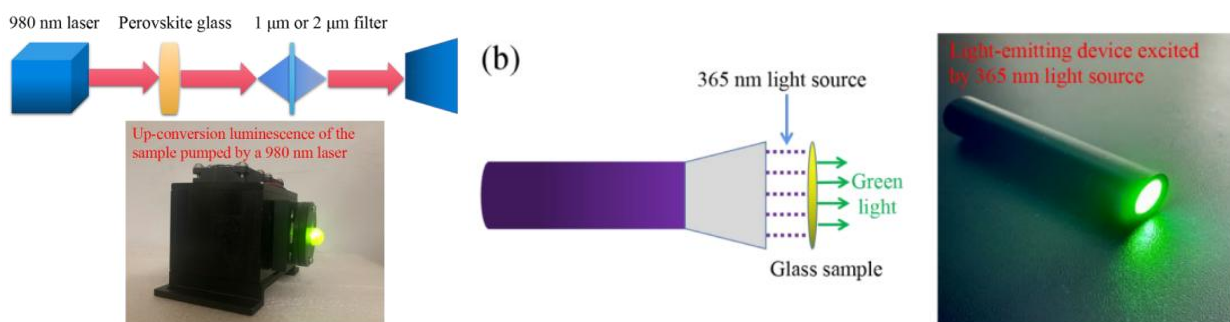


Рис. 19. Схемы люминофоров на основе стекла ZBLAN, активированного кристаллитами бромидного перовскита $\text{CsPb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Br}_{3+x}$: (а) устройство, возбуждаемое лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм; (б) устройство, возбуждаемое ультрафиолетовой лампой $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм [84].

Люминофор на рис. 19а основан на лазере с длиной волны излучения накачки 980 нм, который возбуждает активированную эрбием стеклокерамику (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), которая дает две полосы эмиссии в области 2750 нм (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) и 1550 нм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), разделяемые с помощью светофильтра. Люминофор на рис. 19б дает зеленую эмиссию при возбуждении излучением УФ-лампы с $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм.

Поскольку нижние возбужденные состояния иона Er^{3+} ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ характеризуются низкими энергиями, активированные эрбием стекла могут рассматриваться в качестве основы для твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов. На рис. 20 представлена схема каскадного волоконного лазера, в котором оптическое волокно изготовлено из стекла ZBLAN, активированного Er^{3+} . Для реализации излучательных переходов в ближнем и среднем ИК-диапазонах может быть использовано излучение накачки с длиной волны 980 нм или 808 нм.

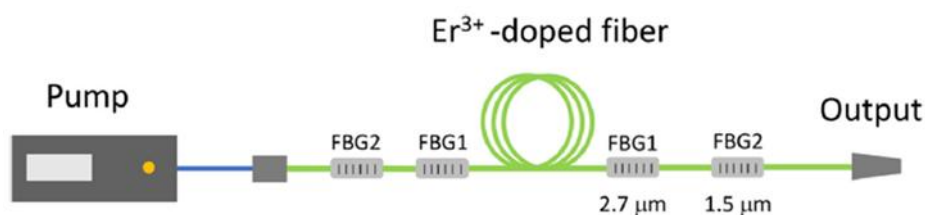


Рис. 20. Схема каскадного волоконного лазера на основе стекла ZBLAN, активированного Er^{3+} при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ или 808 нм [121].

Волоконно-оптические решетки Брэгга (FBG1 и FBG2 на рис. 20) в данной схеме выполняют роль узкополосных оптических фильтров для излучательных переходов в области 2.7 мкм (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) и 1.5 мкм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). По предложенной схеме возможно получение эмиссии в среднем ИК-диапазоне с высокой мощностью.

1.8.2. Применение стекол, активированных ионами Ce^{3+}

Основной областью применения фторидных стекол, активированных Ce^{3+} , является сцинтилляционная техника. Сцинтилляторы позволяют

фиксировать ионизирующие излучения – α -, β -, γ - и рентгеновское излучения, а также потоки электронов, протонов и нейтронов. Применения подобных устройств – детекторы для позитронно-эмиссионных томографов в медицинской визуализации [122], для досмотра багажа в аэропортах и геологической разведке природных ресурсов, в современных суперколлайдерных ускорителях для экспериментов в области физики высоких энергий, в системах ядерного мониторинга [123].

В основе сцинтилляционной техники лежит сцинтилляционный датчик, типичная конструкция которого приведена рис. 21.

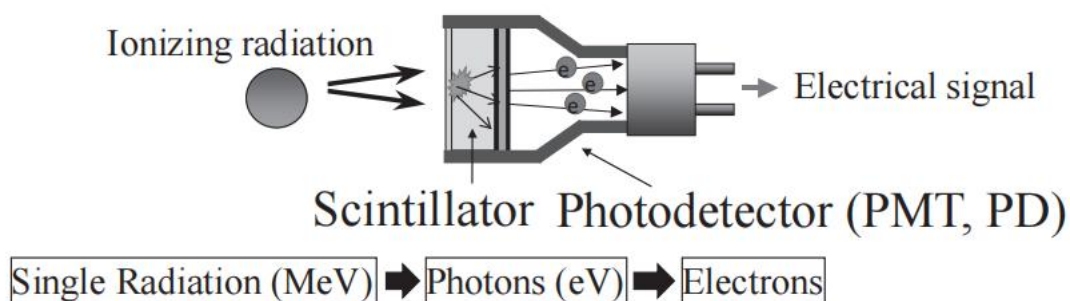


Рис. 21. Общая схема сцинтилляционного датчика [124].

На данной схеме сцинтиллятор преобразует энергию падающей частицы или кванта ионизирующего излучения в энергию нескольких фотонов с гораздо меньшей энергией в УФ или видимом диапазоне. Из этого следует, что причиной сцинтилляции является потеря энергии ионизирующего излучения при прохождении через среду [125]. Поэтому для работы сцинтиллятора необходим быстрый сцинтилляционный отклик, который можно обеспечить межконфигурационными $5d - 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} с коротким временем высвечивания, наблюдаемыми в УФ-диапазоне, а также высокая радиационная стойкость матрицы. Поскольку фторидные стекла характеризуются прозрачностью в УФ-диапазоне вплоть до 300 нм и высокой изоморфной емкостью по отношению к ионам-активаторам, они пригодны для легирования ионами церия и, соответственно, для применения в качестве сцинтилляторов. Быстрая люминесценция Ce^{3+} в матрице фторгафнатного стекла [126] и высокая радиационная стойкость (после облучения γ -

излучением дозой порядка 10^5 Гр) [105] стекла делает HBLAN перспективным сцинтилляционным материалом. В [106] продемонстрирована возможность записи черенковского и сцинтилляционного излучения на торцах сцинтилляционного модуля из стекла состава $54\text{HfF}_4-20\text{BaF}_2-5\text{CeF}_3-2.5\text{Al}_3-18\text{NaF}-0.5\text{InF}_3$, что также свидетельствует в пользу применения фторидных стекол в сцинтилляционной технике.

Следовательно, применение фторидных стекол определяется набором их термических, оптических и люминесцентных свойств. Наиболее многообещающими являются применения, связанные с передачей и трансформацией энергии излучений в широкой области электромагнитного спектра от УФ- до ИК-диапазона.

1.9. Заключение по главе 1

Приведенный обзор литературы демонстрирует актуальность исследований физико-химических свойств фторидных стекол. Они обладают предельно высоко ионным характером химической связи, что определяет их уникальные оптические и люминесцентные свойства. Основным методом синтеза фторидных стекол является высокотемпературный метод с использованием инертного газа. Большое значение в высокотемпературном синтезе имеют фторирующие агенты, которые при синтезе удаляют кислородсодержащие примеси, отрицательно влияющие на свойства стекол.

Термические свойства фторидных стекол определяют их устойчивость к кристаллизации, что позволяет выбирать составы для последующего легирования и/или кристаллизации. Оптические свойства фторидных стекол в значительной степени зависят от условий синтеза и состава. При использовании модификации состава можно расширить диапазон их пропускания. Легированные ионами Er^{3+} и Ce^{3+} фторидные стекла проявляют уникальные люминесцентные свойства в ИК- и УФ-диапазонах соответственно. Последние можно совершенствовать при помощи синтетических приемов, а именно, модификации состава и

кристаллизации. Наиболее перспективны применения легированных Er^{3+} стекол в твердотельных ИК-лазерах и легированных Ce^{3+} стекол в сцинтилляционной технике.

Основываясь на литературных сведениях, целесообразно отметить следующее:

- 1) Описанные в литературе физико-химические основы высокотемпературного синтеза фторидных стекол позволяют разрабатывать новые методики синтеза стекол в системе ZBLAN.
- 2) Несмотря на наличие большого количества данных о термических свойствах фторидных стекол до сих пор не произведена их систематизация.
- 3) Информация о кристаллизации модифицированных по аниону фторидных стекол, активированных Er^{3+} , представляется неполной.
- 4) В литературе уделено внимание изучению влияния примесей на оптические свойства фторидных стекол и использованию фторирующих агентов при синтезе нелегированных фторидных стекол, однако не изучено влияние фторирующих агентов (XeF_2 , CeF_4) на люминесцентные свойства фторидных стекол, активированных ионами Er^{3+} и Ce^{3+} .
- 5) Люминесцентные свойства фторцирконатных стекол, легированных Er^{3+} , описаны подробно, но излучательные переходы в ИК-области для ионов Er^{3+} во фторгафнатных матрицах описаны неполностью.
- 6) Приводится сравнительно мало сведений о сцинтилляционных свойствах церий-содержащих фторидных стекол и способах управления ими. Также отсутствует информация о синтезе безводного CeF_4 , который при высокотемпературном синтезе подобных стекол мог бы сочетать в себе функции фторокислителя и источника сцинтиллирующих ионов Ce^{3+} .

Исходя из вышесказанного, представляется целесообразным синтез новых фторидных стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$, систематизация количественной информации о термических и люминесцентных свойствах фторидных стекол, разработка методики синтеза безводного CeF_4 для последующего легирования стекол, легирование полученных стекол ионами

Ce^{3+} и Er^{3+} , изучение влияния фторирующих агентов (XeF_2 и CeF_4) при использовании в высокотемпературном синтезе на их люминесцентные свойства.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Методики экспериментальных исследований

2.1.1. Методики синтеза

2.1.1.1. Исходные вещества

Для синтеза фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стекол использовались галогениды металлов - ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), HfF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), BaF_2 (Lanhit Ltd, 99.998%), $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), LaF_3 (Lanhit Ltd, 99.99%), AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), NaF (Lanhit Ltd, 99.99%), CeF_3 (Lanhit Ltd, 99.9%), ErF_3 (Lanhit Ltd, 99.9%), XeF_2 (Acros organics, 99.5%). Все операции с гигроскопичными веществами осуществляли в сухой атмосфере перчаточного бокса с использованием P_2O_5 в качестве осушителя. Препараты исходных галогенидов во избежание обводнения хранили в герметичных завинчивающихся сосудах из фторопаста. Безводный тетрафторид церия предварительно получали по методике, описанной в разделе 3.4.2, поскольку данный реактив не является коммерчески доступным.

2.1.1.2. Синтез фторидных стекол

В системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF синтезировали фторцирконатные и фторгафнатные стекла составов $(58-x)ZrF_4$ - $xHfF_4$ - $(20-y)BaF_2$ - $yBaCl_2$ - $2LaF_3$ - $3AlF_3$ - $17NaF$ + $zREF_3$, где $x = 0, 58$; $y = 0, 10$; $z = 0.3, 1, 3, 4, 5, 6$; $RE^{3+} = Er^{3+}, Ce^{3+}$. Для синтеза содержащих РЗЭ стекол трифториды эрбия и церия, а также тетрафторид церия в концентрации 0.1–5% мол. вводили в шихту сверх 100% от массы образца базового состава 0.5 г.

Схема установки для проведения синтеза показана на рис. 22. Образцы нелегированных стекол получали следующим образом. Компоненты шихты в рассчитанных количествах смешивали и перетирали в сухом боксе с осушителем P_2O_5 . Приготовленную смесь загружали в сухом боксе в тигли из стеклоуглерода, затем помещали тигли в кварцевый реактор, заполненный сухим аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при $150^\circ C$ в течение 15 мин

для удаления сорбированной воды и при 500°C в течение 20 мин – для спекания исходной смеси.

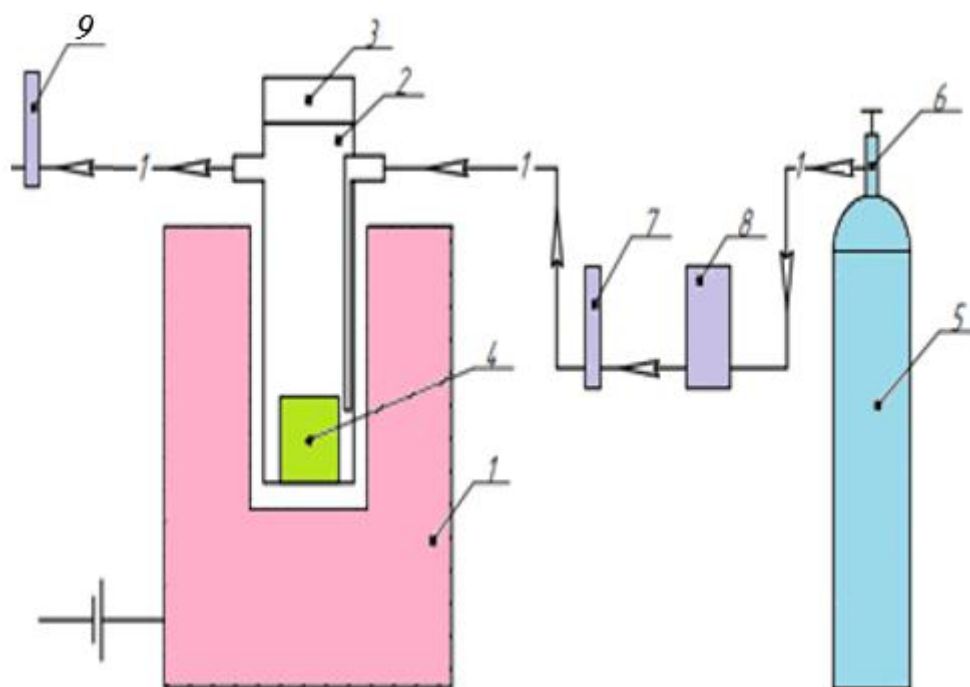


Рис. 22. Схема установки для высокотемпературного синтеза стекол: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевый реактор; 3 – тефлоновая крышка; 4 – платиновый тигель; 5 – баллон с аргоном; 6 – редуктор; 7 – ротаметр; 8 – цеолитная ловушка; 9 – ловушка с KF; ←1← – поток аргона.

Синтез проводили в токе сухого аргона при температуре 850°C в течение 40 мин для фторгафнатных стекол, и при температуре 950°C в течение 40 мин – для фторцирконатных (рис. 23а). Аргон предварительно осушали пропусканием через колонки с цеолитом и над медной стружкой при 800°C.

В случае фторхлорцирконатных стекол порошок хлорида бария предварительно выдерживали при 110°C в течение 1 часа с целью удаления из него адсорбированной влаги.

Образцы стекол, синтезированные с добавками Er^{3+} и Ce^{3+} (таблица 6), получали плавлением при 850°C в случае фторгафнатных стекол и 950°C – в случае фторцирконатных стекол (рис. 23б).

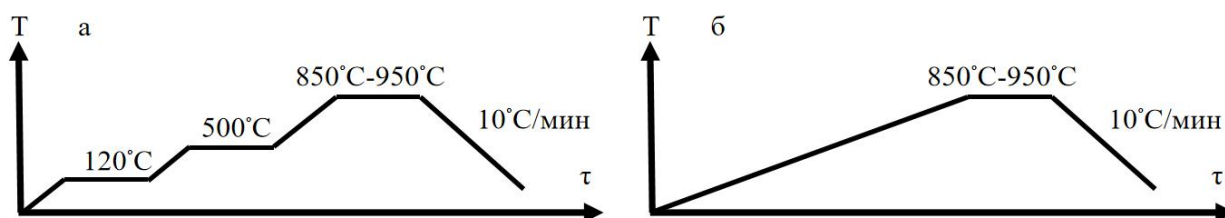


Рис. 23. Температурный профиль высокотемпературного синтеза при получении нелегированных стекол (а), стекол, активированных ионами Er^{3+} или Ce^{3+} (б).

Таблица 6. Составы полученных стекол, активированных РЗЭ

Состав матрицы	Концентрация активатора	
	Er^{3+}	Ce^{3+}
$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	1	0.1, 2, 3
$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	0.5, 2	0.1, 2, 3, 5
$58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	5	-

Для снятия внутреннего напряжения в стеклах проводили отжиг образцов при 250°C в течение 5 ч. Температурные условия отжига обусловлены тем, что внутреннее напряжение снимается нагреванием ниже T_g примерно на $20\text{-}30^\circ\text{C}$.

2.1.1.3. Обработка фторирующим агентом XeF_2

Для обработки шихты дифторидом ксенона приготовленную смесь исходных фторидов помещали в тефлоновый реактор, добавляли к ней кристаллы XeF_2 и выдерживали при температуре 300°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°C .

2.1.1.4. Кристаллизация стекол

Термообработку проводили в токе аргона в печи отжига, при этом образец помещали в стеклоуглеродный тигель, наполненный графитовым порошком для равномерного распределения температуры по объему тигля. После выдержки при заданном времени термообработки образец быстро извлекался из реактора и охлаждался. Термообработку стекол до

стеклокерамик проводили в токе аргона при 310 °С в течение 15 мин, 1 ч и 3 ч.

2.1.2. Характеризация и исследование полученных образцов

2.1.2.1. Оптическая спектроскопия

Спектры пропускания образцов стекол в УФ- и видимом диапазонах измеряли на спектрофотометре Cary 5000 при комнатной температуре. Для измерения оптического пропускания были изготовлены плоскополированные образцы стекла толщиной 0.5 мм. Спектры пропускания в УФ- и видимом диапазонах были записаны к.х.н. Моисеевой Л.В. (ИОФ РАН).

ИК-спектры образцов стекол регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet NEXUS (однолучевой, сканирующий, светоделитель – CsI, детектор – TGS-CsI, фотометрическая точность 0.1%, разрешение 2 см⁻¹).

ИК-спектры порошков CeF₃ и CeF₄ измеряли на спектрометре JASCO FT/IR-6600 с приставкой НПВО PRO ONE Technologies с кристаллом алмаза PKS-D1F методом НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение) в диапазоне 4000–225 см⁻¹. Образцы помещали на кристалл алмаза без подготовки образцов. Спектры пропускания в ИК-диапазоне были записаны к.х.н. Деминой Л.И. (ИФХЭ РАН).

2.1.2.2. Термический анализ

Навески исследуемого образца и эталона массой 0.5 г в сосудах из платины помещаются в ячейку, которая затем заполняется аргоном. ДТА образца стекла проводили в интервале температур 20-570°С со скоростью нагревания 10°С/мин. Установка для записи кривых ДТА включает в себя нагревательный блок, внутри которого находится калориметрическая ячейка, состоящая из термопарного датчика с держателем образца; устройство сопряжения термопарного датчика с компьютером, в качестве которого используется 4-канальный аналоговый цифровой преобразователь АЦП с встроенной программой QM Lab. Рабочий диапазон температур

нагревательного блока составляет 20–1000°C. Точность измерения температур – 0.05°C. Эталоном является прокаленный оксид алюминия.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием термического анализатора SDTQ-600. Контролируемое нагревание проводили в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 20-500 °C со скоростью 5°C/мин в потоке аргона (расход 250 мл/мин). Масса исходного образца составляла 6 мг. Кривые ТГА были сняты к.х.н. Симоненко Н.П. (ИОНХ РАН).

2.1.2.3. РФА

Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы образцов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK α излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE, порошковые базы данных ICDD PDF-2 и COD). Дифракционные данные записывали в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° и с шагом 0.005°, время накопления 0.3 с/шаг, точность положения пика $\pm 0.001^\circ$.

2.1.2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию синтезированных образцов изучали при помощи метода растровой электронной микроскопии (SEM) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 с термоэмиссионным источником электронов и снабженной функцией локального рентгеноспектрального микроанализа (EDX). Обработку изображений проводили при помощи программы Gwyddion.

2.1.2.5. Спектроскопия ЯМР ^{35}Cl

ЯМР ^{35}Cl спектры регистрировали в постоянном магнитном поле 5.50307 Тл при температуре 85 К на существенно модернизированном спектрометре Bruker MSL. Использовался стандартный метод спинового эха Хана с импульсной последовательностью $\pi/2 - \pi$. Спектры развертки по частоте были получены Фурье-преобразованием второй половины спинового эха с последующей сшивкой по эквидистантным частотным точкам.

Скорость ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ измерялась методом восстановления после насыщения. Спектры ЯМР ^{35}Cl были сняты и проинтерпретированы совместно с д.х.н. Кравченко Э.А. (ИОНХ РАН), д.ф.-м.н. Гиппиусом А.А. (МГУ), к.ф.-м.н. Ткачев А.В. (МГУ).

2.1.2.6. Спектроскопия ЯМР ^{19}F

Спектры ЯМР ^{19}F порошкообразных образцов снимали на спектрометре “Bruker“ AVANCE-300 (ЦКП ИОНХ РАН) в области температур 293-403К. Химсдвиги ЯМР ^{19}F измеряли относительно CCl_3F и SiMe_4 соответственно. Кристаллические образцы перед съемкой ЯМР спектров растирали в агатовой ступке до мелкодисперсных порошков, в боксе, в атмосфере азота, и помещали в калиброванную ампулу ЯМР диаметром 5 мм. Длительность импульсов возбуждения - 4 мкс (тридцатиградусные импульсы), число накоплений - 640 сканов. Обработку спектров ЯМР ^{19}F и ^1H порошков проводили по итерационной процедуре, в рамках математического обеспечения спектрометра. Спектры ЯМР ^{19}F были сняты и проинтерпретированы совместно с д.х.н. Ильиным Е.Г. (ИОНХ РАН), к.х.н. Приваловым В.И. (ИОНХ РАН).

2.1.2.7. Люминесцентная спектроскопия

Спектры ИК-люминесценции возбуждали излучением светодиода (370 нм в случае стекол, легированных Er^{3+}). Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 в областях 400-900 нм (видимый диапазон и ближний ИК) и 1000-1800 нм (ближний ИК) при комнатной температуре. Спектры люминесценции ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол были сняты к.ф.-м.н. С.Х. Батыговым (ИОФ РАН). Кинетика затухания люминесценции ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол была определена совместно с HDR П.А. Лойко (СИМАР).

Спектры рентгенолюминесценции возбуждали излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом (W анод, $U = 35$ кВ, $I = 30$ мА). Спектры люминесценции регистрировали на мини-спектрометре FSD-

10 (Optofiber Ltd.). Спектральный диапазон: 180-1080 нм. Спектры фото- и рентгенолюминесценции записаны к.ф.-м.н. С.Х. Батыговым (ИОФ РАН).

2.2. Методики теоретических исследований

2.2.1. Контент-анализ

Контент-анализ – количественный анализ выборки текстов для последующей интерпретации выявленных закономерностей.

В качестве теоретического обоснования выступает концепция химического пространства, в котором возможные соединения или многокомпонентные системы на их основе систематизированы вместе с физико-химическими свойствами заданным набором граничных условий. Выбрана область химического пространства, занятая фторидными и модифицированными фторидными стеклами, то есть область составов, для которой выбраны фазовые (существование в виде аморфной фазы) граничные условия и граничные условия составов (многокомпонентные системы на основе неорганических фторидов). В исследованиях решались задачи по проверке гипотез (Г), связанных с характеристическими температурами фторидных стекол и параметрами Джадда-Офельта ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол.

Для проведения контент-анализа формировались тематические базы данных. При контент-анализе данных о термических свойствах фторидных стекол в результате обработки источников было выделено 1470 составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, которым были сопоставлены соответствующие условия термического эксперимента, характеристические температуры, критерии устойчивости к кристаллизации и ссылка на источник. При контент-анализе данных о параметрах Джадда-Офельта ионов эрбия в матрице фторидных стекол в результате обработки источников была сформирована база данных, которая содержит данные о составе 106 стекол, значения параметров Джадда-Офельта (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6), значения парных отношений между ними (Ω_2/Ω_4 , Ω_4/Ω_6), температуру съемки спектров поглощения, необходимых для расчетов, и ссылки на источники.

Интерпретация результатов контент-анализа проводилась совместно с HDR
П.А. Лойко (СИМАР).

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Контент-анализ данных о термических и люминесцентных свойствах фторидных стекол

3.1.1. Контент-анализ термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол

Поскольку термические свойства фторидных стекол ранее не были систематизированы, в данной работе был проведен контент-анализ литературных данных о термических свойствах фторидных и модифицированных фторидных стекол. Проверка гипотез о составе выборки, характеристических температурах и критериях устойчивости к кристаллизации позволит выбрать новые составы стекол для получения стеклокерамики путем термообработки.

Гипотеза о распределении значений характеристических температур (T_1). Перед тем, как приступить к поиску закономерностей термических свойств для фторидных и модифицированных фторидных стекол, целесообразно определить набор данных как множество, что приводит к необходимости проверки T_1 , заключающейся в том, что множество характеристических температур и составов в данной выборке определено фазовыми граничными условиями и граничными условиями составов. На рис. 24 представлена визуализация значений характеристических температур стекол, содержащихся в базе данных. В данной выборке наиболее полно представлены значения характеристических температур, а именно, температура стеклования T_g , (диаграмма (а)) и температура начала кристаллизации T_x (диаграмма (б)), при этом почти в 1.5 раза менее полно представлены значения температуры пика кристаллизации T_c (диаграмма (в)) и температура начала плавления T_m (диаграмма (г)). Наименее полно представлены значения температуры ликвидуса T_l (диаграмма (д)). Подобное распределение данных о характеристических температурах можно объяснить тем, что для изучения процессов

стеклообразования, а также для усовершенствования технологии получения стекол более важными и информативными являются температуры T_g , T_x , T_m .

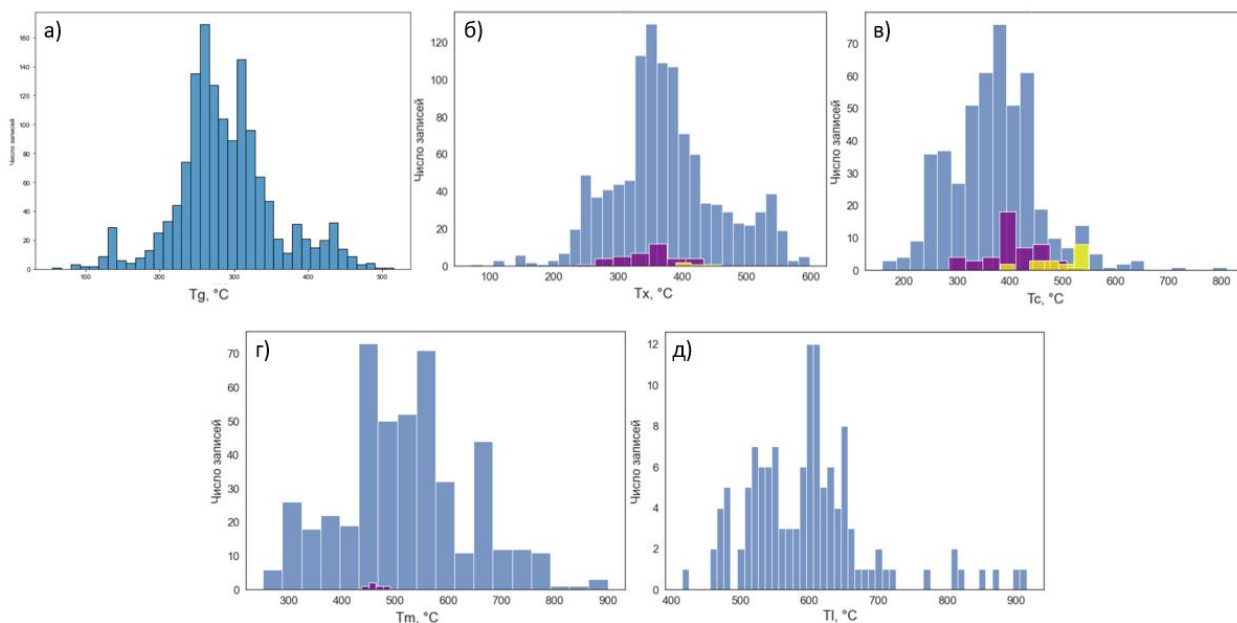


Рис. 24. Диаграммы значений характеристических температур стекол: (а) температура стеклования T_g , (б) температура начала кристаллизации T_x , (в) температура пика кристаллизации T_c , (г) температура начала плавления T_m , (д) температура ликвидуса T_l . Диаграммы фиолетового цвета соответствуют вторым характеристическим температурам, а диаграммы желтого цвета – третьим характеристическим температурам при сложных (многостадийных) процессах.

Поэтому, учитывая трудности термического анализа фторидных стекол, связанные в том числе с пиролизом фторидов, исследователи часто не проводят нагревание материала до температур ликвидуса при термическом анализе.

Наличие на диаграммах (б) и (в) столбцов синего, желтого и фиолетового цветов связано с протеканием многоэтапной кристаллизации для части составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, что на термограммах отмечается как первый, второй и третий экзотермические пики кристаллизации. Наличие на диаграмме (г) столбцов синего и фиолетового цветов связано с тем, что для некоторой части составов

фторидных и модифицированных фторидных стекол наблюдается многостадийное плавление, которое на термограммах выглядит как последовательность из первого и второго эндотермических пиков плавления соответственно. Стоит отметить, что значительный температурный интервал между T_1 и T_m можно наблюдать в случае многостадийного плавления, что может быть связано с наличием нескольких эндотермических пиков плавления.

На рис. 25 представлены изученные составы стекол.

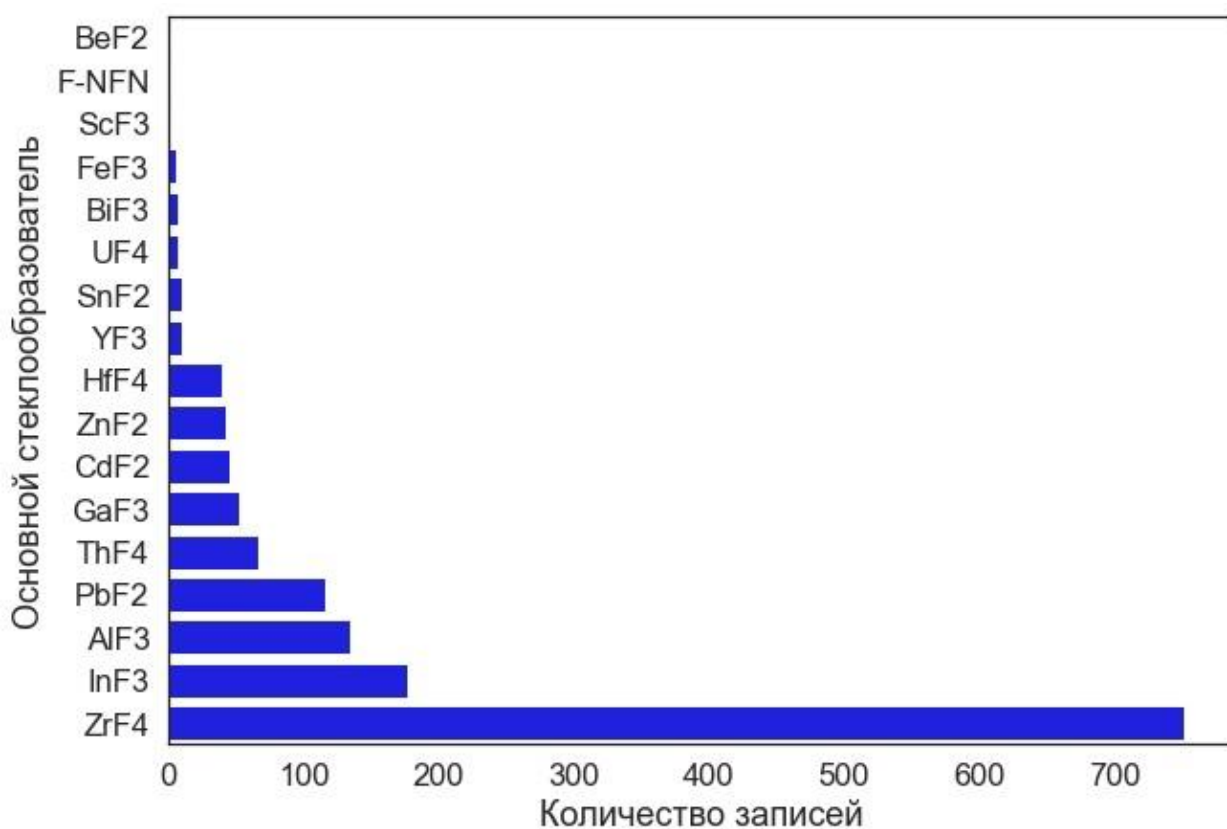


Рис. 25. Распределение составов фторидных и модифицированных фторидных стекол по основному стеклообразователю (F-NFN – fluoride - not found networker – стекло на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов).

По данным рис. 25 можно заключить, что составы из выборки в значительной степени представлены фторцирконатными (на основе ZrF_4), фторалюминатными (на основе AlF_3), фториндатными (на основе InF_3) и фторсвинцовыми (на основе PbF_2) стеклами.

Гипотеза о классификации стекол по термическим свойствам (Г2).

После определения набора данных при помощи граничных условий как множества изучаемых термических свойств (рис. 24) и составов (рис. 25) стало возможным изучение его особенностей. В данном случае представляет интерес делимость вышеуказанного множества на подмножества, что возможно при помощи классификации по термическим свойствам. Разделение на подмножества может быть полезно при распределении составов стекол по возможным областям применения. Поэтому актуальна проверка Г2, в соответствии с которой множество составов стекол в выборке можно разграничить на подмножества по термическим свойствам. Стекла можно условно классифицировать по термическим свойствам следующим образом. Если принять условное деление оксидных стекол на легкоплавкие стекла ($T_g < 600^\circ\text{C}$) и тугоплавкие ($T_g > 600^\circ\text{C}$) стекла [127], то все фторидные стекла можно отнести к легкоплавким (рис. 26). Стекла можно разделить по значению разности $T_x - T_g$ на устойчивые к кристаллизации ($T_x - T_g > 70^\circ\text{C}$) и неустойчивые к кристаллизации ($T_x - T_g < 70^\circ\text{C}$) [128].

Данный критерий для классификации был выбран, поскольку такие характеристические температуры, как T_g и T_x , наиболее значимы в термических исследованиях стекол любых классов. Также стоит отметить, что интервал между T_g и T_x (интервал термической стабильности) определяет условия получения волокна из стеклянных заготовок, при этом от величины этого интервала зависит устойчивость волокна к кристаллизации во время изготовления. Визуализация множества составов в координатах " $T_g - T_x - T_g$ " относительно модифицирующих анионов и стеклообразователей представлена на рис. 26 и рис. 27 соответственно. На основании выбранного критерия составы были распределены по двум группам (с низкой устойчивостью к кристаллизации и с высокой устойчивостью к кристаллизации). Результаты классификации представлены в таблице 7.

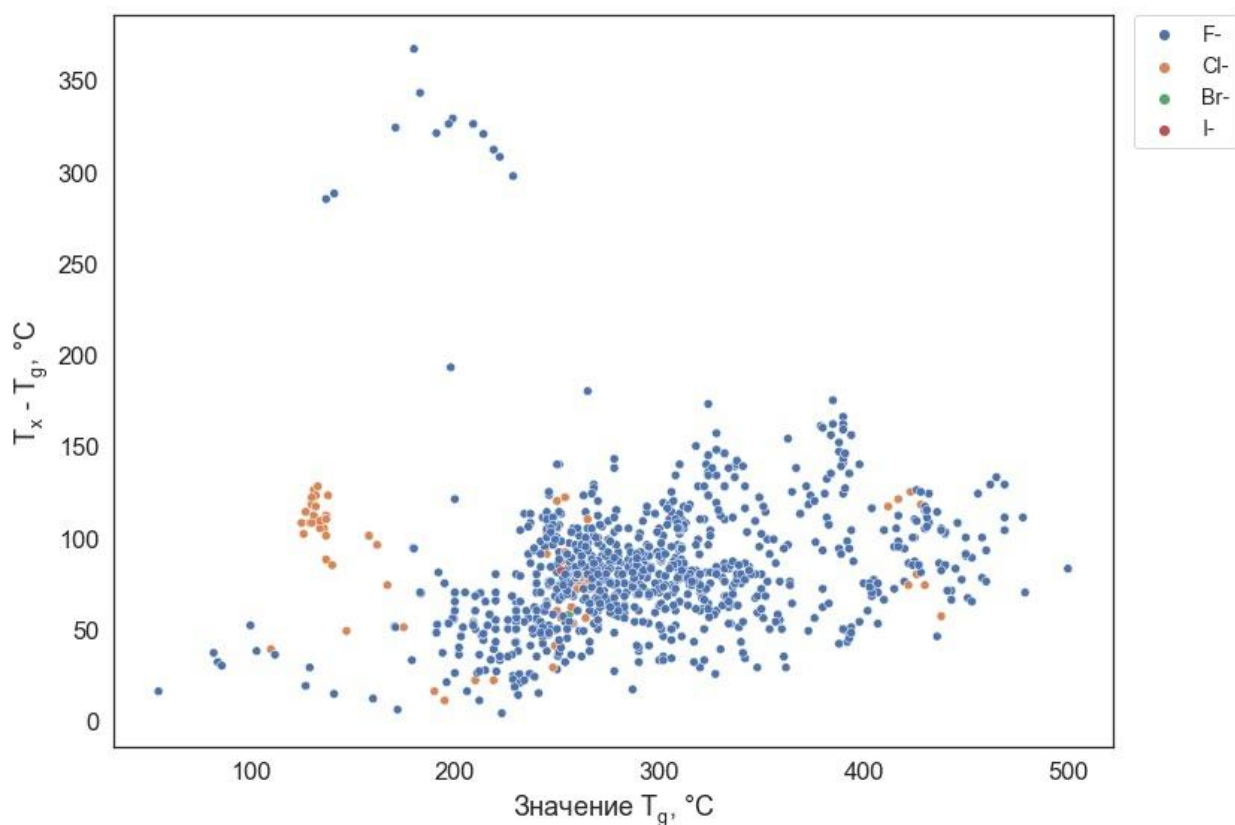


Рис. 26. Значения разности температур кристаллизации и стеклования $T_x - T_g$ в зависимости от температуры стеклования T_g для фторидных и модифицированных по аниону фторидных стекол (F^- - фторидное стекло; Cl^- - фторидное стекло, модифицированное хлором; Br^- - фторидное стекло, модифицированное бромом; I^- - фторидное стекло, модифицированное иодом).

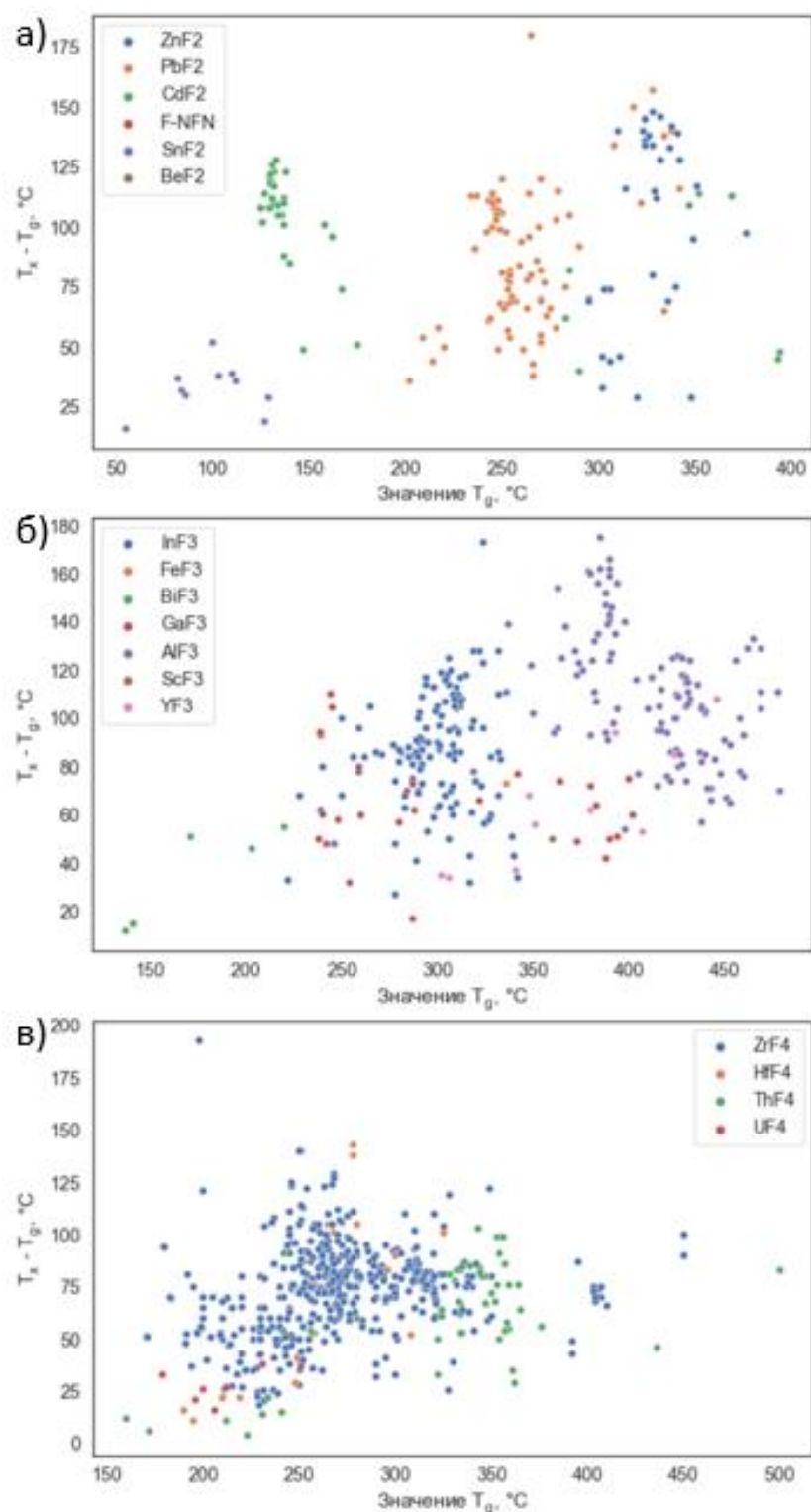


Рис. 27. Значения разности температур кристаллизации и стеклования $T_x - T_g$ в зависимости от температуры стеклования T_g для фторидных и модифицированных фторидных стекол с различными стеклообразователями: (а) стеклообразователи – фториды двухвалентных металлов, (б) стеклообразователи – фториды трехвалентных металлов, (в) фториды четырехвалентных металлов.

Таблица 7. Распределение составов стекол в соответствии с выбранными классификаторами

Граничные условия	$T_g < 600^\circ\text{C}$ $T_x - T_g < 70^\circ\text{C}$	$T_g < 600^\circ\text{C}$ $T_x - T_g > 70^\circ\text{C}$
Количество составов	354	701
Доля в выборке	24.08%	47.69%
Группа	Стекло с низкой устойчивостью к кристаллизации	Стекло с высокой устойчивостью к кристаллизации
Возможное применение	Получение стеклокерамики	Получение волокон

С одной стороны, в выборке были обнаружены составы с низкими значениями разности $T_g - T_x$ (таблица 7), следовательно, их применение в качестве основы для волокон затруднено из-за высокой склонности к кристаллизации. Это обстоятельство свидетельствует о том, что такие составы целесообразно применять в качестве основы для получения стеклокерамик.

С другой стороны, фторидные и модифицированные фторидные стекла являются легкоплавкими материалами, что определяет более низкую температуру вытягивания волокна или получения стеклокерамики для указанных составов по сравнению с кварцевыми волокнами (от 1200°C до 1350°C [129]). Таким образом, множество фторидных и модифицированных фторидных стекол делимо на подмножества при помощи классификации по термическим свойствам, что открывает возможность разделения групп составов по областям их возможного применения.

Гипотеза о влиянии модификации на характеристические температуры (Г3). Учитывая результаты проверки Г1 и Г2, можно обнаружить, что модификация состава по аниону может в значительной степени повлиять на термические свойства фторидных стекол (о чем свидетельствует значительный разброс значений термических свойств на рис. 24), однако при подобном подходе качественный характер

соответствующих изменений свойств остается неизвестным. В связи с этим не лишена смысла проверка ГЗ, согласно которой для каждого аниона при модификации состава фторидного стекла возможно привести в соответствие качественную тенденцию влияния на характеристические температуры стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями характеристической температуры до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна-Уитни [130]. В таблице 8 приведены обнаруженные тенденции качественного влияния модификации по аниону на термические свойства стекол в выборке составов.

Таблица 8. Качественное влияние модификации по аниону на характеристические температуры стекол в выборке

Анион	T_g	T_x	T_c	T_m	T_l
Cl^-	<	<	<	<	~
Br^-	~	~	?	~	?
I^-	~	~	?	?	?

Обозначения: < - тенденция к понижению значения, > - тенденция к повышению значения, ? – отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ - неявная тенденция.

В данной модели **CPR** (composition-property relationship – соотношение “состав-свойство”) присутствуют как относительно детально изученные (Cl^-), так и малоизученные (Br^- , I^-) варианты модификации. Положительные или отрицательные тенденции (таблица 8) могут быть связаны с общими закономерностями введения более или менее тугоплавких компонентов. В данном случае следует ориентироваться на следствия из периодического закона, определяющие возрастание или понижение температуры плавления в ряду соединений с разными анионами, например, следующее: “хлориды имеют меньшую температуру плавления, чем фториды, а оксиды – более высокую температуру плавления, чем фториды”. Неявные тенденции могут быть обусловлены значительной перестройкой структуры стекла, например, вследствие образования в сетке полиэдров с другим стеклообразователем или

изменения **КЧ** (координационного числа) исходного стеклообразователя, что может быть аналогично природе борной аномалии, заключающейся в резком скачке на зависимости “состав-свойство” при переходе бора из тройной координации в четверную [131].

Возможные ошибки определения тенденций обусловлены недостатком информации о влиянии замещения стеклообразователей на термические свойства (то есть ошибка определения может быть обусловлена отсутствием возможности учета влияния модификации по катиону стеклообразователя). С позиции теории сеточного строения структуры стекла Захариасена несовершенство полученной модели заключается в следующем:

- она не дает информации о том, существуют ли в зависимости “состав-свойство” максимумы и минимумы, обусловленные возможными структурными перестройками сетки стекла.
- она не дает информации о том, в каком диапазоне изменения состава отражается зависимость “состав-свойство”: до значительной структурной перестройки, после значительной структурной перестройки или в области значительной структурной перестройки.

При проверке данной модели на практике при дизайне модифицированных составов фторидных стекол стоит учесть следующее. Изменение некоторых характеристических температур (а именно, T_x , T_m и T_l) в соответствии с таблицей 8 может быть обусловлено двумя причинами. С одной стороны, вводимый анион может лишь количественно изменить выбранную характеристическую температуру (то есть характеристический пик без значительного изменения формы смещается на термограмме вдоль оси температуры). С другой стороны, вводимый анион может качественно изменить термические свойства (то есть характеристический пик претерпевает смещение на термограмме вдоль оси температуры, при этом появляется еще один характеристический пик в области более низких или высоких температур). Рассмотрим серию примеров:

- Перед экзотермическим пиком кристаллизации проявляется еще один пик кристаллизации. Данной моделью он фиксируется как уменьшение значения T_x .
- Перед эндотермическим пиком плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как уменьшение T_m .
- После эндотермического пика плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как увеличение T_1 .

Вышеуказанные примеры свидетельствуют об изменении характера протекания фазового разделения при нагревании стекла в соответствующих диапазонах температур (в частности, областях, характеризующихся кристаллизацией и плавлением) для модифицированного по аниону фторидного стекла.

Гипотеза о влиянии модификации на устойчивость к кристаллизации (Г4). Поскольку в рамках Г3 был определен характер влияния модификации по аниону на характеристические температуры, вызывает интерес проверка аналогичной ей Г4. Она заключается в том, что возможно выявить характер качественного влияния каждого модифицирующего аниона на критерии устойчивости к кристаллизации стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями критерия устойчивости к кристаллизации до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна-Уитни [130]. В таблице 9 приведены тенденции качественного влияния модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации. В данной модели CPR из-за недостаточного количества данных неопределенных тенденций больше, чем в модели CPR, полученной в результате проверки Г3. Следовательно, модель CPR, представленная в таблице 9, менее информативна, чем модель CPR, представленная в таблице 8. Из этого можно заключить, что на формирование моделей CPR, описывающих изменение устойчивости стекол к кристаллизации при изменении состава, требуется бóльший набор данных о характеристических

температурах, поскольку одна характеристическая температура может служить переменной для нескольких критериев устойчивости к кристаллизации, поскольку последние – явные функции от первых.

Таблица 9. Качественное влияние модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации стекол в выборке

Анион	$T_x - T_g$	K	S	H	T_g/T_m	T_g/T_l
Cl^-	~	~	~	>	~	<
Br^-	~	?	?	~	~	?
I^-	~	?	?	~	?	?

Обозначения: < - тенденция к понижению значения, > - тенденция к повышению значения, ? – отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ - неявная тенденция.

Несовершенство данной модели имеет те же причины и характер, что и модель, полученная в результате проверки ГЗ.

Таким образом, метод контент-анализа впервые позволил решить статистическую задачу классификации и сформировать две качественные модели типа CPR (таблицы 8, 9). Полученные модели CPR могут быть использованы в разработке новых составов фторидных и модифицированных фторидных стекол с заданными термическими свойствами для получения стеклокерамики или оптических волокон.

3.1.2. Контент-анализ параметров Джадда-Офельта ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол

В работе проведен контент-анализ литературных данных о параметрах Джадда-Офельта для выбора новых составов стекол для легирования ионами Er^{3+} .

Гипотеза о распределении составов исследуемых стекол (Г1). Разнообразие значений люминесцентных характеристик связано с разнообразием изучаемых составов. Из этого следует, что для описания особенностей люминесценции требуется описать множество систематизированных в базе данных составов. Таким образом, необходима проверка Г1, заключающейся в том, что множество объектов в выборке

определено фазовыми граничными условиями и граничными условиями по составу. На рис. 28 представлено распределение составов фторидных стекол, активированных ионами эрбия, относительно стеклообразователей из базы данных с параметрами Джадда-Офельта.

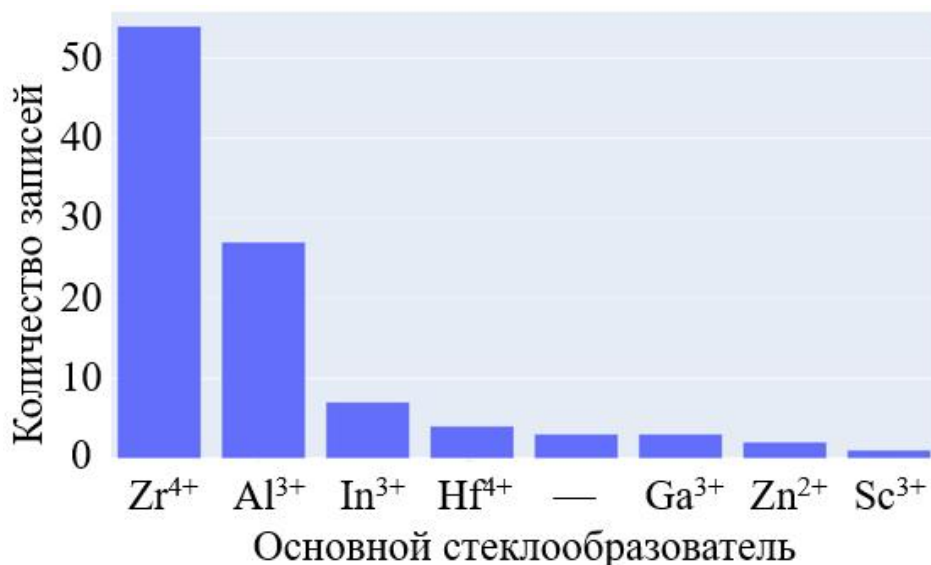


Рис. 28. Распределение количества составов фторидных стекол по основному стеклообразователю. Обозначение: “-” – стекло без фторидного стеклообразователя (стекло, в котором фторидный стеклообразователь замещен оксидом).

Обнаруживается несовпадение состава выборок литературных данных о термических свойствах фторидных стеклах (рис. 25) и литературных данных о параметрах Джадда-Офельта ионов Er³⁺ в матрице фторидных стекол (рис. 28). В последней отсутствуют составы с некоторыми стеклообразователями, указанными в первой. Это может быть связано со следующими причинами. Для активации выбираются матрицы фторидных стекол, характеризующиеся высокой устойчивостью к кристаллизации. Вследствие этого первичный отбор проходят составы со сравнительно высокими значениями T_x-T_g, которые в соответствии с принципом большого беспорядка [132] достигаются путем модификации состава, а именно, увеличением компонентности n. После этого, среди устойчивых к кристаллизации матриц выбираются те, которые характеризуются более

низкой энергией фононов, поскольку за счет этого могут быть реализованы излучательные переходы Er^{3+} с высоким квантовым выходом или излучательные переходы, ненаблюдаемые в матрицах с более высокой энергией фононов. Данные условия резко сокращают количество подходящих для легирования ионами Er^{3+} составов матриц и, соответственно, наборы стеклообразователей. Таким образом, исследуемые выборки ограничены многокомпонентными системами ($n > 4$) на основе фторидов тяжелых металлов (циркония, индия, гафния), алюминия и цинка.

На этом основании можно предложить варианты модификации составов фторидных стекол, в матрицах которых может наблюдаться люминесценция ионов Er^{3+} , аналогичная для описанных составов, то есть претерпевать возбуждение при воздействии известных длин волн и снимать возбуждение по уже описанным путям релаксации. В соответствии с ограничением по устойчивости к кристаллизации и энергии фононов, новые составы можно будет получить путем модификации уже описанных составов более тяжелыми изовалентными катионами и анионами при помощи замещения фторидов-стеклообразователей и фторидов-модификаторов в следующих рядах:

- $\text{AlF}_3 \rightarrow (\text{GaF}_3, \text{ScF}_3) \rightarrow (\text{InF}_3, \text{YF}_3)$
- $\text{ZrF}_4 \rightarrow (\text{TeF}_4, \text{HfF}_4) \rightarrow \text{ThF}_4 \rightarrow \text{UF}_4$
- $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{PbF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$
- $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaBr}_2$
- $\text{NaF} \rightarrow \text{KF} \rightarrow \text{RbF} \rightarrow \text{CsF}$
- $\text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr}$

Предложенные замещения могут быть использованы при синтезе новых матриц для легирования Er^{3+} с учетом следующих ограничений модели CPR (composition-property relationship – соотношение “состав-свойство”):

- Новые составы не выходят из области стеклообразования новых систем.

- Новые матрицы характеризуются изоморфной емкостью, не меньшей по сравнению с исходными матрицами.

Таким образом, рамках Г1 описана литературная выборка составов активированных Er^{3+} фторидных стекол, проведено ее сравнение с выборкой нелегированных фторидных стекол и сделаны прогнозы о фторидных стеклах, в матрицах которых может наблюдаться люминесценция ионов Er^{3+} , с учетом возможных физико-химических ограничений.

Гипотеза о распределении значений параметров Джадда-Офельта в зависимости от состава матрицы (Г2). Поскольку параметры Джадда-Офельта являются характеристиками матрицы, по множеству их значений можно сделать выводы о диапазонах допустимых значений для изучаемого множества составов, их распределениях по составу в зависимости от стеклообразователя и модификации по аниону. Поэтому актуальна проверка Г2, в соответствии с которой множество значений параметров Джадда-Офельта определено, ограничено в плане физического смысла и при этом содержит в себе подмножества, делимые по составу. На рис. 29 представлена визуализация значений параметров Джадда-Офельта, содержащихся в базе данных. Значения Ω_2 находятся в диапазоне от $1 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ до $6 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 29а, 29б), Ω_4 - в диапазоне от $0.7 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ до $2.3 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 29а, 29в), Ω_6 - в диапазоне от $0.2 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ до $1.85 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 29а, 29г). Это ожидаемо, так как обычно диапазон значений Ω_2 значительно шире соответствующих диапазонов для Ω_4 и Ω_6 [133]. Указанный факт связан с тем, что величина Ω_2 отражает информацию об эффектах ближайшего окружения, характеризующихся высоким влиянием на ион РЗЭ (ковалентность связей РЗЭ-лиганд и точечная симметрия центров редкоземельных ионов), тогда как параметры Ω_4 и Ω_6 подвержены влиянию менее значимых далекодействующих эффектов (в частности, Ω_6 связан с оптической основностью матрицы) [134]. Большая часть составов из выборки характеризуется значениями Ω_2 менее 3×10^{-20} (рис. 29б, 29д), причем эта часть составов в значительной степени представлена немодифицированными

по аниону составами (рис. 29е). Модифицированные составы, в свою очередь, характеризуются значениями Ω_2 , распределяющимися по всему диапазону значений Ω_2 , свойственных для выборки составов.

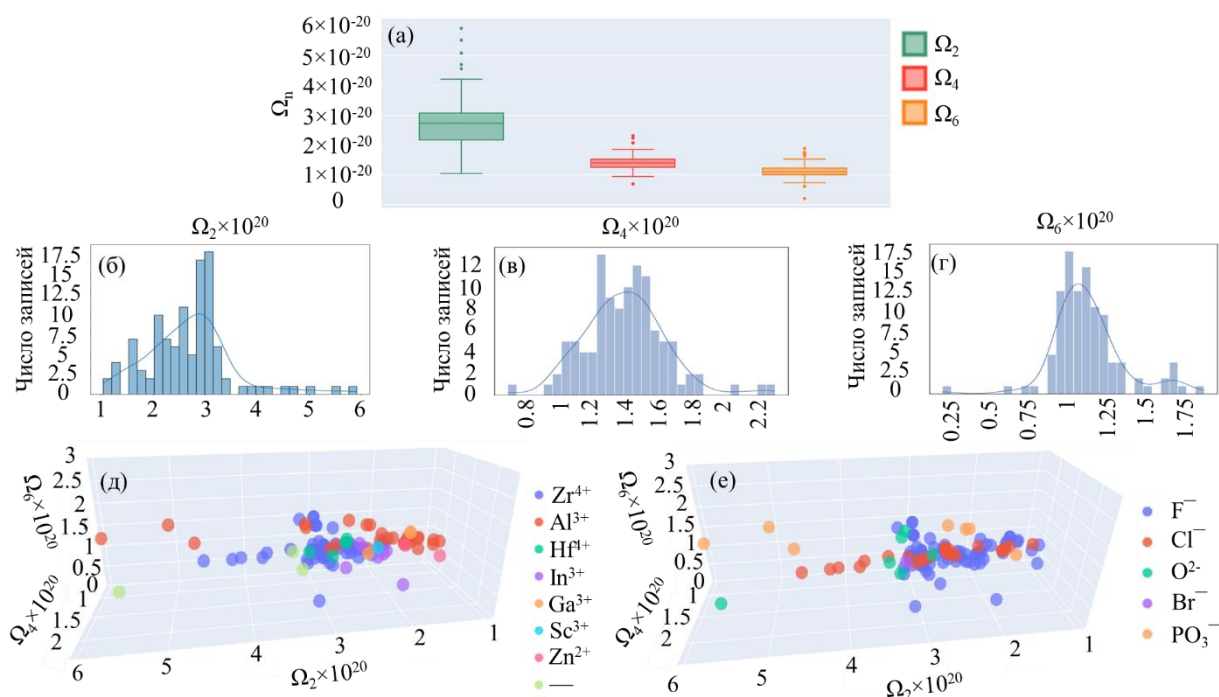


Рис. 29. Значения параметров Джадда-Офельта: (а) Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 в виде диаграмм размаха, (б) Ω_2 в виде диаграммы значений, (в) Ω_4 в виде диаграммы значений, (г) Ω_6 в виде диаграммы значений, (д) Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 по основному стеклообразователю в трехмерных координатах, (е) Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 по модификации по аниону в трехмерных координатах.

Однако, модификация может приводить к увеличению значений Ω_2 , что можно объяснить возрастанием ковалентности связи “РЗЭ³⁺-лиганд” или увеличением асимметричности окружения иона в результате внедрения нефторидных анионов в сетку фторидного стекла.

На рис. 30а-30е приведены зависимости параметров Джадда-Офельта от стеклообразователя и модификации по аниону. Среди составов наименее подробно описаны стекла со стеклообразователями Zn²⁺ и Sc³⁺, а среди составов, модифицированных по аниону, наименее подробно описаны стекла,

модифицированные анионами Br^- , вследствие небольшого количества соответствующих литературных данных.

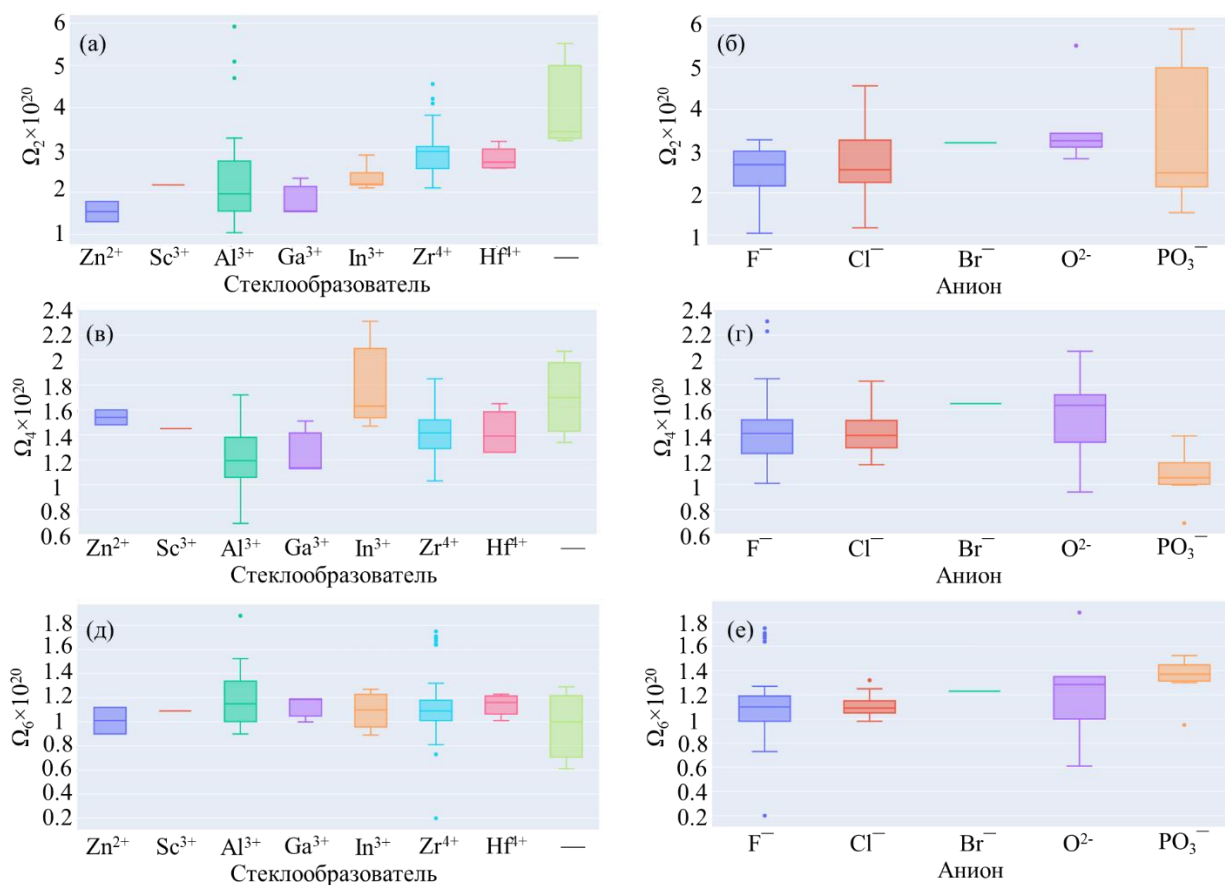


Рис. 30. Значения параметров Джадда-Офеля в виде диаграмм размаха: (а,б) Ω_2 , (в,г) Ω_4 , (д,е) Ω_6 для стекол с различными стеклообразователями (а,в,д), для стекол с различными модификациями по аниону (б,г,е).

Стоит ожидать, что распределения значений Ω_2 для фторидных стекол, модифицированных хлоридами и бромидами, будут расширяться за счет новых составов с более высокими значениями Ω_2 , поскольку данный параметр возрастает при увеличении ковалентности связи “РЗЭ³⁺-лиганд” в ряду: $\text{Er}^{3+}-\text{F}^- < \text{Er}^{3+}-\text{Cl}^- < \text{Er}^{3+}-\text{Br}^- < \text{Er}^{3+}-\text{I}^-$ и асимметрии окружения РЗЭ.

Таким образом, в рамках Г2 описаны диапазоны значений Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 для составов стекол из литературной выборки, объяснено влияние состава стекла на значение Ω_2 и сделаны прогнозы о диапазоне значений Ω_2 для активированных Er^{3+} фторидных стекол, модифицированных Br^- .

Гипотеза о двойных неравенствах на основе параметров Джадда-Офельта (ГЗ). В [135] производится попытка сравнения значений параметров Джадда-Офельта для конкретного состава фторидного стекла. Тип двойного неравенства на основе параметров Джадда-Офельта является носителем информации о люминесцентной матрице. Для того, чтобы распространить это суждение на множество фторидных стекол, рассмотрим ГЗ. Она предполагает, что конкретный тип двойного неравенства может служить классификатором составов фторидного стекла с разными особенностями строения или химических связей. В соответствии с рис. 29а распределение значений Ω_2 находится значительно выше распределения значений Ω_4 , которое, в свою очередь, немного выше распределения значений Ω_6 . Из этого можно сделать предположение, что для большинства составов из выборки характерно двойное неравенство $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, а для меньшинства составов - двойное неравенство $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$. Для более детального описания выборки на рис. 31 представлено множество составов фторидных стекол с разными типами двойного неравенства в трехмерных координатах Ω_2 - Ω_4 - Ω_6 .

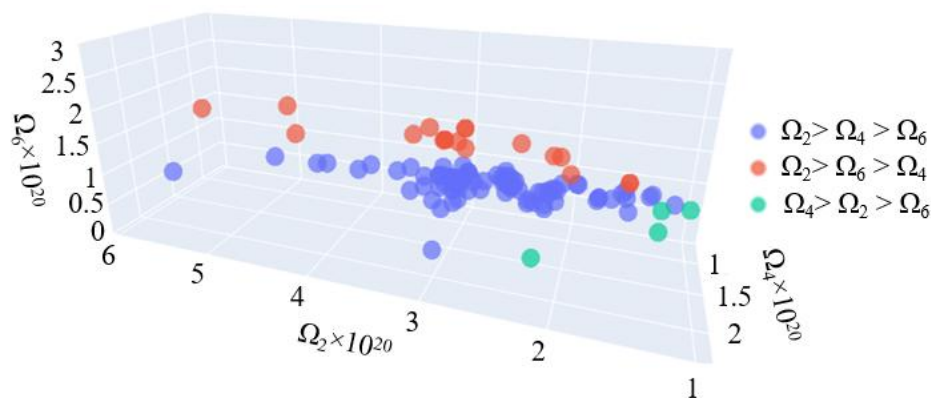


Рис. 31. Распределение составов фторидных стекол по типу двойного неравенства в трехмерных координатах Ω_2 - Ω_4 - Ω_6 .

Кроме двух указанных типов двойных неравенств есть тип $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$, характерный лишь для 4 составов во всей выборке. Получается, что составы фторидных стекол, активированных эрбием, в трехмерном пространстве в координатах Ω_2 - Ω_4 - Ω_6 (при соблюдении системы условий: $\Omega_2 > 0$, $\Omega_4 > 0$, $\Omega_6 > 0$)

можно распределить по трем геометрическим местам точек, которым соответствует конкретное неравенство на основе параметров Джадда-Офельта ($\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ и $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$).

Подобное распределение типов двойных неравенств может быть связано с составом матриц фторидных стекол. В таблице 10 приведены результаты классификации составов из выборки по типу характерного двойного неравенства на основе параметров Джадда-Офельта.

Таблица 10. Распределение составов фторидных стекол по типу двойного неравенства

Множество	Переменная состава	Число составов в множестве
Исходная выборка	Анион	F^- (71), Cl^- (24), Br^- (1), O^{2-} (6), PO_3^- (7)
	Стеклообразователь	Zr^{4+} (62), Al^{3+} (27), In^{3+} (7), Hf^{4+} (4), - (3), Ga^{3+} (3), Zn^{2+} (2), Sc^{3+} (1)
	Компонентность	2 (2), 3 (15), 4 (16), 5 (27), 6 (31), 7 (14), 8 (3), 9 (1)
Составы с $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$	Анион	F^- (57), Cl^- (24), Br^- (1), O^{2-} (4), PO_3^- (1)
	Стеклообразователь	Zr^{4+} (55), Al^{3+} (16), In^{3+} (6), Hf^{4+} (4), - (3), Ga^{3+} (1), Zn^{2+} (1), Sc^{3+} (1)
	Компонентность	2 (2), 3 (15), 4 (7), 5 (23), 6 (27), 7 (9), 8 (3), 9 (1)
Составы с $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$	Анион	F^- (10), Cl^- (0), Br^- (0), O^{2-} (2), PO_3^- (6)
	Стеклообразователь	Zr^{4+} (7), Al^{3+} (9), In^{3+} (0), Hf^{4+} (0), - (0), Ga^{3+} (2), Zn^{2+} (0), Sc^{3+} (0)
	Компонентность	2 (0), 3 (0), 4 (9), 5 (4), 6 (1), 7 (4), 8 (0), 9 (0)
Составы с $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$	Анион	F^- (4), Cl^- (0), Br^- (0), O^{2-} (0), PO_3^- (0)
	Стеклообразователь	Zr^{4+} (0), Al^{3+} (2), In^{3+} (1), Hf^{4+} (0), - (0), Ga^{3+} (0), Zn^{2+} (1), Sc^{3+} (0)
	Компонентность	2 (0), 3 (0), 4 (0), 5 (0), 6 (3), 7 (1), 8 (0), 9 (0)

Видно, что к первому типу относится большинство фторидных стекол и стекол, модифицированных хлоридами, бромидами и оксидами, на основе любых стеклообразователей и с любой компонентностью от 2 до 9, для

которых характерно неравенство $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. Во втором классе присутствуют составы фторидных стекол и стекол, модифицированных оксидами и фосфатами, при этом содержащие такие стеклообразователи как ZrF_4 , AlF_3 и GaF_3 , и представленными 4-6 компонентными системами, для которых характерно неравенство $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$. Третий класс (с характерным неравенством $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$) содержит 4 состава фторидных стекол, не модифицированных по аниону, с относительно высокой компонентностью, равной 6 и 7. Из этого можно заключить, что стекла из третьего класса характеризуются наибольшей ионностью связи “РЗЭ³⁺-лиганд” и наименее разупорядоченным окружением ионов Er^{3+} , а стекла из первого и второго классов – сравнительно высоким ковалентным вкладом в связь “РЗЭ³⁺-лиганд” и наиболее разупорядоченным окружением ионов Er^{3+} . Подобное разделение на три класса является результатом влияния не только катионов-стеклообразователей и модификации по аниону, но и катионов-модификаторов и катионов-стабилизаторов, не учтенных в наборе использованных переменных состава.

Таким образом, в рамках ГЗ показано, что двойное неравенство на основе параметров Джадда-Офельта может быть использовано в качестве характеристики, дополнительной по отношению к параметрам Джадда-Офельта с точек зрения теории химической связи (при характеристике ионности связи “ Er^{3+} -лиганд”) и теории строения вещества (при характеристике симметрии окружения ионов Er^{3+}).

С помощью метода контент-анализа на основании выборки с литературными данными были изучены особенности люминесцентных свойств фторидных стекол, активированных Er^{3+} . Данный метод позволил сформировать качественную модель типа CPR, описать множество значений люминесцентных свойств на примере параметров Джадда-Офельта и проверить информативность эмпирического критерия на основе двойных неравенств $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ и $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$. Рассмотренные в работе особенности связи “ Er^{3+} -лиганд” и асимметрии окружения иона Er^{3+} для

фторидных стекол расширяют возможности описания данного класса оптических материалов с точек зрения теории химической связи и теории строения вещества.

3.2. Синтез и оптические свойства фторидных стекол

Идентификация стекол. В работе синтезировали фторцирконатные и фторгафнатные стекла составов $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (ZBLAN) и $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (HBLAN) соответственно. Для идентификации образцов полученных стекол изучали состав и фазовую однородность. Мольные составы стекол ZBLAN и HBLAN, определенные с использованием метода СЭМ, приведены в таблице 11.

Таблица 11. Составы полученных стекол, определенные методом СЭМ

Состав шихты	Состав образца
$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	$58\text{ZrF}_4 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 5\text{AlF}_3 \cdot 16\text{NaF}$
	$57\text{ZrF}_4 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$
$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	$56\text{HfF}_4 \cdot 18\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 7\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$
	$55\text{HfF}_4 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 6\text{AlF}_3 \cdot 18\text{NaF}$

Данные по составу позволяют заключить, что в ходе синтеза во фторидных системах происходит обеднение фторидом циркония или гафния не более, чем на 3 мольных процента, что объясняется их наибольшей летучестью по сравнению со всеми остальными компонентами. Однако отклонениями состава в результате синтеза можно пренебречь, поскольку содержание ZrF_4 или HfF_4 как основного компонента в стеклообразующей системе варьируется в диапазоне от 50 до 60 мольных %.

Фазовая однородность образцов стекол проверялась методом РФА. На рис. 32 представлены рентгенодифрактограммы полученных стекол. Обнаружено характерное аморфное гало для каждого образца, которое находится в диапазоне углов 2Θ от 10° до 60° , при этом размытые максимумы гало расположены в следующих координатах: 15° , 25° и 48° .

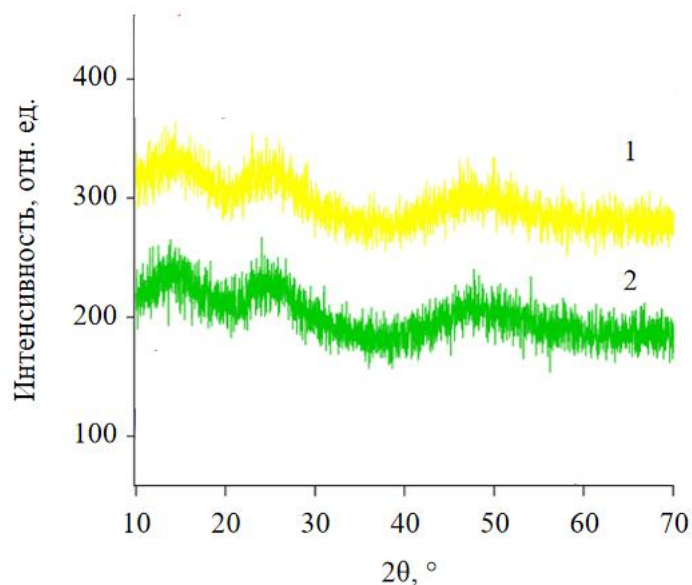


Рис. 32. Рентгенодифрактограммы фторидных стекол:

1 - $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$;

2 - $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$.

Таким образом, дифракционные данные свидетельствуют о том, что полученные образцы фторцирконатных и фторгафнатных стекол не содержат кристаллических включений.

Оптическое пропускание стекол. Для применения фторидных стекол, полученных по разработанной методике, в качестве матриц для легирования ионами Er^{3+} и Ce^{3+} необходимо исследование их оптического пропускания, а именно, определение диапазона пропускания и характерных полос поглощения, которые могут перекрываться с полосами эмиссии ионов P^{3+} и тем самым ухудшать люминесцентные свойства активированных фторидных стекол в УФ- и ИК-диапазоне.

Чтобы определить оптическое пропускание фторидных стекол, были синтезированы стекла составов $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (ZBLAN) и $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (HBLAN). На рис. 33 приведены спектры пропускания фторидных стекол, полученных по предложенной методике (раздел 2.1.1.2). Как видно из рис. 33, полученные стекла характеризуются диапазоном пропускания от ближнего УФ-диапазона до среднего ИК-диапазона, что делает их перспективными матрицами для легирования

ионами $P3^{3+}$. УФ-края пропускания (на уровне 50 % пропускания) стекол ZBLAN и HBLAN составили 256 и 225 нм соответственно. ИК-края пропускания (на уровне 50 % пропускания) стекол ZBLAN и HBLAN оказались равны 7.6 и 8.05 мкм соответственно. Поскольку УФ полоса люминесценции церия (300 нм) и ИК полосы люминесценции эрбия (1.5 и 2.8, 3.4 мкм) расположены в области прозрачности стекол ZBLAN и HBLAN данные стекла пригодны для легирования этими ионами.

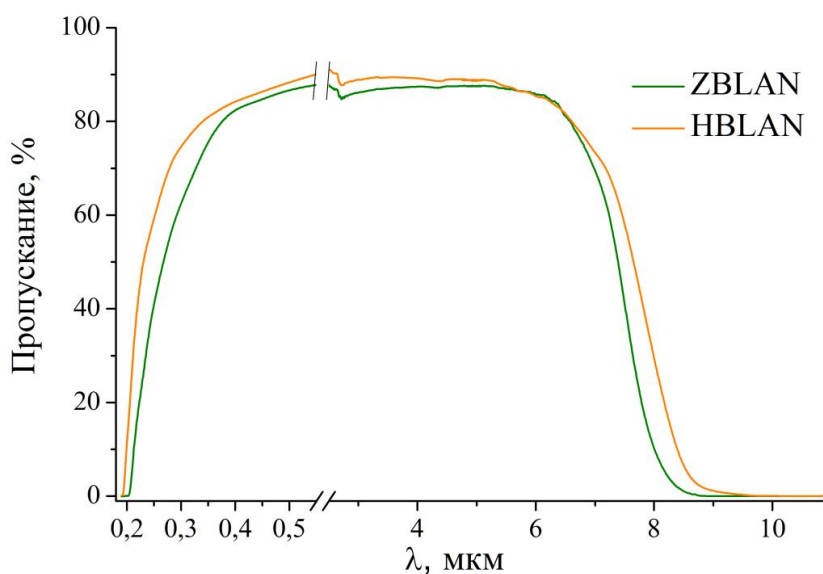


Рис. 33. Спектры пропускания фторцирконатного (ZBLAN) и фторгафнатного (HBLAN) стекол. Составы стекол приведены в таблице 12.

Обнаружено, что во фторгафнатном стекле ИК-край пропускания смещен в длинноволновую область по сравнению со фторцирконатным стеклом вследствие более низкочастотных колебаний валентных связей $Hf-F$ по сравнению со связями $Zr-F$, что обусловлено большей атомной массой гафния по сравнению с атомной массой циркония.

Известно, что УФ-край пропускания стекла определяется электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости, т.е. шириной запрещенной зоны. УФ-край пропускания фторгафнатного стекла смещен в сторону меньших длин волн по сравнению с фторцирконатным стеклом. Это обусловлено большей шириной запрещенной зоны (ΔE) фторгафнатного стекла из-за большей ионности связи $Hf^{4+}-F^{-}$ по сравнению с $Zr^{4+}-F^{-}$,

вследствие более низких потенциалов ионизации для гафния (6.78–33.3 эВ), чем для циркония (6.84–34.3 эВ) [136].

На рис. 34 приведены диаграммы Тауца фторцирконатного и фторгафнатного стекол. Методом Тауца определены оптические ширины запрещенной зоны E_g стекол ZBLAN и HBLAN: 5.94 эВ и 6.18 эВ соответственно.

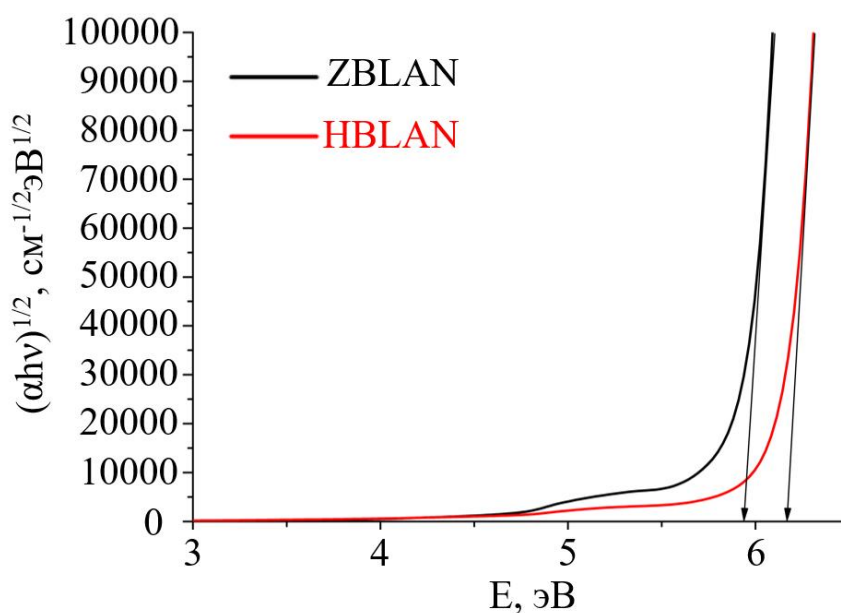


Рис. 34. Диаграммы Тауца стекол ZBLAN и HBLAN. Составы стекол приведены в таблице 12.

Полученные результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12. Составы фторидных стекол и их оптические свойства

№	Состав, мол.%	коэффициент поглощения на $\lambda=2,8$ мкм, см^{-1}	Край УФ пропускания, мкм	Край ИК пропускания, мкм	Ширина запрещенной зоны, эВ
1	$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	0.054	0.256	7.6	5.94
2	$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	0.042	0.225	8.05	6.18

Также стоит отметить, что в области 2.8 мкм находится полоса поглощения, соответствующая колебаниям OH^- групп. На рис. 35 приведены спектры поглощения полученных стекол в области поглощения OH^- группы.

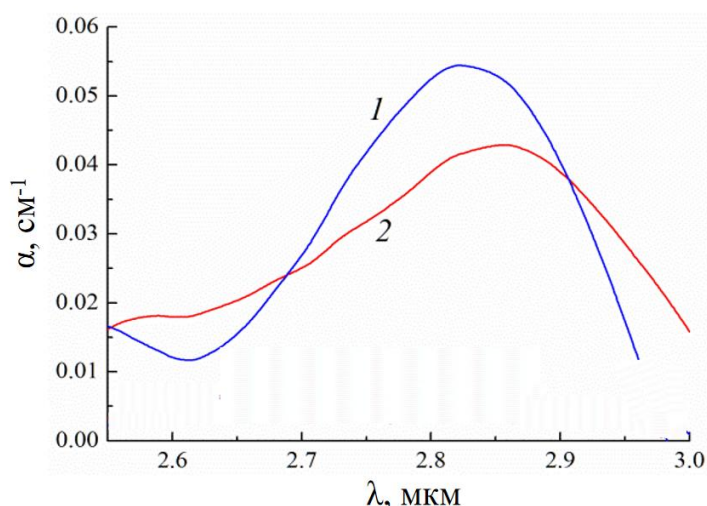


Рис. 35. Спектры поглощения фторцирконатного (1) и фторгафнатного (2) стекол в области 2.6-3.0 мкм. Нумерация составов приведена в таблице 12.

Расчет коэффициента поглощения α показывает, что в стеклах ZBLAN и HBLAN, полученных по предложенной методике (раздел 2.1.1.2), его величина находится в пределах 0.04-0.055 см^{-1} .

3.2.1. Заключение по разделу 3.2.

Таким образом, показано, что модификация состава фторцирконатных стекол HfF_4 приводит к расширению диапазона пропускания как в УФ-, так и ИК- области. Диапазон пропускания полностью замещенного фторидом гафния стекла состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ составил 0.225-8.05 мкм по сравнению с 0.256-7.6 мкм для фторцирконатного стекла аналогичного состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$. Рассчитаны значения ширины запрещенной зоны стекол ZBLAN (5.94 эВ) и HBLAN (6.18 эВ). Стекла синтезированные по стандартной методике, описанной в разделе 2.1.1.2, имеют на спектрах пропускания в области 2.8 мкм полосу поглощения OH^- группы с коэффициентом поглощения α в пределах 0.04-0.055 см^{-1} .

Полосы поглощения примесного кислорода могут перекрываться с полосами излучения активаторов, а также с кислородом могут быть связаны высокочастотные фононы, которые увеличивают скорость безызлучательных переходов в ионах активаторов, что приводит к ухудшению люминесцентных

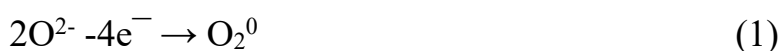
характеристик активных сред, особенно, в ИК-области. Для удаления нежелательных кислородсодержащих примесей в работе использовали фторирующие агенты, выделяющие при термоллизе фтор – XeF_2 и CeF_4 .

3.3. Исследование стекол, активированных Er^{3+}

3.3.1. Исследование влияния обработки шихты дифторидом ксенона на люминесцентные свойства фторцирконатных стекол, активированных Er^{3+} , в ближнем ИК-диапазоне

Поскольку полученные ранее фторидные стекла характеризуются полосой поглощения OH^- групп в области 2.8 мкм (рис. 35), которая перекрывается с полосой люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$, это понижает интенсивность люминесценции ионов Er^{3+} . Поэтому была разработана методика получения фторцирконатных стекол, активированных Er^{3+} , с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей и изучено влияние обработки фторирующим агентом на их люминесцентные свойства.

В работе использовалась предварительная обработка шихты для легирования фторирующим агентом XeF_2 в тefлоновом реакторе при 300°C в течение 1 часа до проведения высокотемпературного синтеза нелегированного стекла. Выбор дифторида ксенона в качестве фторирующего агента обусловлен его низкой гигроскопичностью, а также высокой кинетической устойчивостью и низкой температурой плавления ($T_{\text{пл}} = 129^\circ\text{C}$). Единственным побочным продуктом его восстановления является элементарный ксенон. Предполагалось, что обработка фторирующим агентом позволит удалить кислородсодержащие примеси и тем самым улучшить люминесцентные свойства стекла, активированного Er^{3+} на основании полуреакций (1) и (2):



На рис. 36 приведены спектры поглощения активированных ионами Er^{3+} фторцирконатных стекол, полученных как с дофторированием шихты

фторирующим агентом XeF_2 (рис. 36, спектр 2), так и без него (рис. 36, спектр 1).

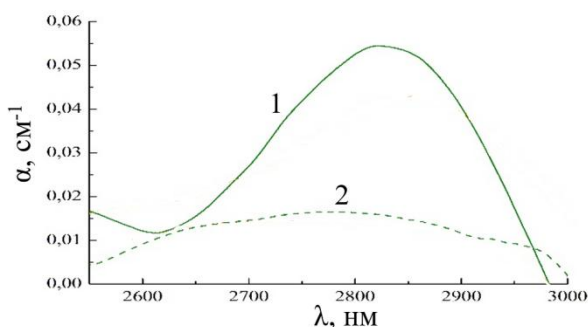


Рис. 36. Спектры поглощения стекол $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 1\text{ErF}_3$: 1 - без дофторирования XeF_2 , 2 - с дофторированием XeF_2 .

Расчет коэффициента поглощения α показал, что обработка фторирующим агентом приводит к снижению содержания OH^- групп во фторцирконатном стекле, активированном Er^{3+} , почти на порядок.

На рис. 37 приведен спектр пропускания фторцирконатного стекла, активированного ионами Er^{3+} .

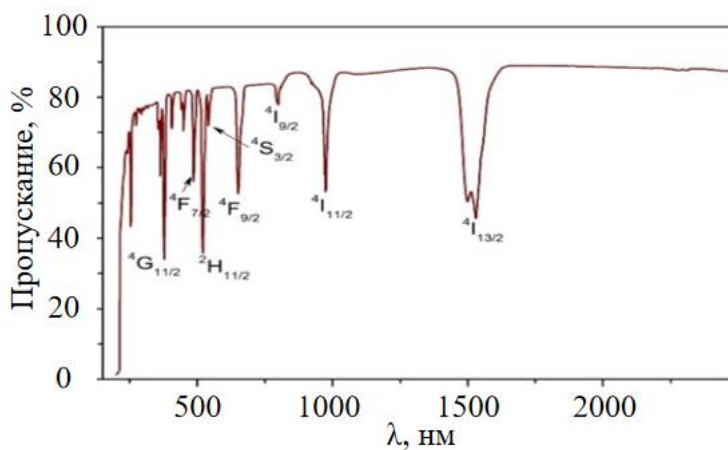


Рис. 37. Спектр пропускания стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 1\text{ErF}_3$.

Для полос поглощения иона эрбия указаны соответствующие возбужденные состояния.

На рис. 38 приведены спектры люминесценции в области 900-1600 нм активированных 1 мол. % ErF_3 фторцирконатных стекол, полученных как с использованием дофторирования XeF_2 , так и без нее.

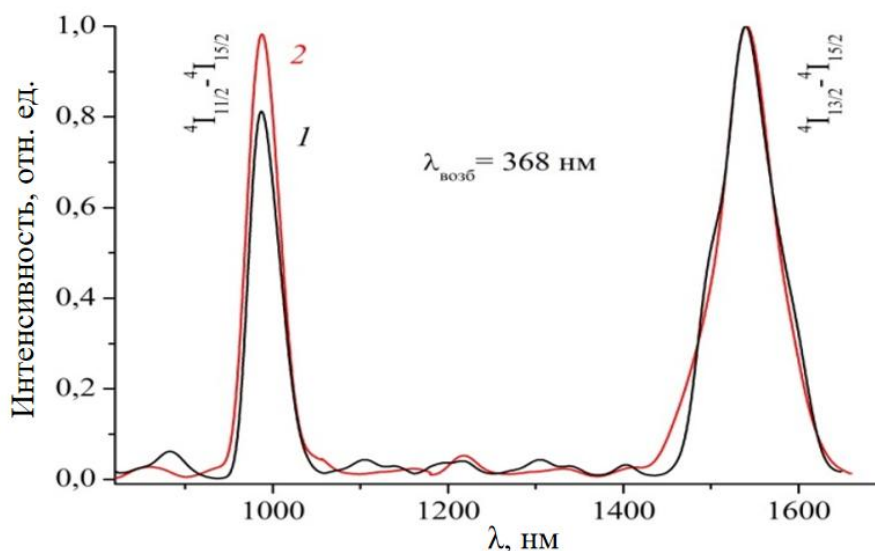


Рис. 38. Нормированные к пику при ~ 1550 нм спектры люминесценции стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 1\text{ErF}_3$: без дофторирования (1) и с дофторированием (2) XeF_2 ($\lambda_{\text{возб}} = 368$ нм).

Обработка исходной шихты XeF_2 приводит к заметному усилению полосы ~ 980 нм (переход ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$) по отношению к полосе ~ 1550 нм (переход ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$) (рис. 38). Относительное усиление полосы ~ 980 нм связано с уменьшением скорости безызлучательных переходов с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ на уровень ${}^4\text{I}_{13/2}$ в результате удаления кислорода. Полоса люминесценции 2.8 мкм так же как и полоса 980 нм обусловлена переходом с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$, поэтому для этой полосы также можно ожидать относительного увеличения интенсивности в стекле с дофторированием дифторидом ксенона.

Таким образом, разработанная методика синтеза активированных Er^{3+} фторидных стекол с использованием предварительной обработки шихты фторирующим агентом XeF_2 позволяет получать стекла с улучшенными люминесцентными свойствами в ближней ИК-области за счет удаления кислородсодержащих примесей, что важно при разработке твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона на основе фторидных стекол.

3.3.2. Исследование люминесцентных свойств фторгафнатных стекол, активированных Er^{3+} , в среднем ИК-диапазоне

Основываясь на контент-анализе параметров Джадда-Офельта для ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол (рис. 28), можно отметить, что люминесцентные свойства фторгафнатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , изучены в значительно меньшей степени, чем во фторцирконатных стеклах, при этом следует ожидать, что они проявляют схожие люминесцентные свойства в ИК-области. Фторгафнатные стекла характеризуются ИК-краем пропускания в области 8.05 мкм (таблица 12), что позволяет наблюдать люминесценцию ионов Er^{3+} в этой матрице в среднем ИК-диапазоне на излучательном переходе $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (2.8 мкм). Именно на этом излучательном переходе разрабатываются твердотельные лазеры среднего ИК-диапазона. В связи с этим в работе синтезированы фторгафнатные стекла состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, активированные ErF_3 в концентрации 0.5 и 2 мол.%, и изучены их люминесцентные свойства в среднем ИК-диапазоне.

Спектр поглощения ионов Er^{3+} в матрице активированного фторгафнатного стекла представлен на рис. 39. На нем отмечены полосы поглощения ионов Er^{3+} с соответствующими уровнями возбужденного состояния. ИК-люминесценцию на переходе $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (2,8 мкм) возбуждали непосредственно на уровень $^4\text{I}_{11/2}$ полупроводниковым лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм.

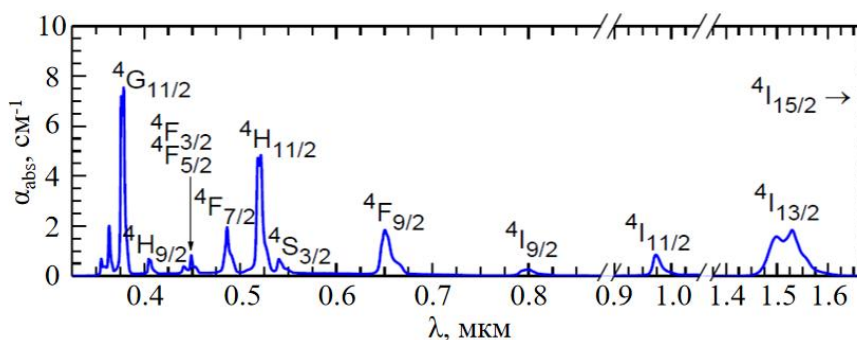


Рис. 39. Спектр поглощения активированного 2 мол. % ErF_3 фторгафнатного стекла состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$.

Для возбуждения ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ сечение поглощения σ_{abs} (характеристика, показывающая вероятность поглощения фотонов по указанному механизму) составило $0.21 \times 10^{-6} \text{ см}^{-2}$ на длине волны 980 нм. Излучательные времена жизни τ_{rad} и коэффициенты ветвления люминесценции $\beta_{JJ'}$ для излучательных переходов ионов Er^{3+} были рассчитаны с использованием стандартной теории Джадда–Офельта и систематизированы в таблице 13.

Таблица 13. Вероятности излучательных переходов ионов Er^{3+} в матрице стекла $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (2 мол. % ErF_3), рассчитанные с использованием теории Джадда–Офельта

$2S+1L_J$	τ_{rad} , мс	$2S'+1L'_J$	λ , мкм	$\beta_{JJ'}$
${}^4I_{13/2}$	8.03	${}^4I_{15/2}$	1.53	1.00
${}^4I_{11/2}$	7.62	${}^4I_{13/2}$	2.71	0.19
		${}^4I_{15/2}$	0.98	0.81
${}^4I_{9/2}$	4.54	${}^4I_{15/2}$	0.8	0.82
${}^4F_{9/2}$	0.56	${}^4I_{15/2}$	0.66	0.92
${}^4S_{3/2}$	0.74	${}^4I_{15/2}$	0.54	0.65

Излучательный переход ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответствует относительно большому значению $\beta_{JJ'}$, равному 19%. Излучательное время жизни в верхнем (${}^4I_{11/2}$) и нижнем (${}^4I_{13/2}$) возбужденных состояниях составляет 7.62 мс и 8.03 мс соответственно. Данные величины для стекол HBLAN больше, чем для фторцирконатных стекол ZBYA ($\tau_{\text{rad}}({}^4I_{13/2}) = 6.82 \text{ мс}$, $\tau_{\text{rad}}({}^4I_{11/2}) = 5.87 \text{ мс}$) [98], ZBLAN ($\tau_{\text{rad}}({}^4I_{13/2}) = 6.44 \text{ мс}$, $\tau_{\text{rad}}({}^4I_{11/2}) = 5.5 \text{ мс}$) [98] и ZBLAY ($\tau_{\text{rad}}({}^4I_{13/2}) = 6.42 \text{ мс}$, $\tau_{\text{rad}}({}^4I_{11/2}) = 5.47 \text{ мс}$) [90]. Таким образом, при модификации состава активированного ионами Er^{3+} фторцирконатного стекла катионами гафния получено фторгафнатное стекло, являющееся перспективной матрицей для твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона.

Поперечное сечение вынужденного излучения σ_{SE} (характеристика, показывающая вероятность эмиссии по указанному механизму) для этого перехода в области 2.8 мкм было рассчитано и представлено на рис. 40. Оно составило порядка $0.51 \times 10^{-4} \text{ см}^{-4}$ на длине волны 2.8 мкм, соответствующей ожидаемой рабочей длине волны ИК-лазера.

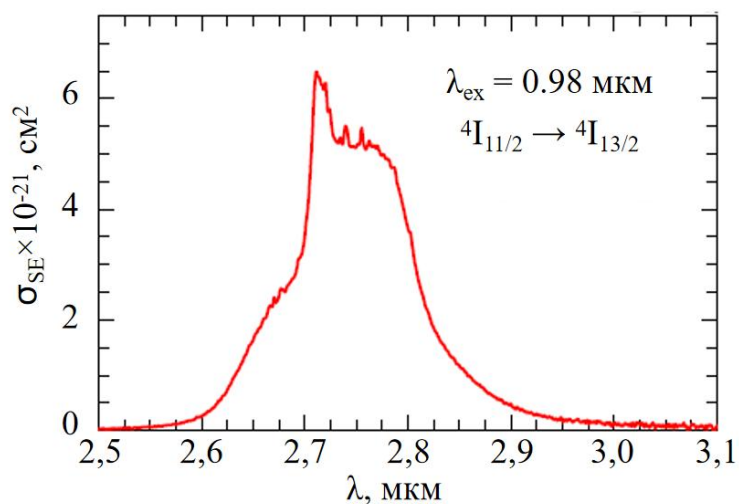


Рис. 40. Спектр поперечного сечения вынужденного излучения стекла $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, активированного 2 мол. % ErF_3 , в области 2.8 мкм.

Было изучено затухание люминесценции с уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ во фторгафнатном стекле, легированном 0.5 мол.% ErF_3 . Соответствующие кривые затухания приведены на рис. 41. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 980 нм.

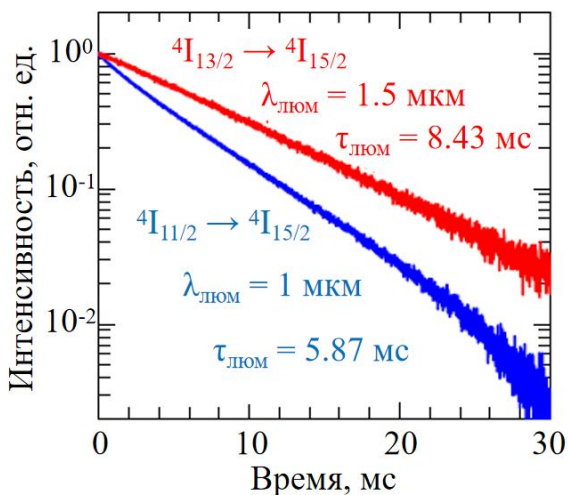


Рис. 41. Кривые затухания люминесценции для стекла $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, активированного 0.5 мол.% ErF_3 , с возбужденных состояний $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$. $\lambda_{ex} = 980$ нм.

Времена жизни τ_{lum} возбужденных состояний $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} в матрице фторгафнатного стекла при моноэкспоненциальной аппроксимации составили 5.87 мс и 8.43 мс соответственно.

Таким образом, показано, что синтезированные фторгафнатные стекла, легированные Er^{3+} , обладают перспективными люминесцентными свойствами (широкополосное излучение в области 2.8 мкм, длительные времена жизни возбужденных состояний ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$) и поэтому представляют интерес для разработки твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона, в том числе и волоконных.

3.3.3. Исследование кристаллизации фторхлорцирконатных стекол, активированных Er^{3+}

Активированная РЗ ионами стеклокерамика может иметь люминесцентные свойства, сходные с монокристаллическими и керамическими люминофорами. Синтезировали фторхлорцирконатное стекло, активированное Er^{3+} , и исследовали процесс его кристаллизации. Сведения о распределении ионов Er^{3+} между аморфной и кристаллической фазами позволят разработать оптимальные условия получения стеклокристаллических лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов на основе фторидхлоридной стеклокерамики, активированной эрбием.

Определение характеристических температур методом ДТА. Для определения температуры термообработки стекла использовали данные ДТА фторхлорцирконатного стекла состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$. На рис. 42 приведена соответствующая кривая ДТА. Из данных ДТА исследованного стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$ видно наличие двух экзотермических пиков кристаллизации. Первый слабый пик при температуре $T_{x1} = 316$ °С характерен для фторидхлоридных стекол, содержащих хлорид бария [112, 137]. Интенсивный пик с $T_x = 342$ °С соответствует температуре начала кристаллизации матрицы фторхлорцирконатного стекла. Значения остальных характеристических температур стекла составили: температура стеклования $T_g = 260$ °С, температура начала плавления $T_m = 424$ °С (таблица 14).

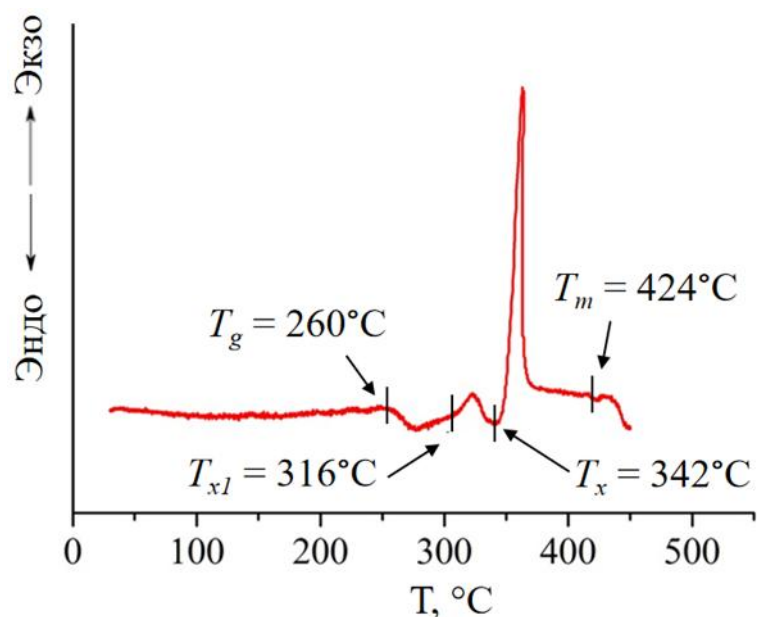


Рис. 42. Кривая ДТА стекла состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$.

Таблица 14. Характеристические температуры стекла

Состав стекла	T_g , °C	T_{x1} , °C	T_x , °C	T_m , °C
$58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$	260	316	342	424

Для получения стеклокристаллических образцов, содержащих хлоридную фазу, была выбрана температура термообработки близкая к T_{x1} , равная **310 °C**.

Определение фаз кристаллизации методом РФА. При термообработке в атмосфере аргона образец $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$ помутнел, что свидетельствует об образовании стеклокерамики. На дифрактограмме образца стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$ наблюдается аморфное гало (Рис. 43а). После термообработки в течение 15 мин при **310 °C** появляются пики низкой интенсивности, соответствующие кристаллическим фазам моноклинного $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, орторомбического BaF_2 и гексагонального BaCl_2 (Рис. 43б). Увеличение времени термообработки приводит к увеличению содержания образовавшихся кристаллических фаз в образце (Рис. 43с,д). Ранее было показано, что при термообработке фторхлорцирконатных и фторхлоргафнатных стекол с высокой

концентрацией BaCl_2 (20 мол %) вблизи температуры первого пика кристаллизации T_{x1} первыми образующимися кристаллическими фазами являются кристаллы гексагонального и орторомбического BaCl_2 [42, 112, 138]. Однако, в [139] методом ПЭМ было обнаружено, что образование кристаллов BaCl_2 протекает одновременно с образованием кристаллов BaF_2 . Как кристаллы BaCl_2 , так и кристаллы BaF_2 могут выступать центрами зародышеобразования на ранних стадиях термообработки для образования кристаллических фаз $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ или $\beta\text{-BaZrF}_6$. Одновременной кристаллизации фторидных и хлоридных фаз также может способствовать более низкое содержание BaCl_2 в исходном составе стекла.

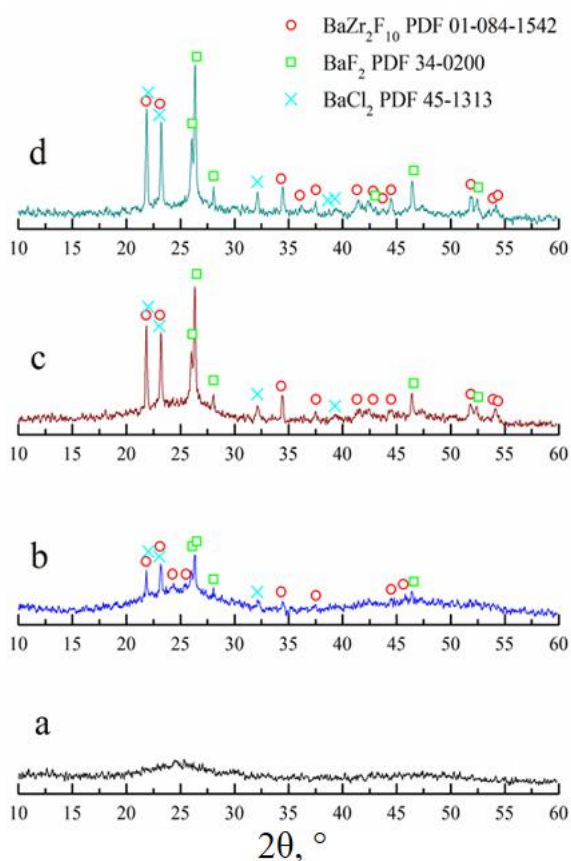


Рис. 43. Рентгенодифрактограмма образца стекла (а), стеклокерамики, полученной термообработкой при 310°C в течение 15 мин (b), 1 ч (c) и 3 ч (d). РФА термообработанных в данных условиях легированных образцов, не показал наличия эрбий-содержащих фаз.

Исследование кристаллизации методом ЯМР ^{35}Cl . В данной работе впервые был использован метод ЯМР ^{35}Cl для исследования кристаллизации фторхлорцирконатных стекол, активированных Er^{3+} . Спектры ЯМР ^{35}Cl как стекол, так и стеклокерамики представляют уширенные одиночные линии с широким максимумом вблизи Ларморовской частоты без каких-либо различимых квадрупольных особенностей (Рис. 44). Для сравнения приведен также спектр поликристаллического гексагонального BaCl_2 (Рис. 44, спектр б), демонстрирующий существенно более узкое распределение интенсивности, что естественно для кристаллического образца.

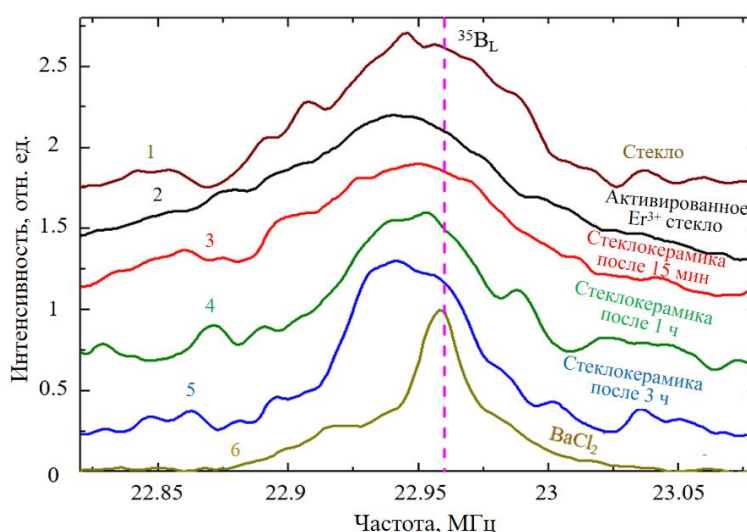


Рис. 44. Спектры ЯМР ^{35}Cl образцов стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (спектр 1, стекло), стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$ (спектр 2, активированное Er^{3+} стекло), стеклокерамик (спектры 3-5, стеклокерамика) и BaCl_2 (спектр 6). Вертикальной пунктирной линией обозначена Ларморовская частота ^{35}Cl ядер ^{35}Cl . Базовые линии спектров расположены на уровнях 1.7, 1.2, 0.9, 0.6, 0.3, 0 для образцов 1-6, соответственно. Время термообработки указано около каждого спектра.

Его симуляция дает оценку квадрупольного расщепления $C_q \approx 1.4$ МГц и довольно высокий параметр асимметрии ≈ 0.9 , что хорошо согласуется с литературными данными для близкого по структуре CaCl_2 [140].

На Рис. 45 построена зависимость полной ширины на полувысоте линии (ПШПВ) от времени термообработки стекла, активированного эрбием, и отмечено значение ПШПВ для нелегированного стекла. Там же приведены значения скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ для обоих образцов. Добавление магнитных ионов Er^{3+} заметно ускоряет скорость релаксации, что ожидаемо как следствие появления дополнительного механизма релаксации на магнитных центрах [141]. Поскольку во всех релаксационных измерениях возбуждался в основном центральный переход $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, кривые восстановления аппроксимировали двухэкспоненциальной зависимостью [142]:

$$I = I_0 + (I_{\max} - I_0)[1 - 0.9 \cdot \exp(-\tau/T_1) - 0.1 \cdot \exp(-\tau/(6 \cdot T_1))], \quad (1)$$

где τ – время, прошедшее после насыщающей последовательности, а I_0 и I_{\max} – аппроксимирующие параметры, соответствующие минимальной и максимальной интенсивности.

Также активация стекла эрбием ведет к заметному уширению линии ЯМР (Рис. 44), что можно связать с магнитными сдвигами, вызванными локальными полями от Er^{3+} : низкая концентрация и стохастическое распределение в стекле как эрбия, так и хлора приводит к дисперсии таких сдвигов, сопоставимой с их абсолютными значениями. Характерные значения локальных полей при этом можно оценить как $\text{ПШПВ}/\gamma^{35} \sim 0.03$ Тл, что мало для магнетика, но представляется реалистичным для сильно рассеянных магнитных центров.

Последующее уменьшение ширины линии и скорости релаксации при термообработке стекла можно объяснить двумя причинами. Во-первых, атомы хлора постепенно диффундируют в сторону зерен кристаллизации BaCl_2 , так что характерное расстояние $\text{Er} - \text{Cl}$ растет, и ядра ^{35}Cl все меньше чувствуют влияние магнитных центров. Во-вторых, значения как скорости релаксации, так и ПШПВ в итоге оказываются меньше таковых для нелегированного стекла, что указывает на влияние и другого фактора, а

именно формирования структурного порядка. Кристаллизация, с одной стороны, ведет к уменьшению разброса градиента электрического поля на атомах хлора и сужению линии ЯМР, а с другой – к снижению вероятности релаксации на дефектах. При этом достигнутая после трех часов термообработки ширина линии все еще, примерно, в два раза больше таковой у поликристаллического BaCl_2 (24 кГц), а скорость спин-решеточной релаксации больше, примерно, в 20 раз (0.014 с^{-1} у BaCl_2). Это неудивительно, учитывая, что в BaCl_2 нет магнитных ионов Er^{3+} , хотя также нельзя полностью исключить некоторый вклад ядер хлора с низкосимметричным окружением на границе зерен кристаллизации и вне их.

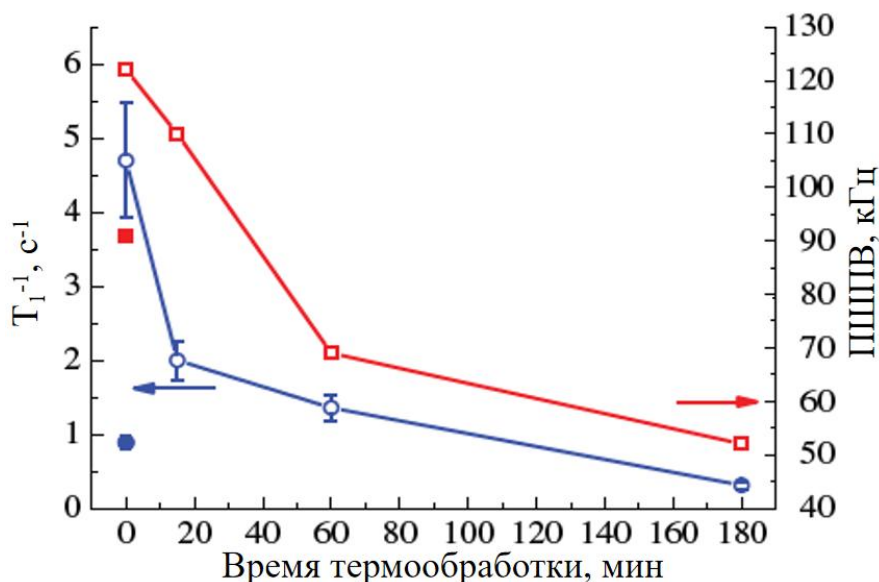


Рис. 45. Зависимости ПШПВ спектров ЯМР ^{35}Cl (красные пустые квадраты, правая шкала) и скорости релаксации $1/T_1$ (синие пустые кружки, левая шкала) от времени термообработки стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 5\text{ErF}_3$. Аналогичными заполненными символами отмечены параметры для стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$.

Из этого следует, что при кристаллизации стекла происходит перераспределение ионов Er^{3+} в объеме образца, при котором ионы Er^{3+} в значительной степени оттесняются из хлоридного окружения во фторидное. Это согласуется с результатами, полученными в работе [143], где наблюдали

коротковолновое смещение линии люминесценции Er^{3+} при термообработке фторхлорцирконатного стекла, вызванное оттеснением ионов эрбия во фторидную фазу.

Таким образом, впервые показано, как ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{35}Cl в совокупности с ДТА и РФА может быть применена в исследовании кристаллизации фторхлорцирконатных стекол, активированных Er^{3+} . Установлено, что ионы Er^{3+} в результате кристаллизации оттесняются во фторидную фазу. Полученная информация о кристаллизации может быть использована при разработке оптимальных условий получения стеклокерамик на основе фторхлорцирконатного стекла, легированного эрбием, с заданными люминесцентными свойствами.

3.3.4. Заключение по разделу 3.3

1. Синтезированы новые составы фторцирконатных и фторгафнатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , проявляющие люминесценцию как в ближней (1 и 1.5 мкм), так и в средней (2.8 мкм) ИК-области.
2. Разработана методика синтеза фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , с пониженным содержанием кислородных примесей. Методом ИК-спектроскопии подтверждено уменьшение концентрации OH^- групп в стекле на порядок, что свидетельствует об эффективности разработанной методики.
3. Изучено влияние обработки фторирующим агентом XeF_2 на люминесцентные свойства фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , в ближней ИК-области. Обнаружено, что удаление кислородных примесей при использовании обработки приводит к усилению полосы ~ 980 нм ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) по отношению к полосе ~ 1550 нм ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) за счет уменьшения скорости безызлучательных переходов с уровня $^4\text{I}_{11/2}$ на уровень $^4\text{I}_{13/2}$.
4. Изучены люминесцентные свойства фторгафнатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , в средней ИК-области. Рассчитаны значения характеристик: сечение поглощения σ_{abs} в области 980 нм, коэффициенты

ветвления β_{JJ} , излучательное время жизни τ_{rad} , поперечное сечение вынужденного испускания σ_{SE} в области 2.76 мкм (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) и определены времена жизни $\tau_{\text{люм}}$ возбужденных состояний ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Синтезированные стекла характеризуются широкополосным излучением в области 2.8 мкм, длительными времена жизни возбужденных состояний ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$, в связи с чем они представляют интерес для разработки твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона, в том числе и волоконных.

5. Изучена кристаллизация фторхлорцирконатных стекол, активированных Er^{3+} . Впервые показано, что ЯМР-спектроскопия на ядрах ${}^{35}\text{Cl}$ в совокупности с ДТА и РФА может быть применена в исследовании кристаллизации фторхлорцирконатных стекол. Методом РФА установлено, что при кристаллизации стекла образуются фазы моноклинного $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, орторомбического BaF_2 и гексагонального BaCl_2 . По данным ЯМР спектроскопии на ядрах ${}^{35}\text{Cl}$ ионы Er^{3+} в результате кристаллизации концентрируются во фторидной матрице и локализуются у границ кристаллов BaCl_2 .

Подытоживая раздел 3.3, можно заключить, что синтезированные в работе активированные Er^{3+} фторцирконатные стекла, фторгафнатные стекла и стеклокерамика на основе фторхлорцирконатного стекла могут рассматриваться в качестве основы для твердотельных лазеров ИК-диапазона. Наличие эмиссии как в ближнем, так и в среднем ИК-диапазонах свидетельствуют о потенциале их практического применения для задач экологического мониторинга, оптической связи и лазерной дальнометрии.

3.4. Исследование стекол, активированных Ce^{3+}

3.4.1. Исследование люминесцентных свойств стекол, активированных CeF_3

Несмотря на меньшую интенсивность свечения по сравнению с монокристаллическими сцинтилляторами, фторгафнатное стекло, активированное Ce^{3+} ($\text{HBLAN}:\text{Ce}^{3+}$) может оказаться перспективным сцинтилляционным материалом благодаря возможности изготовления сцинтиллирующих оптических волокон [144, 145]. В то же время в

аналогичном стекле ZBLAN люминесценция ионов церия при комнатной температуре крайне слаба [146]. В работе синтезировали стекла ZBLAN и HBLAN, активированные ионами Ce^{3+} в концентрации от 0.1 до 5 мол.%, и исследовали люминесценцию ионов Ce^{3+} в данных стеклах при возбуждении рентгеновским и УФ-излучением.

Рентгенолюминесценция фторидных стекол. На рис. 46 приведены спектры рентгенолюминесценции нелегированных и легированных ионами церия стекол ZBLAN и HBLAN.

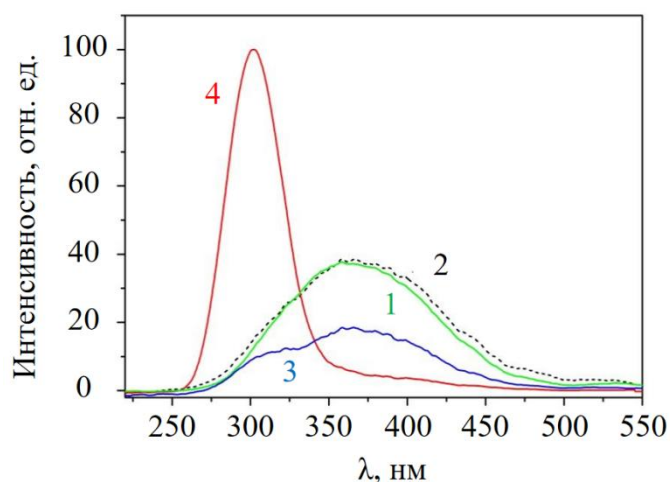


Рис. 46. Рентгенолюминесценция стекол, содержащих Ce^{3+} : ZBLAN (1), HBLAN (2), ZBLAN:3 CeF_3 (3), HBLAN:3 CeF_3 (4).

При рентгеновском возбуждении наблюдается широкая полоса собственной люминесценции с максимумом около 360 нм [147], которую можно приписать самозахваченному экситону по аналогии с фторидами щелочноземельных металлов [148]. Положение полосы собственной люминесценции в ZBLAN и HBLAN практически одинаково в обоих стеклах. Легирование ионами церия приводит к ослаблению собственной полосы и появлению полосы излучения Ce^{3+} с максимумом около 315 нм, обусловленной 5d-4f-переходом в ионе Ce^{3+} . Интенсивность полосы люминесценции Ce^{3+} в стекле ZBLAN, легированном Ce^{3+} , на порядок ниже, чем в стекле HBLAN, легированном Ce^{3+} .

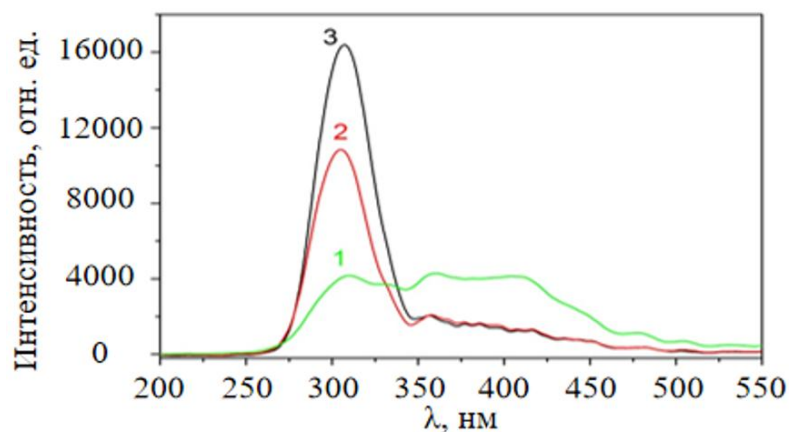


Рис. 47. Спектры рентгеновской люминесценции стекол HBLAN, активированных Ce^{3+} с разными концентрациями CeF_3 : 0.1 мол.% (1), 2 мол.% (2), 5 мол.% (3).

Соотношение интенсивностей полосы собственной люминесценции и полосы люминесценции Ce^{3+} изменяется в пользу собственной люминесценции с уменьшением концентрации Ce^{3+} (рис. 47).

Поглощение в УФ области стекол, легированных Ce^{3+} . На рис. 48 показаны спектры поглощения стекол ZBLAN и HBLAN, легированных ионами церия.

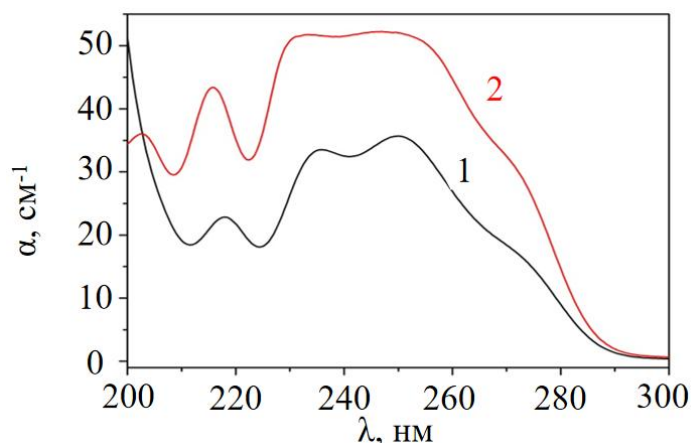


Рис. 48. Спектры поглощения фторидных стекол, активированных Ce^{3+} : ZBLAN:0.1 CeF_3 (1) и HBLAN:0.1 CeF_3 (2).

Спектры поглощения стекол, легированных церием, содержат УФ-полосы, относящиеся к 4f-5d-переходам в ионе Ce^{3+} . Спектр поглощения образца HBLAN, легированного Ce^{3+} , содержит пять полос поглощения в ультрафиолетовой области при 270, 248, 234, 216 и 203 нм. На спектре

поглощения образца ZBLAN, легированном Ce^{3+} , полосы поглощения Ce^{3+} несколько смещены в длинноволновую область по сравнению с образцом HBLAN, легированным Ce^{3+} . Тем не менее, самая коротковолновая полоса для образца ZBLAN, легированного Ce^{3+} , маскируется УФ-краем пропускания стекла. Это обусловлено тем, что во фторцирконатном стекле УФ край пропускания заметно смещен в длинноволновую сторону по сравнению со фторгафнатным стеклом, как это было установлено в разделе 3.1.1. УФ-край пропускания соответствует резкому увеличению коэффициента поглощения с уменьшением длины волны и находится около 200 нм для ZBLAN и при заметно более низких длинах волн для HBLAN.

Фотолюминесценция стекол, легированных Ce^{3+} . На рис. 49 представлены спектры фотолюминесценции стекол, зарегистрированные при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

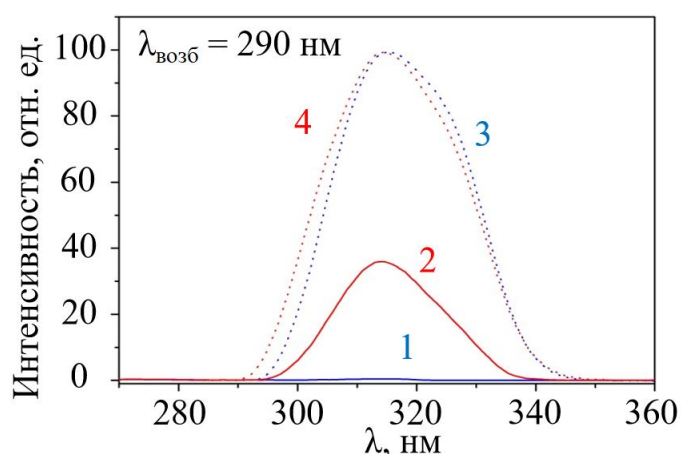


Рис. 49. Спектры фотолюминесценции стекол, активированных Ce^{3+} : ZBLAN:2CeF₃ (1, 3) и HBLAN:2CeF₃ (2, 4) при 300 К (1, 2) и 80 К (3, 4).

УФ-излучение возбуждает люминесценцию в стекле HBLAN, легированном Ce^{3+} , с полосой в области 315 нм при комнатной температуре (рис. 49, спектр 2). Охлаждение до температуры жидкого азота приводит к значительному увеличению интенсивности полосы (рис. 49, спектр 4), что свидетельствует о заметном тушении люминесценции Ce^{3+} в стекле HBLAN, легированном Ce^{3+} , при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции Ce^{3+} в ZBLAN при комнатной температуре крайне мала (рис. 49, спектр 1), но при

температуре жидкого азота она сравнима с интенсивностью люминесценции в HBLAN (рис. 49, спектр 3).

На рис. 50 представлены температурные зависимости фотолюминесценции стекол HBLAN, легированных ионами Ce^{3+} (кривая 1), и ZBLAN, легированных ионами Ce^{3+} (кривая 2), а на рис. 51 - эти же зависимости в координатах $\ln(I_0/I-1) - 1/T$ в соответствии с формулой Мотта для определения энергии активации тушения.

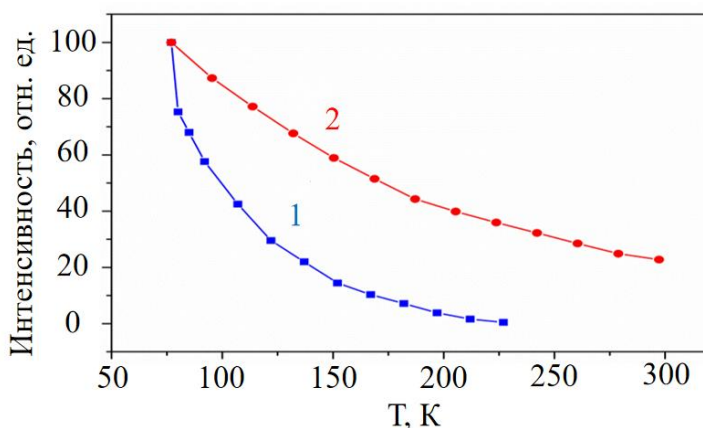


Рис. 50. Температурные зависимости интенсивности люминесценции Ce^{3+} для фторидных стекол: ZBLAN:2CeF₃ (1) и HBLAN:2CeF₃ (2).

Для HBLAN:2CeF₃ зависимость $\ln(I_0/I-1)$ от $1/T$ в диапазоне 77-300 К можно аппроксимировать прямой с наклоном, соответствующим энергии активации 0.037 эВ.

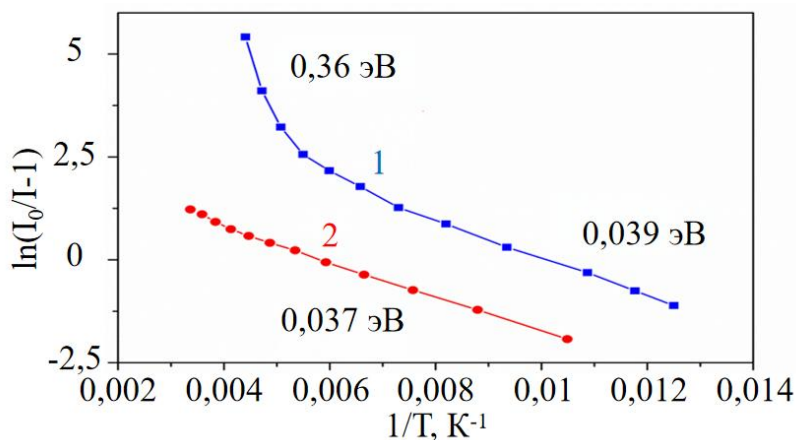


Рис. 51. Температурные зависимости интенсивности люминесценции Ce^{3+} в координатах $\ln(I_0/I-1) - 1/T$ для стекол: ZBLAN:2CeF₃ (1), HBLAN:2CeF₃ (2).

В ZBLAN применение формулы Мотта не привело к спрямлению температурной зависимости тушения, что может быть вызвано сочетанием разных механизмов тушения. В ZBLAN:2CeF₃ линейная аппроксимация в низкотемпературной (77-125 К) части кривой 1 дает близкое значение энергии активации 0.039 эВ, а в высокотемпературной части 200-230 К 0.36 эВ.

Для люминесценции РЗ ионов возможны несколько механизмов термического тушения: 1) ускорение многофононной безызлучательной релаксации с увеличением температуры; 2) термостимулированная ионизация с возбужденного уровня в зону проводимости матрицы; 3) термостимулированный переход электрона с потенциальной кривой возбужденного уровня на потенциальную кривую основного уровня иона РЗ-активатора через точку пересечения потенциальных кривых. Тушение за счет многофононной релаксации для Ce³⁺ маловероятно из-за большой величины зазора между возбужденным 5d уровнем и основным 4f (²F_{7/2, 5/2}) уровнем [149, 150]. Температурное тушение Ce³⁺ обычно объясняется его термической ионизацией путем переноса электрона с возбужденного 5d уровня в зону проводимости матрицы [149, 151, 152]. Учитывая бóльшую ширину запрещенной зоны HBLAN, можно ожидать для него бóльшей энергии активации тушения люминесценции Ce³⁺. Поэтому близкие энергии активации тушения, полученные для стекол HBLAN и ZBLAN при низких температурах, противоречат представлению о ионизационном механизме тушения в этой области температур. Мы предполагаем, что тушение люминесценции при низких температурах происходит через пересечение потенциальных кривых основного и возбужденного состояний Ce³⁺. Сравнительно низкое положение точки пересечения может быть обусловлено неупорядоченной структурой сетки стекла [153]. В таком случае ионизацией Ce³⁺ можно объяснить температурное тушение люминесценции с энергией активации 0.36 эВ, наблюдаемое в ZBLAN при высоких температурах (200-230 К). Эта энергия соответствует разности между энергией нижнего

возбужденного 5d-уровня Ce^{3+} и дном зоны проводимости ZBLAN. Т.к. ширина запрещенной зоны в HBLAN на 0.6 эВ больше, чем в ZBLAN, энергия активации тушения люминесценции в HBLAN должна быть больше, поэтому ионизационный механизм тушения в HBLAN не проявляется в исследованной области температур 77-300 К.

На рис. 52 приведена схема тушения люминесценции Ce^{3+} в ZBLAN и HBLAN.

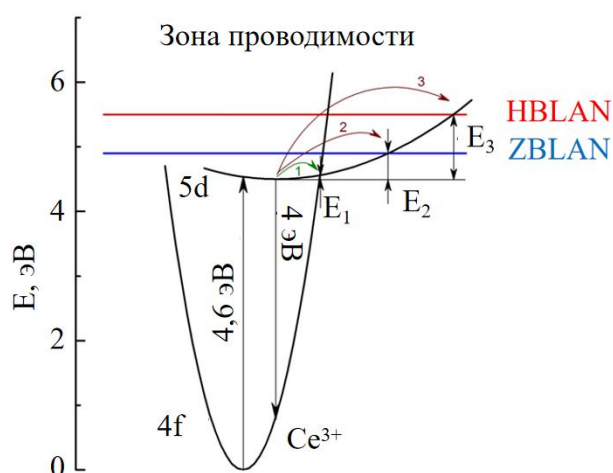


Рис. 52. Иллюстрация различных механизмов тушения люминесценции Ce^{3+} в стеклянных матрицах ZBLAN и HBLAN. Стрелки (1)–(3) на диаграмме конфигурационных координат иллюстрируют тушение 5d-излучения через точку пересечения, тушение 5d-излучения через зону проводимости ZBLAN и тушение 5d-излучения через зону проводимости HBLAN соответственно. E_1 — энергия активации тушения через пересечение потенциальных кривых основного и возбужденного состояний, E_2 и E_3 — энергии активации тушения через ионизацию с возбужденного уровня в матрицах ZBLAN и HBLAN соответственно.

Поскольку для ZBLAN и HBLAN начальные энергии тушения люминесценции близки, можно предположить, что энергетический барьер для тушения люминесценции через точку пересечения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний Ce^{3+} меньше, чем энергии переноса электронов с возбужденного уровня Ce^{3+} в зоны проводимости. В ZBLAN смешанный механизм тушения указывает на близость

потенциальных барьеров для тушения люминесценции через точку пересечения потенциальных кривых и через ионизацию с возбужденного уровня Ce^{3+} в этом стекле.

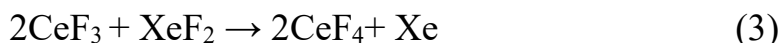
В заключение можно сказать: исследованы оптическое поглощение фторцирконатных и фторгафнатных стекол и люминесценция ионов Ce^{3+} в данных матрицах с различным содержанием CeF_3 при различных температурах. В обоих стеклах наблюдалось тушение люминесценции в интервале температур 77–300 К. При низких температурах в обоих стеклах тушение происходит через точку пересечения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний Ce^{3+} , находящуюся ниже зоны проводимости стекол ZBLAN и HBLAN, с энергиями активации ≈ 0.04 эВ. При температурах выше 200 К в HBLAN механизм тушения остается прежним, а в ZBLAN более значительную роль в тушении начинает играть ионизация с возбужденного 5d уровня иона Ce^{3+} с энергией активации ≈ 0.4 эВ. Таким образом, различие в механизмах тушения люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN в исследованном температурном интервале обусловлено разницей в ширине запрещенных зон этих стекол.

Полученные фторгафнатные стекла, активированные Ce^{3+} , могут быть перспективным сцинтилляционным материалом, учитывая возможность вытягивания в виде сцинтилляционных волокон.

3.4.2. Синтез безводного CeF_4 и изучение его гидратации на воздухе

В работе впервые получен безводный CeF_4 для синтеза активированных Ce^{3+} стекол. Поскольку в ходе термолиза CeF_4 может выделять фтор [55], мы предложили использовать его для одновременного удаления кислородсодержащих примесей из стекол и их активации ионами-активаторами Ce^{3+} . Т.к. в синтезе фторидных стекол очень важна чистота по кислороду, разработка методики получения безводного CeF_4 необходима для предотвращения попадания примесей гидроксильной группы и кислорода в шихту при синтезе активированных ионами Ce^{3+} стекол.

Синтез безводного CeF₄. Синтез тетрафторида церия проводили по реакции (3):



Для фторирования брали 1 г CeF₃ (99.9%, ООО “Ланхит”) и 0.64 г XeF₂ (99.5%, Acros Organics). Фторирование трифторида церия дифторидом ксенона происходит при температуре около 300°C, когда дифторид ксенона находится в газовой фазе [154].

Реагенты перемешивали в агатовой ступке в сухом боксе, вносили реакционную смесь в тефлоновый тигель, который, в свою очередь, помещали в керамический сосуд, нагреваемый в муфельной печи. Нами экспериментально установлено, что тефлон устойчив к действию дифторида ксенона и сохраняет собственную массу и собственную поверхность без каких-либо видимых изменений при условиях синтеза.

Синтез проводили при ступенчатом нагревании до 330°C в течение 30 мин и выдерживали при 330°C в течение 1 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры за 4 стадии фторирования.

Исходные вещества и синтезированные образцы тетрафторида церия хранили в эксикаторе над P₂O₅ в пластиковых эппендорфах.

Контроль образования CeF₄ методом РФА. На рис. 53 приведены данные РФА для исходного CeF₃ и образцов после каждого этапа фторирования. При сравнении рентгенодифрактограммы CeF₃ (рис. 53, кривая 1) и рентгенодифрактограммы образца после первой стадии синтеза (рис. 53, кривая 2) обнаружено снижение интенсивностей сигналов от CeF₃ (соответствует карточке PDF 01-072-1436) и возникновение рефлексов, соответствующих CeF₄ (соответствует карточке PDF 01-070-3278). После каждого последующего этапа синтеза интенсивность пиков трифторида церия уменьшается, а тетрафторида церия растет (рис. 53, кривые 2, 3). После проведения 4-го этапа фторирования рефлексы на рентгенодифрактограммах соответствуют только CeF₄.

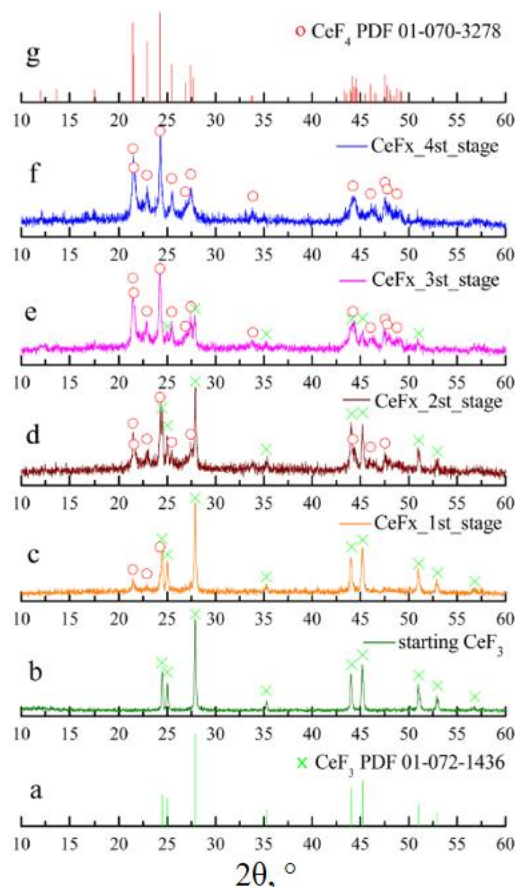


Рис. 53. Рентгенодиффрактограммы образцов в результате постадийного синтеза CeF_4 из CeF_3 .

Для полученного CeF_4 были определены параметры элементарной ячейки по методу Ритвельда.

Таблица 15. Параметры решетки CeF_4 , определенные методом Ритвельда

Источник данных	Пространственная группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	C(°)
Эксперимент	<i>C12/c1</i>	12.605(3)	10.638 (2)	8.239(2)	126.31(2)
COD#1521900	<i>C12/c1</i>	12.588	10.626	8.224	126.240

По их совокупности можно сделать вывод, что экспериментальные данные по тетрафториду церия моноклинной сингонии сходятся с литературными (таблица 15). Таким образом, фторид церия(IV) без примесей фторида церия(III) был получен за четыре стадии фторокисления дифторидом ксенона.

Морфология порошка CeF_4 . На рис. 54 приведена микрофотография СЭМ образца полученного CeF_4 непосредственно после синтеза.

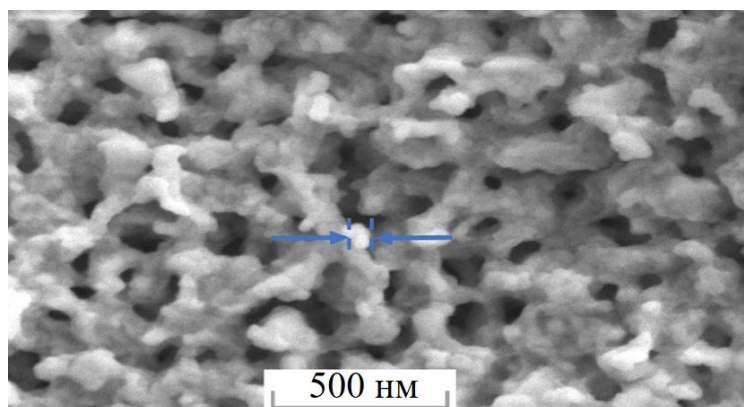


Рис. 54. Микрофотография СЭМ образца CeF_4 .

На микрофотографии частицы сильно агрегированные. Размер отдельной частицы составляет порядка 50 нм (поры размером порядка 100 нм).

Исследование гидратации CeF_4 методом ИК-спектроскопии. На рис. 55 приведены ИК-спектры порошков исходного CeF_3 (кривая 1) и полученного CeF_4 непосредственно после синтеза (кривая 2) и выдержанного на воздухе в течение 7 дней (кривая 3) и 3 месяцев (кривая 4). Отнесение полос на ИК-спектрах образцов CeF_4 систематизировано в приложении.

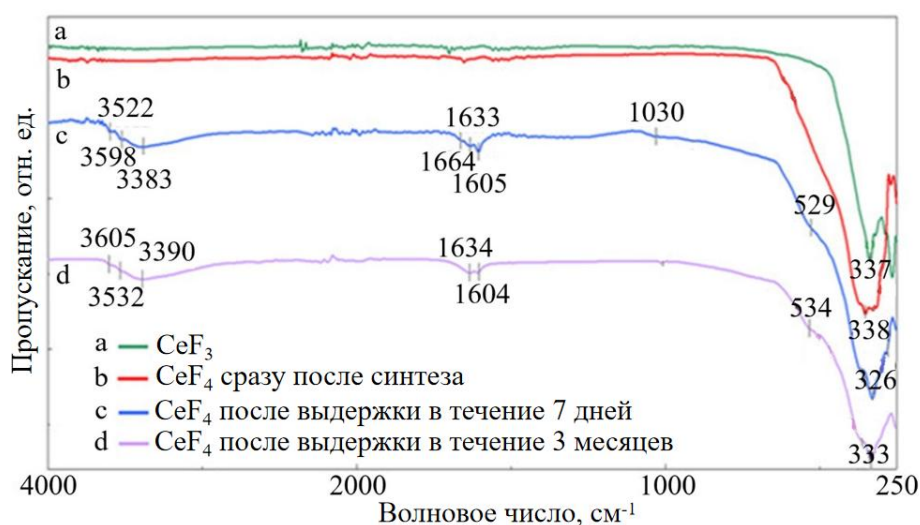


Рис. 55. ИК-спектры: 1 - CeF_3 , 2 - CeF_4 , 3 - CeF_4 через 7 дней выдержки на воздухе, 4 - CeF_4 через 3 месяца выдержки на воздухе.

ИК-спектр синтезированного CeF_4 в диапазоне $4000\text{-}225\text{ см}^{-1}$ (рис. 55, кривая 2) содержит широкую полосу в области 338 см^{-1} , отвечающую за валентные колебания F-Ce-F, что согласуется с экспериментальными и расчетными данными [155, 156]. Координационный полиэдр ионов церия(IV) в

кристаллическом CeF_4 представляет собой квадратную антипризму, которую составляют восемь мостиковых атомов фтора, каждый из которых связан с двумя атомами церия [61]. Уширение высокочастотного плеча полосы $\nu(\text{F}-\text{Ce}-\text{F})$ в спектре CeF_4 относительно этой полосы в спектре CeF_3 (рис. 55, кривая 1) может быть объяснено различием в кристаллических упаковках (триклинная для CeF_3 и моноклинная для CeF_4): диапазон длин связей $\text{Ce}-\text{F}$ в CeF_3 0.239-0.240 нм, а в CeF_4 0.222-0.244 нм [157]. Отсутствие полос $\nu(\text{OH})$ в диапазоне 3800-3100 cm^{-1} и $\delta(\text{HOH})$ в диапазоне 1700-1600 cm^{-1} свидетельствует о том, что синтезированный в данной работе CeF_4 безводный.

На ИК-спектре образца, выдержанного в течение 7 суток (рис. 55с), обнаружены полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{HOH})$ молекул воды. По мнению К. Накамото [158], молекулы воды в неорганических солях могут быть кристаллизационными или координационными. Кристаллизационные молекулы воды связаны слабыми водородными связями с анионами в кристаллической решетке, тогда как координационные молекулы воды присутствуют в координационной сфере иона металла. В зависимости от положения полос колебаний H_2O в ИК-спектрах можно предположить тип связи воды. Чем прочнее связаны молекулы воды в структуре соединения, тем полосы валентных колебаний сильнее смещены в область низких частот, а полосы деформационных колебаний — в область высоких частот [158].

Так, полосы $\nu(\text{OH})$ при 3383 cm^{-1} и $\delta(\text{HOH})$ при 1664 cm^{-1} можно отнести к координационной воде. Тогда как $\nu(\text{OH})$ при 3522, 3598 cm^{-1} , $\delta(\text{HOH})$ при 1633, 1605 cm^{-1} описывают кристаллизационно-связанную. Плечо в области 529 cm^{-1} описывает маятниковые колебания $\rho(\text{HOH})$ связанных молекул воды. На основании зарегистрированных полос, описывающих колебания молекул воды, можно сделать вывод о наличии в структуре различных типов связи H_2O : координационно-связанной с церием и кристаллизационной, входящей в решетку за счет образования водородных связей с фтором. Уширенная

полоса при 1030 см^{-1} относится к колебанию $\delta(\text{O}-\text{H}-\text{F})$ и может указывать на образование водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{F}$ [65].

ИК-спектр образца, выдержанного на воздухе в течение 3 месяцев (рис. 55d), свидетельствует о том, что состав образца принципиально не изменился по сравнению с образцом, выдержанным в течение 7 суток.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии подтверждено, что безводный тетрафторид церия синтезирован по реакции CeF_3 с XeF_2 . Установлено, что при выдержке на воздухе он подвергается гидратации. Положение полос колебаний молекул воды позволяет сделать вывод о том, что часть молекул воды входит в координационную сферу церия, а другая часть образует кристаллогидраты с фторидом церия(IV) за счёт водородных связей $\text{OH}\dots\text{F}$ в решётке.

ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{19}F . Для дополнительного подтверждения полноты протекания процесса фторирования трифторида церия до тетрафторида были сняты спектры ЯМР ^{19}F порошка кристаллического CeF_4 (рис. 56).

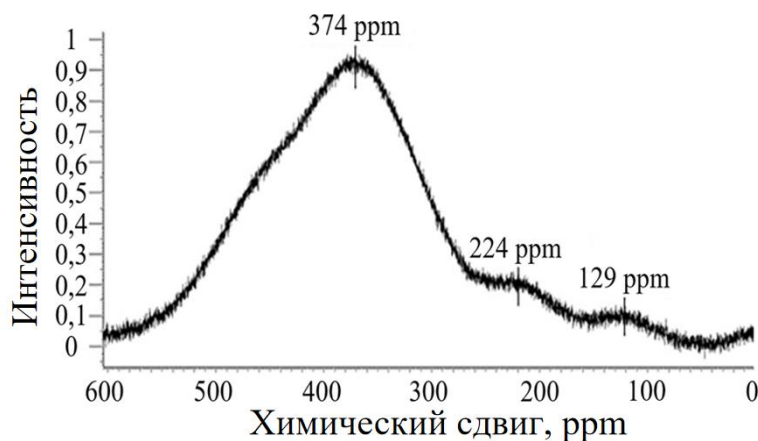


Рис. 56. Спектр ЯМР ^{19}F порошка CeF_4 .

Спектр представлен тремя полосами - 374 м.д., 224 м.д. и 129 м.д., которые относятся к мостиковым ионам фтора, расположенным между атомами церия $\text{Ce}-\text{F}-\text{Ce}$, и близки к положению сигнала CeF_4 [61], в котором одномерный экспериментальный спектр ЯМР ^{19}F MAS подтверждается смоделированным одномерным спектром. Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии на

ядрах фтора было однозначно подтверждено образование CeF_4 в результате использования разработанной методики.

Термическое разложение CeF_4 после выдержки на воздухе в течение 3 месяцев методом термогравиметрии. На рис. 57 приведены кривая ТГА и ее производная по температуре для образца CeF_4 , выдержанного на воздухе в течение 3 месяцев.

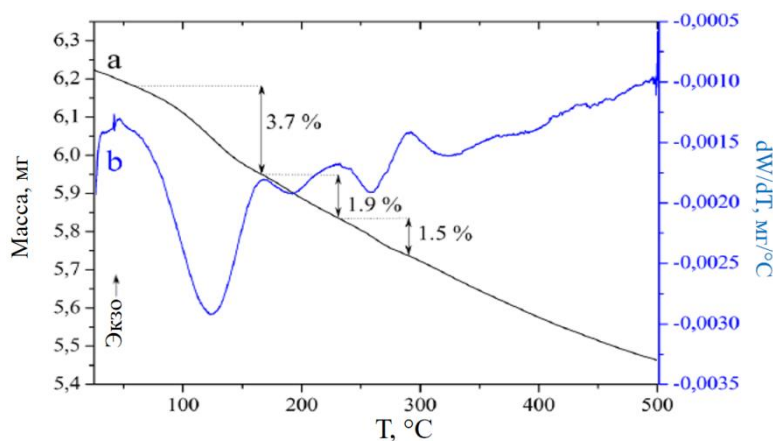


Рис. 57. Кривые ТГА образца CeF_4 , выдержанного на воздухе в течение 3 месяцев: 1 – кривая потери массы, 2 – производная потери массы по температуре.

На кривой производной ТГА от температуры (рис. 57, кривая b) видны три четких эндотермических эффекта, соответствующих интервалам разложения образца. Первые два эффекта при $T_1 = 120^\circ\text{C}$ и $T_2 = 191^\circ\text{C}$ относятся к выделению кристаллизационной H_2O , связанной в решетке водородными связями $\text{O}-\text{H}\dots\text{F}$ различной прочности. Эти процессы соответствуют потерям массы $\Delta m_1 = 3.7\%$ и $\Delta m_2 = 1.9\%$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами изучения термического разложения гидратов фторидов лантаноидов ($110\text{--}200^\circ\text{C}$) [159]. Следует отметить, что сорбированный газ ксенон, образующийся в результате реакции синтеза, и влага удаляются при начале нагревания, что может приводить к увеличению значения Δm_1 . Третий эндоэффект при $T_3 = 258^\circ\text{C}$ соответствует выходу молекул воды из координационной сферы церия ($\Delta m_3 = 1.5\%$). Результаты ТГА согласуются с результатами ИК-спектроскопии, где также были идентифицированы полосы

колебаний молекул воды с различными типами связей. На основании анализа спектральных и термогравиметрических данных предложена формула $[\text{CeF}_4 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ для кристаллогидрата, образующегося после выдержки на воздухе. Расчет формулы кристаллогидрата тетрафторида церия по потере веса воды является приближенным, поскольку, согласно данным ТГА (рис. 57а), потеря веса оказалась непрерывной и связана с перекрытием нескольких параллельных процессов в некоторых температурных диапазонах. При нагревании до более высокой температуры (600°C) следует ожидать термолит и сублимацию CeF_4 [55].

Таким образом, синтез безводного тетрафторида церия реакцией CeF_3 и XeF_2 по разработанной методике проведен успешно. Эксперименты по получению CeF_4 реакцией CeF_3 с дифторидом ксенона привели к образованию безводного тетрафторида церия за четыре стадии. Идентификация и характеристика полученного тетрафторида церия проводилось методами РФА, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^{19}F и ТГА. Установлено, что синтезированный безводный тетрафторид церия при контакте с воздухом подвергается гидратации. Часть молекул воды входит в координационную сферу церия, а другая часть образует кристаллогидраты с фторидом церия(IV) за счет водородных связей $\text{OH} \dots \text{F}$ в решетке. На основе анализа спектральных и термогравиметрических данных предложена приближенная брутто-формула $[\text{CeF}_4 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ для образца после выдержки на воздухе в течение 3 месяцев.

3.4.3. Исследование оптических и люминесцентных свойств стекол, активированных Ce^{3+} , при использовании CeF_4

Исследование оптических свойств стекол. В работе были синтезированы фторцирконатные и фторгафнатные стекла, активированные Ce^{3+} , с использованием CeF_4 в качестве фторирующего агента и источника ионов-активаторов.

На рис. 58 приведены ИК-спектры пропускания активированных Ce^{3+} фторцирконатных стекол как с использованием CeF_3 , так и с использованием CeF_4 .

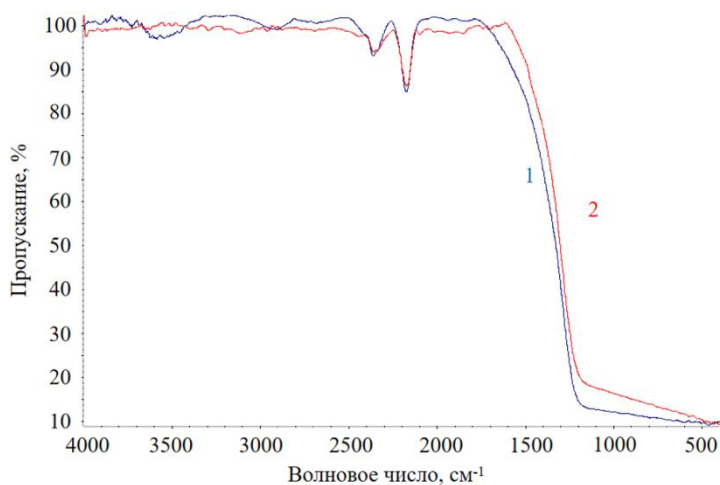


Рис. 58. Спектры пропускания стекол, легированных церием:

1 – $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 3\text{CeF}_4$;

2 – $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 3\text{CeF}_3$.

Видно, что для всех стекол, легированных церием, характерна полоса поглощения ионов Ce^{3+} , связанная с внутриконтинуальным переходом ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, в области 4,59 мкм. На спектре поглощения эта полоса имеет два пика, что, вероятно, связано с расщеплением уровня ${}^2F_{7/2}$. Эта же полоса присутствует и в образце, полученном с участием CeF_4 , т.к. при синтезе в результате разложения тетрафторида церия до трифторида церий переходит в состояние Ce^{3+} . Следует обратить внимание на то, что использование тетрафторида церия вместо трифторида церия приводит к исчезновению полосы, соответствующей валентному колебанию OH^- группы в области 2.9 мкм. Этот эффект обусловлен фторокислением кислородсодержащих примесей шихты вследствие термолиза CeF_4 в соответствии с полуреакциями (1) и (4):



Известно, что воздействие рентгеновского излучения на стекла может вызвать образование центров окраски и соответственно понижение пропускания в УФ-диапазоне. На рис. 59 приведены спектры поглощения полученных стекол (Таблица 16) до и после облучения.

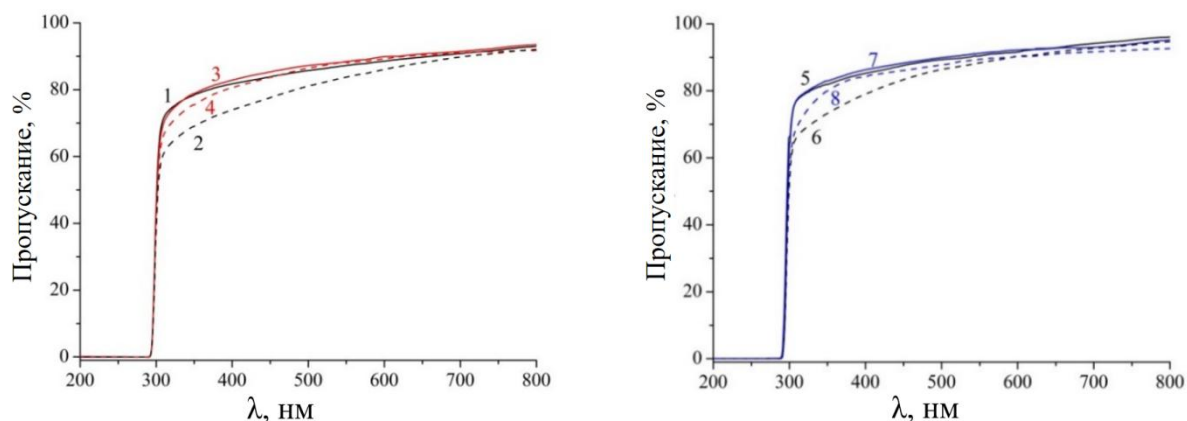


Рис. 59. Поглощение до и после рентгеновского облучения стекол ZBLAN (спектры 1-4) и HBLAN (спектры 5-8).

В стеклах, легированных CeF_3 , наблюдается уменьшение пропускания в коротковолновой части спектра в результате рентгеновского облучения. Использование CeF_4 предотвращает уменьшение пропускания.

Таблица 16. Составы стекол, активированных церием, до и после рентгеновского облучения

№	Состав шихты, мол.%	Активатор, мол.%		Рентгеновское облучение
		CeF_3	CeF_4	
1	$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	5	0	-
2		5	0	+
3		0	5	-
4		0	5	+
5	$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	5	0	-
6		5	0	+
7		0	5	-
8		0	5	+

Предотвращение окрашивания стекол под действием рентгеновского излучения при замене CeF_3 на CeF_4 объясняется тем, что CeF_4 действует как окислитель, который опустошает локальные уровни в запрещенной зоне

стекла. Опустошение локальных уровней над валентной зоной уменьшает концентрацию глубоких дырочных ловушек, которые обеспечивают устойчивость электронных центров окраски, образующихся при рентгеновском облучении, что подавляет наведенное поглощение при облучении стекол с CeF_4 .

Таким образом, использование фторокислителя CeF_4 приводит к увеличению радиационной стойкости стекол, что имеет значение при использовании активированных церием стекол в качестве сцинтиллирующих материалов и детекторов для визуализации медицинских изображений и в физике высоких энергий.

Исследование люминесцентных свойств стекол. Так как интенсивность люминесценции стекол HBLAN примерно в 10 раз выше интенсивности люминесценции стекол ZBLAN, далее изучались только спектры люминесценции стекол HBLAN. На рис. 60 приведены нормированные спектры фотолюминесценции стекол HBLAN, легированных CeF_3 или CeF_4 , при возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=265$ нм (рис. 60а) и $\lambda_{\text{ex}}=295$ нм (рис. 60б).

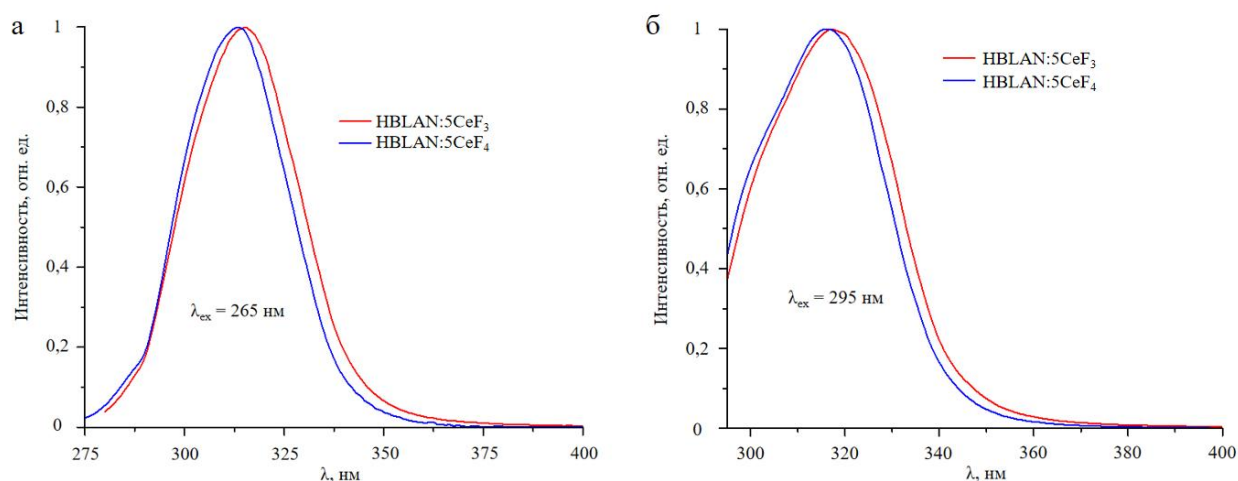


Рис. 60. Нормированные к максимуму спектры фотолюминесценции активированных 5 мол.% Ce^{3+} стекол HBLAN с использованием CeF_3 и CeF_4 при возбуждении люминесценции $\lambda_{\text{ex}}=265$ нм (а) и $\lambda_{\text{ex}}=295$ нм (б).

Полученные спектры достаточно широкие из-за сильного неоднородного уширения для стекол. Спектры люминесценции меняются при изменении λ_{ex} ,

что свидетельствует о наличии разных Ce^{3+} центров с различным локальным окружением. При замене CeF_3 на CeF_4 , спектры люминесценции (рис. 60а и 60б) активированных стекол НВLAN слегка смещаются в коротковолновую область. Спектр люминесценции активированных стекол состоит из полосы, обусловленной переходами в «бездефектных» ионах Ce^{3+} (ионах Ce^{3+} с чисто фторидным окружением) и нескольких перекрывающихся полос, обусловленных переходами в околодефектных ионах Ce^{3+} (ионах Ce^{3+} , вблизи которых находятся дефекты, например, примесные ионы O^{2-} с различными расположением и расстоянием относительно иона Ce^{3+}). Поэтому коротковолновый сдвиг полос люминесценции при использовании CeF_4 может объясняться уменьшением доли полос Ce^{3+} с примесным O^{2-} в общем спектре люминесценции.

На рис. 61 приведена кривая затухания люминесценции для стекол НВLAN, активированных Ce^{3+} , при импульсном возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=295$ нм.

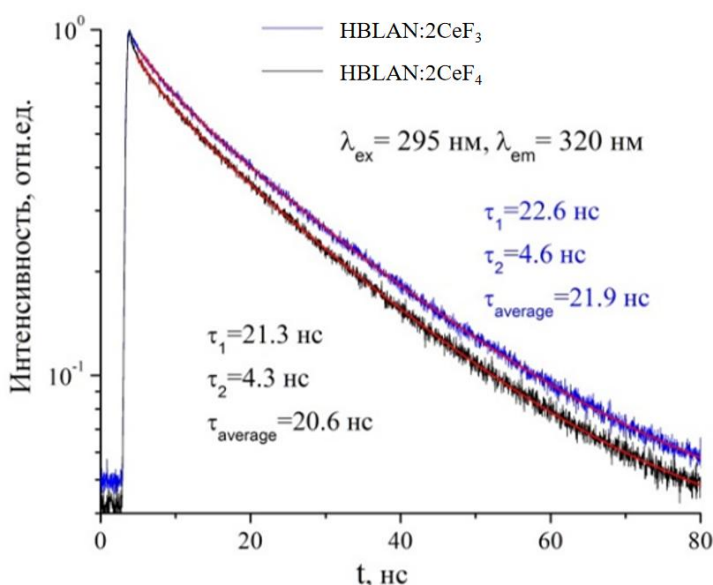


Рис. 61. Кривые затухания люминесценции стекол НВLAN, легированных CeF_3 или CeF_4 , при импульсном возбуждении $\lambda_{\text{ex}}=295$ нм.

Кривые затухания люминесценции стекол НВLAN (Рис. 61) моделируются функцией двухэкспоненциального распада, более длительная компонента которой имеет величину постоянной затухания в диапазоне 20-25 нс. Использование CeF_4 приводит к ускорению распада люминесценции Ce^{3+} :

для образцов с 2 мол. % Ce^{3+} эффективная (средняя) величина постоянной распада τ_{average} уменьшается с 21.9 до 20.6 нс при замене CeF_3 на CeF_4 (Рис. X).

Таким образом, принимая во внимание способность фторокислителей удалять кислородсодержащие примеси, при легировании стекол CeF_4 возможно синтезировать сцинтиллирующие стекла с более быстрым временем отклика.

3.4.4. Заключение по разделу 3.4

1. Синтезированы новые составы фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами церия, проявляющие люминесценцию с максимумом в области 300-320 нм.
2. Выявлено, что рентгенолюминесценция в синтезированных стеклах представлена узкой полосой, обусловленной межконфигурационным $5d-4f$ переходом в ионе Ce^{3+} , и широкой полосой собственной люминесценции с максимумом около 360 нм. Соотношение интенсивностей полосы люминесценции Ce^{3+} и полосы собственной люминесценции изменяется в пользу собственной люминесценции с уменьшением концентрации Ce^{3+} .
3. Изучено оптическое пропускание активированных Ce^{3+} стекол в УФ-диапазоне в зависимости от состава матрицы. Обнаружено, что спектр поглощения стекла HBLAN, легированного Ce^{3+} , содержит пять полос поглощения в УФ-области, а спектр поглощения стекла ZBLAN - четыре полосы за счет маскирования УФ-краем пропускания, причем полосы поглощения Ce^{3+} для стекла ZBLAN несколько смещены в длинноволновую область по сравнению со стеклом HBLAN.
4. Изучена фотолюминесценция ионов Ce^{3+} в зависимости от состава матрицы. При модификации состава фторцирконатного стекла HfF_4 наблюдается увеличение интенсивности люминесценции при комнатной температуре на порядок. Изучен механизм тушения фотолюминесценции Ce^{3+} в матрице ZBLAN и HBLAN. Установлено, что в стекле HBLAN во всей исследованной области температур 77-300 К тушение происходит в результате пересечения потенциальных кривых, в то же время в стекле

ZBLAN тушение через пересечение потенциальных кривых играет основную роль при низких температурах, а при высоких температурах добавляется ионизация с возбужденного уровня.

5. Синтезирован безводный CeF_4 по реакции CeF_3 с дифторидом ксенона. Методами РФА, ЯМР на ядрах ^{19}F и ИК-спектроскопии показано, что образование CeF_4 без примесей CeF_3 и воды происходит за 4 стадии фторирования. Выявлено, что при выдержке на воздухе в структуре CeF_4 наблюдается два типа связывания воды: координационный через ионы Ce^{4+} (путем образования связей $\text{Ce}\dots\text{OH}_2$) и кристаллизационный через водородные связи (путем образования связей $\text{F}\dots\text{HO}$). На основании анализа спектральных и термогравиметрических данных предложена формула $[\text{CeF}_4 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ для кристаллогидрата, образующегося после выдержки на воздухе в течение 3 месяцев.

6. Исследованы различия в оптических и люминесцентных свойствах стекол, легированных CeF_3 и CeF_4 . При использовании CeF_4 в качестве фторокислителя и источника ионов Ce^{3+} в синтезе стекол происходит удаление кислородсодержащих примесей (исчезновение полосы поглощения OH^- групп в области 3 мкм), что приводит к увеличению радиационной стойкости стекол (предотвращению окрашивания стекол после рентгеновского облучения), сдвигу полосы люминесценции в коротковолновую область и ускорению кинетики тушения люминесценции (уменьшению эффективной величины постоянной распада τ_{average}).

Подытоживая раздел 3.4, стоит отметить, что полученные в работе фторгафнатные стекла, легированные Ce^{3+} с использованием CeF_3 и CeF_4 , с люминесценцией в УФ-области характеризуются быстрой люминесценцией ионов Ce^{3+} и поэтому могут быть использованы в сцинтилляционных датчиках для позитронно-эмиссионных томографов в медицинской визуализации, досмотра багажа в аэропортах и геологической разведки природных ресурсов, в суперколлайдерах, в системах ядерного мониторинга. Стекла, полученные с использованием CeF_4 , являются сцинтилляторами с

более высокой радиационной стойкостью и более быстрой кинетикой затухания люминесценции, чем стекла, полученные с использованием CeF_3 .

Выводы

1. Разработаны методики синтеза модифицированных фторидом гафния или хлоридом бария и активированных ионами эрбия или церия фторцирконатных стекол. Установлено влияние модификации состава и использования фторирующих агентов (XeF_2 и CeF_4) на оптические и люминесцентные свойства стекол, что является научной основой направленного синтеза новых материалов на основе фторидных стекол с заданными свойствами для применения в ИК-оптике и сцинтилляционной технике.
2. Определены диапазоны пропускания синтезированных стекол: от 0.256 до 7.6 мкм для $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (ZBLAN) и от 0.225 до 8.05 мкм для $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (HBLAN). Обнаружено, что полное замещение тетрафторида циркония на тетрафторид гафния в составе фторцирконатного стекла приводит к расширению диапазона пропускания в УФ-диапазоне на 31 нм и в ИК-диапазоне на 0.45 мкм. Рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны стекол ZBLAN (5.94 эВ) и HBLAN (6.18 эВ).
3. Разработана методика синтеза фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+} , с пониженным содержанием кислородных примесей. Показано, что удаление кислородсодержащих примесей при дополнительном фторировании шихты XeF_2 приводит к усилению полосы люминесценции ~ 980 нм (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) по отношению к полосе ~ 1550 нм (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) за счет уменьшения скорости безызлучательных переходов с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ на уровень ${}^4\text{I}_{13/2}$. Для фторгафнатных стекол изучена широкополосная люминесценция в области 2.8 мкм и определены времена жизни возбужденных состояний ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$. Полученные результаты показывают перспективность синтезированных стекол для применения в твердотельных лазерах среднего ИК-диапазона.
4. Впервые показано, что ЯМР-спектроскопия на ядрах ${}^{35}\text{Cl}$ в совокупности с ДТА и РФА может быть применена в исследовании кристаллизации

фторхлорцирконатных стекол. Исследование ЯМР спектроскопией на ядрах ^{35}Cl показало, что ионы Er^{3+} в результате кристаллизации концентрируются во фторидной матрице и локализуются у границ кристаллов BaCl_2 .

5. Синтезированы фторцирконатные и фторгафнатные стекла, активированные ионами Ce^{3+} . Впервые объяснено различие в механизмах тушения 5d-4f люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN в температурном интервале 77-300 К, обусловленное разницей в ширине запрещенных зон. Установлено, что в стекле HBLAN тушение происходит в результате пересечения потенциальных кривых, в то время как в стекле ZBLAN при высоких температурах добавляется ионизация с возбужденного 5d-уровня.

6. Разработана методика синтеза безводного CeF_4 . Полученный CeF_4 был использован для одновременного легирования ионами Ce^{3+} фторцирконатных и фторгафнатных стекол и удаления кислородсодержащих примесей из них. Показано, что легирование стекол тетрафторидом церия приводит к увеличению их радиационной стойкости, сдвигу полосы люминесценции иона Ce^{3+} в коротковолновую область и ускорению кинетики тушения люминесценции, что позволяет синтезировать сцинтиллирующие стекла с более быстрым временем отклика.

Список литературы

1. Calahoo C., Wondraczek L. Ionic glasses: Structure, properties and classification // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 8. 100054.
2. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Фториндатные стекла // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. №8. С. 767-777.
3. Lide D.R. *CRS Handbook of chemistry and physics*. 87th Edition. Taylor & Francis: CRC Press. 2006. 2608 P.
4. Bobkova N., Krutikova E. Development of compositions for grade a glasses with enhanced illumination-engineering properties // *Glass Ceram.* 2010. V. 67. P. 37-39.
5. Heo J., Sugitani A., Mackenzie J. New sulphide glasses in the ZrS_2 - K_2S - GeS_2 system // *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. V. 9. P. 715-718.
6. Меркулов Е.Б., Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В. Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла // *Вестник ДВО РАН*. 2019. №6. С. 90-95.
7. Полищук С.А., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.Р. Стеклообразование во фторниобатных системах // *ЖНХ*. 2015. Т. 60. №9. С. 1150-1157.
8. Mao L., Gong T., Guan C., Jia S., Wang P. Enhancing luminescence from visible to mid-infrared: controllable crystallization in ZnF_2 - AlF_3 fluoride glass-ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. 116762.
9. Narten A.H. Diffraction pattern and structure of noncrystalline BeF_2 and SiO_2 at $25^\circ C$ // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. N. 5. P. 1905-1909.
10. Reau J.M., Poulain M. Ionic conductivity in fluorine-containing glasses // *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 23. No. 1-2. P. 189-209.
11. Kavun V.Ya., Voit E.I., Yaroshenko R.M., Goncharuk V.K. Structure and ion mobility in glasses in the BiF_3 - PbF_2 - ZrF_4 systems studied by Raman and NMR spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 224-231.
12. Xu C., Zhang J., Liu M., Zhao H., Ling F., Jia S., Farrell G., Wang S., Wang P. Recent advances in luminescence and lasing research in ZBYA glass // *Opt. Mater. Express*. 2022. V. 12. No. 4. P. 1542-1554.

13. Jestin Y., Le Sauze A., Boulard B., Gao Y., Baniel P. Viscosity matching of new $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-GaF}_3$ based fluoride glasses and ZBLAN for high NA optical fiber // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 320. No. 1-3. P. 231-237.
14. Huang X., Jiang Y., Zhang L., Guan F., Wang Z., Yuan X., He J., Zhang L. Low thermal expansion ZBLAN-based glass ceramics containing CaZrF_6 crystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. No. 6. P. 3959-3966.
15. Liu Z., She J., Peng B. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped fluorindate glasses // *J. Rare Earths*. 2022. V. 40. No. 7. P. 1037-1042.
16. Shahriari M.R., Iqbal T., Hajcak P., Sigel G.H. The effect of rare earth ions on the thermal stability of AlF_3 -based glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. No. 161. P. 77-80.
17. Wang R., Zhang J., Zhao H., Wang X., Jia S., Guo H., Dai S., Zhang P., Brambilla G., Wang S., Wang P. 3.9 μm emission and energy transfer in ultra-low OH^- , $\text{Ho}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped fluorindate glasses // *J. Lumin.* 2020. V. 225. 117363.
18. Xue T., Huang C., Wang L., Li Y., Liu Y., Wu D., Liao M., Hu L. Er^{3+} -doped fluorozirconate glass modified by PbF_2 with high stimulated emission cross-section // *Opt. Mater.* 2018. V. 77. P. 117-121.
19. Tressaud A. Functionalized inorganic fluorides: synthesis, characterization and properties of nanostructured solids. 2010. Chichester. John Wiley & Sons. 614. P.
20. Ballato J., Riman R.E., Snitzer E. Sol-gel synthesis of fluoride optical materials for planar integrated photonic applications // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. V. 213-214. P. 126-136.
21. Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M. Fluoride materials for optical applications: single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics // *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. P. 1165-1173.
22. Poulain M., Cozic S., Adam J.L. Fluoride glass and optical fiber fabrication. In book: Mid-infrared fiber photonics: glass materials, fiber fabrication and processing, laser and nonlinear sources. 1st Edition. Elsevier. 2022. P. 47-109.

23. Grande T., Aasland S., Julsrud S. Physical thermodynamic model of alkali and alkaline-earth fluorozirconate glass-forming melts // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 1405-1415.
24. Ратникова И.Д., Коренев Ю.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Фазовые диаграммы систем BaF_2-ZrF_4 ($R = Zr, Hf$) // *ЖНХ*. 1997. Т. 42. №2. С. 302-307.
25. Babitsyna A.A., Emel'yanova T.A., Fedorov V.A. Quaternary fluorozirconate glasses containing aluminum trifluoride // *Glass Phys. Chem.* 2002. V. 28. No. 6. P. 424-432.
26. Ma J., Jiao Y., Shao C., Sun Y., Jiang Y., Yu F., Hu L. Study of photodarkening mechanism of Tb^{3+} -activated silica, phosphate, fluorophosphate, and fluoride glasses // *Opt. Mater.* 2022. V. 127. 112329.
27. Saad M. High purity fluoride glass synthesis: a review // *Proc. SPIE*. 2009. V. 7228. 72280G.
28. McNamara P., Warminski T. Microanalysis of a fluoride glass preform // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 512. P. 197-205.
29. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. Фторидные твердые электролиты // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. №6. С. 668-678.
30. Klinkov V.A., Semench A.V., Babkina A.N., Tsimerman E.A. Theoretical and experimental behavior of optical properties of Er^{3+} doped fluoroaluminate glasses // *Mater. Res. Bull.* 2021. V. 141. 111352.
31. Lancaster D.G., Li Y., Duan Y., Gross S., Withford M.W., Monro T.M. Er^{3+} active Yb^{3+} Ce^{3+} co-doped fluorozirconate guided-wave chip lasers // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2016. V. 28. No. 21. P. 2315-2318.
32. Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Котенков Ю.А., Логовеев Н.А. Стекло, прозрачное в области ИК-спектра. Патент RU 2250880 С1. приор. 22.10.2003. Бюлл. изобр. №12. 2005.
33. Бреховских М.Н., Федоров В.А. Очистка фторидов от примесей для синтеза оптических материалов // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. №12. С. 1363-1368.

34. Kwasny M., Mierczyk Z., Stepien R., Jedrzejewski K. Nd³⁺-, Er³⁺- and Pr³⁺-doped fluoride glasses for laser applications // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 300-301. P. 341-347.
35. Kashiwaya Y., Nakauchi T., Pham K.S., Akiyama S., Ishii K. Crystallization behaviors concerned with TTT and CCT diagrams of blast furnace slag using hot thermocouple technique // *ISIJ International.* 2007. V. No. 1. P. 44-52.
36. Poulain M. Overview of crystallization in fluoride glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 140. P. 1-9.
37. Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. Стеклообразование в четырехкомпонентных системах из фторидов элементов I-IV групп // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. №12. С. 1522-1529.
38. Kochanowicz M., Lesniak M., Zmojda J., Miluski P., Baranowska A., Ragina T., Kuwicz M., Pisarski W.A., Pisarska J., Dorosza J., Dorosz D. Structure, luminescence and energy transfer of fluorindate glasses codoped with Er³⁺/Ho³⁺ // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 26403-26409.
39. Song P., Zhang C., Zhu P. Enhanced solar photons harvesting of a-SiC:H solar cells with ZBLA fluoride glasses containing rare earth ions // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 678. P. 65-69.
40. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Merkulov E.B., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Marchenko Yu.V., Bouznic V.M. Structure and optical properties of glasses in systems ZrF₄—BiF₃—BaF₂—PbF₂—LnF₃ // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. No. 23. P. 3248-3254.
41. Ye Y., Wang S., An H. White-light emission and chromaticity characterization of Dy³⁺ doped fluoride glass for standard white light source // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 526. 119697.
42. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Закалюкин Р.М. Кристаллизация и спектроскопические свойства легированных эрбием хлорзамещенных фторцирконатных стекол // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. №12. С. 1362-1370.

43. Zhang J., Zhang X., Li L., Wu S., Ding W., Yu S., Song Y., Liu X. Preparation and MIR luminescence properties of Er^{3+} doped fluorochloride glass // *Int. J. Photochem. Photobiol.* 2018. N. 2. P. 33-38.
44. Zhang L., Zhu Q., Jiang Y., Wang Z., Yuan X., Li H., Chang H., Cui S., Wang L., Zhang L. Non-linear changes of performances caused by introduction of chloride ions into Er^{3+} -doped fluorozirconate glass // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. No. 4. P. 4431-4436.
45. Ong T.-C., Steinberg T., Jaatinen E., Bell J. Suppression effects of cooling rate on crystallization in ZBLAN glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 481. P. 306-313.
46. Савикин А.П., Будруев А.В., Шушунов А.Н., Тихонова Е.Л., Шастин К.Л., Гришин И.А. Фторидное и теллуридное стекла для пленочных визуализаторов ИК-излучения // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. №11. С. 1261-1265.
47. Савикин П.А., Егоров А.С., Будруев А.С., Гришин И.А. Керамический визуализатор двухмикронного лазерного излучения состава $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$, легированного Ho^{3+} // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. №3. С. 352-355.
48. Brekhovskikh M., Sukhoverkhov V., Fedorov V., Batygov S., Dmitruk L., Vinogradova N., Devitsin E., Kozlov V., Provorova A. Influence of fluorooxidizers on scintillation properties of fluorohafnate glass doped with Ce^{3+} // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 277. No. 1. P. 68-71.
49. Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х., Демина Л.И., Жидкова И.А., Юртаева С.В. Способ получения фторидных стекол с расширенным диапазоном пропускания. Патент RU 2598271 С1. приор. 16.07.2015. Бюлл. изобр. №26. 2016.
50. Yuan C., Jiang Y., Zhang L., Wang Z., Guo Y., Jiang Y., Cui S., Li Y., Wang L., Li J., Liao M., Zeng H., Zhang L. Glass-forming ability control of Er^{3+} -Doped lithium-modified fluorozirconate glass // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. No. 18A. P. 24115-24120.

51. Boltalina O.V. Fluorination of fullerenes and their derivatives // *J. Fluor. Chem.* 2000. V. 101. P. 273-278.
52. Tamura M., Takubo S., Quan H., Sekiya A. New synthetic method of alkyl perfluoroalkyl ethers // *Synlett.* 2000. V. 3. P. 343-344.
53. Рогозина А.А., Кузнецов Г.П., Шмелёв Д.С., Жидкова И.А., Кушнарченко И.В., Ассовский И.Г., Кашпоров Л.Я., Бреховских М.Н. Фториды церия: влияние на окисление бора и метод синтеза // *Горение и взрыв.* 2017. Т. 10. №3. С. 97-103.
54. Keshmirizadeh E., Modarress H., Jahedi F. Removal of Acid Blue 62 textile dye from aqueous solutions by cerium reagents // *Environ. Technol.* 2020. V. 41. P. 785-796.
55. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M., Mazej Z., Kristl M., Sidorov L.N. Cerium tetrafluoride: sublimation, thermolysis, and atomic fluorine migration // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. P. 8452-8460.
56. Brechovskich M.N., Popov A.I., Fedorov V.A. The reaction of fluoroxidizers with rare earth elements, zirconium and hafnium oxides // *Mater. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 1417-1421.
57. Спицын В.И., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. Взаимодействие дифторида ксенона с трифторидами РЗЭ // *ЖНХ.* 1974. Т. 19. №4. С. 1152-1154.
58. Tyagi A.K., Ningthoujam R.S. Handbook on synthesis strategies for advanced materials. Volume III: materials specific synthesis strategies. Singapore. Springer Nature. 2021. P. 137-158.
59. Kraus F., Baer S.A. Tetraammine tetrafluorido cerium(IV) ammonia (1/1), $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ // *Z. Naturforsch.* 2011. V. 66b. P. 868-870.
60. Gompa T.P., Ramanathan A., Rice N.T., La Pierre H.S. The chemical and physical properties of tetravalent lanthanides: Pr, Nd, Tb, and Dy // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 15945-15987.
61. Legein C., Fayon F., Martineau C., Body M., Buzare J.-Y., Massiot D., Durand E., Tressaud A., Demourgues A., Pe'ron O., Boulard B. ^{19}F high magnetic field

- NMR study of β -ZrF₄ and CeF₄: from spectra reconstruction to correlation between fluorine sites and ¹⁹F isotropic chemical shifts // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 10636-10641.
62. Spitzin V.I., Martynenko L.I., Kiselew Ju.M. Anwendung der edelgasfluoride zur darstellung von verbindungen vierwertiger lanthanoide // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 495. P. 39-51.
63. Sun Y., Yang X., Mei H., Li T. Synthesis of cerium tetrafluoride and cerium trifluoride nanoscale polycrystals from ammonium hydrogen difluoride // *ACS Omega.* 2021. V. 17. P. 11348-11354.
64. Renaudin G., Dieudonne B., Avignant D., Mapemba E., El-Ghozzi M., Fleutot S., Martinez H., Cerny R., Dubois M. Pseudotetragonal structure of Li_{2+x}Ce_x³⁺Ce_{12-x}⁴⁺F₅₀: the first mixed valence cerium fluoride // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 686-694.
65. Il'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D., Goeva L.V., Tarakanova E.G., Simonenko N.P., Privalov V.I. Synthesis and complex study of cerium(IV) fluoride hydrate // *J. Fluor. Chem.* 2020. V. 236. 109576.
66. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и наноконпозиты на их основе // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. №12. С. 1193-1211.
67. Body M., Legein C., Buzaré J.-Y., Silly G. The relationship between ²⁷Al quadrupolar parameters and AlF₆³⁻ octahedron connectivity in crystalline and glassy fluoroaluminates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 2007. P. 1980-1988.
68. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Plotnichenko V.G., Koltachev V.V., Merkulov E.B., Polyshchuk S.A., Bouzник V.M. The peculiarities of fluoride glass structure. Spectroscopic study // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 1238-1242.
69. Сорокин Н.И. Особенности суперионного переноса во фторидных композитах и стеклах // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. №5. С. 644-653.
70. Chaguetmi S., Boutarfaia A., Poulain M. Strontium fluorohafnate glasses // *J. Non-Oxide Glasses.* 2010. V. 2. No. 1. P. 15-22.

71. Gross S., Lancaster D.G., Ebendorff-Heidepriem H., Monro T.M., Fuerbach A., Withford M.J. Femtosecond laser induced structural changes in fluorozirconate glass // *Opt. Mater.* 2013. V. 3. No. 5. P. 574-583.
72. Body M., Legein C., Silly G., Buzaré J.-Y. ^{19}F high speed MAS NMR investigation of AlF_6^{3-} octahedron connectivity in fluoroaluminate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2231-2236.
73. Almeida R.M., Mackenzie J.D. The effects of oxide impurities on the optical properties of fluoride glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. V. 56. P. 63-68.
74. Zeng J., Zhu J., Zhou K., Liu J. Research on effect of ZrO_2 on thermal stability and structure of Ga/In based fluoride glasses // *Rare Met.* 2011. V. 30. P. 126-130.
75. Jin H., Mo Z.-J., Zhang X.-S., Yuan L.-L., Yan M., Li L. Effect of chloride introduction on the optical properties in Eu^{3+} -doped fluorozirconate glasses // *Chin. Phys. B.* 2016. V. 25. No. 10. 103201.
76. Maalej O., El Jouad M., Gaumer N., Chaussement S., Boulard B., Ameer M.D.B., Tijani M.D.B. Site selection spectroscopy in Eu^{3+} -doped lanthanum fluorozirconate glass and glass-ceramic // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 420. P. 48-54.
77. Du J., Cormack A.N. Atomistic simulations of glasses: fundamentals and applications. Hoboken. John Wiley & Sons, Inc. 2022. 530 P.
78. Hendy S.C., Edgar A. Structure of fluorochlorozirconate glasses using molecular dynamics // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. No. 5. P. 415-422.
79. Dieudonné B., Boulard B., Alombert-Goget G., Chiasera A., Gao Y., Kodjikian S., Ferrari M. Up- and down-conversion in Yb^{3+} - Pr^{3+} co-doped fluoride glasses and glass ceramics // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 377. P. 105-109.
80. Pisarska J., Slezok M., Zelechower M., Serkowski S., Goryczka T., Pisarski W.A., Ryba-Romanowski W. Some properties of InF_3 -based fluoride glasses doped with Tm^{3+} and Tm^{3+} - Tb^{3+} ions // *Proc. SPIE.* 2003. V. 5028. P. 181-185.
81. Pandya P.B., Pratap A. Glass forming ability of ZBLAN glass // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2020. V. 58. No. 6. P. 465-469.

82. Boutarfaia A., Legouera M., Poulain M. Glass formation and crystallization kinetics in a multicomponent fluoride glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 291. No. 3. P. 176-180.
83. Soundararajan G., Koughia C., Edgar A., Varoy C., Kasap S. Optical properties of erbium-doped fluorochlorozirconate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V. 357. P. 2475-2479.
84. Yin H., Zhang X., Li L., Zhang Z., Gong X., Ding R., Li C., Zhang Y. Mid-infrared luminescence of the high stability perovskite CsPb_{1-x}Er_xBr₃-ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF fluoride glass // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 30008-30019.
85. Cozmuta I., Cozic S., Poulain M., Poulain S., Martini J.R.L. Breaking the silica ceiling: ZBLAN-based opportunities for photonics applications // *Proc. SPIE OPTO*. 2020. V. 11276. 112760R.
86. Adam J.-L. Non-oxide glasses and their applications in optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 287. P. 401-404.
87. Richet P., Conradt R., Takada A., Dyon J. *Encyclopedia of glass science, technology, history, and culture*. New Jersey. John Wiley & Sons. 2021. 1586 P.
88. Wang P., Wang X., Guo H., Zhang P., Wang S., Jia S., Farrell G., Dai S. *Mid-infrared fluoride and chalcogenide glasses and fibers*. Singapore. Springer Nature. 2022. 385 P.
89. Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh., Zhidkova I.A., Fedorov V.A. Glasses on the basis of heavy metal fluorides // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. No. 13. P. 1348-1361.
90. Tian Y., Xu R., Hua L., Zhang J. Spectroscopic properties and energy transfer process in Er³⁺ doped ZrF₄-based fluoride glass for 2.7 μ m laser materials // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. P. 308-312.
91. Drexhage M.G., El-Bayoumi O.H., Moynihan C.T., Bruce A.J., Chung K.H., Gavi D.L., Loret T.J. Preparation and properties of heavy-metal fluoride glasses containing ytterbium or lutetium // *Commun. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. No. 10. P. 168-171.

92. Takahashi S. Optical properties of fluoride glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 95-96. P. 95-106.
93. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 776-779.
94. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York: Interscience Publishers. 1968. 401 P.
95. Reiche R., Nunes L.A.O., Carvalho C.C., Messaddeq Y., Aegerter M.A. Blue and green upconversion in Er³⁺-doped fluoroindate glasses // *Solid State Commun.* 1993. V. 85. No. 9. P. 773-777.
96. Wetenkamp L., West G.F., Többen H. Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. V. 140. P. 35-40.
97. Herrmann A., Ehrt D. Green and Red Er³⁺ Photoluminescence behavior in various fluoride glasses // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2010. No. 1. P. 341-349.
98. Huang F., Liu X., Hu L., Chen D. Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er³⁺-doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. 5053.
99. Ivanova S., Pell F. Strong 1.53 μm to NIR–VIS–UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2009. V. 26. P. 1930-1938.
100. Zhou L., Huang F., Cao W., Lei R., Hua Y., Wang H., Xu S. Effects of TeO₂ and CaCl₂ network modifiers on the Er³⁺:⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} transition in fluoroaluminate multi-component glasses // *J. Lumin.* 2019. V. 207. P. 29-33.
101. Zhang J., Wang R., Wang X., Li W., Liu M., Jia S., Wang L., Ning Y., Peng H., Brambilla G., Wang S., Wang P. Efficient 3.5 μm mid-infrared emission in heavily Er³⁺ doped fluoroaluminate glasses and its emission mechanism // *J. Lumin.* 2021. V. 238. 118301.
102. Patterson W.M., Stark P.C., Yoshida T.M., Sheik-Bahae M., Hehlen M.P. Preparation and characterization of high-purity metal fluorides for photonic applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 94. No. 9. P. 2896-2901.

103. Zhang C., Zhang C., Yun C. Improved 2~5 μm mid-infrared fluorescence through energy transfer processes in $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped fluoride glasses // *J. Lumin.* 2024. V. 265. 120250.
104. Brik M.G., Avram N.M. Electron–vibrational interaction in the 5d states of Ce^{3+} ions in halosulphate phosphors // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 128. P. 326-330.
105. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. Стекла на основе тетрафторида гафния для сцинтилляторов // *Неорган. материалы.* 2002. Т. 38. №6. С. 755-761.
106. Belov M.V., Zavertyaev M.V., Kozlov V.A., Pestovskii N.V., Savinov Y.S. Scintillating fluoride glasses for homogeneous electromagnetic and hadronic calorimeters // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2022. V. 48. P. 342-345.
107. Soga K., Kaga J., Inoue H., Makishima A. Optical properties of new low-phonon $\text{SnF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$ glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 315. P. 1-6.
108. Nazabal V., Poulain M., Olivier M., Pirasteh P., Camy P., Doualan J.-L., Guy S., Djouama T., Boutarfaia A., Adam J.-L. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications // *J. Fluor. Chem.* 2012. V. 134. P. 18-23.
109. Phebus B., Getman B., Kiley S., Rauser D., Plesha M., Terrill R.H. Preparation and analysis of Eu^{3+} - and Eu^{2+} -doped ZBLAN and ZBLALi fluorozirconate glasses // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2631-2638.
110. 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 // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. №7. С. 887-890.
111. Fernandez T.T., Johnston B., Gross S., Cozic S., Poulain M., Mahmodi H., Kabakova I., Withford M., Fuerbach A. Ultrafast laser inscribed waveguides in tailored fluoride glasses: an enabling technology for mid-infrared integrated photonics devices // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. 14674.
112. Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Шукшин В.Е., Жидкова И.А., Егорышева А.В., Федоров В.А. Кристаллизация стекол в системах $\text{ZrF}_4\text{-}$

- BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF и HfF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF, модифицированных ионами хлора и брома // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. №2. С. 194-201.
113. Pfau C., Bohley C., Miclea P.-T., Schweizer S. Structural phase transitions of barium halide nanocrystals in fluorozirconate glasses studied by Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. 083545.
114. Zhao H., Jia S., Wang X., Wang R., Lu X., Fan Y., Tokurakawa M., Brambilla G., Wang S., Wang P. Investigation of Dy³⁺/Tm³⁺ co-doped ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ fluoride glass for efficient 2.9 μm mid-infrared laser applications // J. Alloys Compd. 2020. V. 817. 152754.
115. Pfau C., Miclea P.-T., Bohley C., Schweizer S. Phonon spectra of barium halide nanocrystals in fluorozirconate glasses // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2010. V. 15. 012021.
116. Yano T., Yamazaki K., Shibata S., Yamane M., Inoue S. Redox equilibrium of rare-earth ions in chlorine-and bromine-doped fluoroaluminate glasses // J. Ceram. Soc. Jpn. 1997. V. 105. No. 8. P. 635-637.
117. Rault G., Adam J.L., Smektala F., Lucas J. Fluoride glass compositions for waveguide applications // J. Fluor. Chem. 2001. V. 110. No. 2. P. 165-173.
118. Peng G.-D. Handbook of optical fibers. Singapore. Springer Nature Pte Ltd. 2019. 2396 P.
119. <https://leverrefluore.com/>
120. <https://artphotonics.com/product/indium-and-zirconium-fluoride-glass-fibers/>
121. Gan H., Xia K., Gui Y., Zhang X., Zeng N., Cao Z., Wang X., Dai S., Liu Z. High content Er³⁺ doped ZBLAN glass: the spectral characteristics and high slope efficiency MIR laser investigation // J. Alloys and Comp. 2021. V. 865. 158170.
122. Masai H., Okada G., Akatsuka M., Kawaguchi N., Yanagida T. Radiation-induced luminescence of Ce-doped SrO-B₂O₃ glasses // Opt. Mater. 2021. V. 115. 111061.
123. Yanagida T., Itoh T., Takahashi H., Hirakuri S., Kokubun M., Makishima K., Sato M., Enoto T., Yanagitani T., Yagi H., Shigetad T., Ito T. Improvement of

- ceramic YAG(Ce) scintillators to $(\text{YGd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$ for gamma-ray detectors // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2007. V. 579. P. 23-26.
124. Yanagida T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors // Proc. Jpn. Acad., Ser. B. 2018. V. 94. No. 2. P. 75-97.
125. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. Physical principles and crystal engineering. Switzerland. Springer International Publishing. 2017. 420 P.
126. Hobson P.R., Imrie D.C., Price T., Bell K., Brown R.M., Cockerill D., Flower P., Grayer G., Lintern A., Sproston M., McKinlay K., Parker J.M. Dense, fast, radiation-tolerant fluoro-hafnate glass scintillators for electromagnetic calorimeters in high physics // Proc. International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT95). Delft. 1996. P. 317-324.
127. Коряков З., Битт В. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-химических свойств // Компоненты и технологии. 2004. №5. С. 126-128.
128. Butenkov D., Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M., Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I. New glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ system: structure and optical properties // Ceram. 2023. V. 6. No. 3. P. 1348-1364.
129. Самойленко В.В. Совершенствование рецептурно-технологических параметров изготовления намоточных композитов на основе эпоксиангидридных матриц, армированных базальтовыми и стеклянными волокнами. Диссертация кан. тех. наук. Бийск. БТИ. 2018. 140 С.
130. Мицель А.А. Прикладная математическая статистика: учебное пособие. Томск: Изд-во "ТУСУР". 2019. 113 С.
131. Кручинин Д.Ю., Фарафонтова Е.П. Физическая химия стеклообразного состояния. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2021. 108 С.
132. Poulain M. Advanced glasses // Ann. Chim. - Sci. Mat. 2003. V. 28. No. 2. P. 87-94.

133. Binnemans K., Görrler-Walrand C. Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses? // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1998. V. 10. P. L167-L170.
134. Jorgensen C.K., Reisfeld R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding // *J. Less Common Met.* 1983. V. 93. No. 1. P. 107-112.
135. Rai A., Rai V.K. Optical Properties and upconversion in Pr³⁺ doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass—I // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2006. V. 63. P. 27-31.
136. Шевельков А.В., Дроздов А.А., Тамм М.Е. Неорганическая химия: учебное пособие. Долгопрудный.: Изд-во “Лаборатория знаний”. 2021. 591 С.
137. Henke B., Paßlick C., Keil P., Johnson J.A., Schweizer S. Eu oxidation state in fluorozirconate-based glass ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. 113501.
138. Paßlick C., Müller O., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., Johnson J.A., Schweizer S. Structural properties of fluorozirconate-based glass ceramics doped with multivalent europium // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. 113527.
139. 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. P. 3617-3621.
140. Sandland T.O., Du L.-S., Stebbins J.F., Webster J.D. Structure of Cl-containing silicate and aluminosilicate glasses: A ³⁵Cl MAS-NMR study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P 5059-5069.
141. Moriya T. Spin Fluctuations in itinerant electron magnetism. 1st edition. Berlin. Springer. 1985. 242 P.
142. Narath A. Nuclear spin-lattice relaxation in hexagonal transition metals: titanium // *Phys. Rev.* 1967. V. 162. P. 320-332.
143. Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных Er³⁺ // *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. №5. С. 638-640.
144. Hobson P.R., Imrie D.C., Price T., Sheikh S., Bell K.W., Brown R.M., Cockerill D.J.A., Flower P.S., Grayer G.H., Kennedy B.W., Lintern A.L., Jeffreys

- P.W., Sproston M., McKinlay K.J., Parker J.M., Bowen D.L., Cliff T., Stewart-Hannay R., Hammond-Smith R. 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.
145. Devitsin E.G., Kirikova N.N., Kozlov V.A., Makhov V.N., Potashov S.Yu., Dmitruk L.N., Terekhin M.A., Munro I.H., Mythen C., Shaw D.A., Bell K.W., Brown R.M., Flower P.S., Jeffreys P.W., Parker J.M. 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.
146. Shaukat S.F., McKinlay K.J., Flower P.S., Hobson P.R., Parker J.M. Optical and physical characteristics of HBLAN fluoride glasses containing cerium // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 244. P. 197-204.
147. Батыгов С.Х., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В. Собственная рентгенолюминесценция фторогафнатных стекол // *Физика и химия стекла*. 2002. Т. 28. №4. С. 281-285.
148. Rodnyi P.A. Physical processes in inorganic scintillators. First ed. London. CRC Press. 1997. 240 P.
149. Dorenbos P. Thermal quenching of lanthanide luminescence via charge transfer states in inorganic materials // *J. Mater. Chem. C*. 2023. V. 11. P. 8129-8145.
150. Makhov V.N., Uvarova T.V., Kirm M., Vielhauer S. Thermal quenching of luminescence of BaY₂F₈ crystals activated with Er³⁺ and Tm³⁺ ions // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2016. V. 43. P. 348-351.
151. Sontakke A.D., Ueda J., Katayama Y., Zhuang Y., Dorenbos P., Tanabe S. Role of electron transfer in Ce³⁺ sensitized Yb³⁺ luminescence in borate glass // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. 013105.
152. Srivastava A.M., Setlur A.A., Comanzo H.A., Gao Y., Hannah M.E., Hughes J.A., Happek U. Optical spectroscopy and thermal quenching of the Ce³⁺

- luminescence in yttrium oxysulfate, $Y_2O_2[SO_4]$ // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1499-1503.
153. Sontakke A.D., Ueda J., Xu J., Asami K., Katayama M., Inada Y., Tanabe S. A comparison on Ce^{3+} luminescence in borate glass and YAG ceramic: understanding the role of host's characteristics // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 17683-17691.
154. Абакумов А.М., Розова М.Г., Ардашникова Е.И., Антипов Е.В. Высокотемпературные сверхпроводники на основе сложных слоистых оксофторидов меди // Успехи химии. 2002. №71. С. 442-460.
155. Il'in E.G., Parshakov A.S., Yarzhemsky V.G., Ugolkova E.A., Goyeva L.V., Privalov V.I. Cerium(IV) fluoride complexes in solutions // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. 109897.
156. Champion M.J.D., Levason W., Reid G. Synthesis and structure of $[CeF_4(Me_2SO)_2]$ - A rare neutral ligand complex of a lanthanide tetrafluoride // J. Fluor. Chem. 2014. V. 157. P. 19-21.
157. Kim J.-H., Yonezawa S., Takashima M. Reaction between cerium trifluoride and elemental fluorine // J. Fluor. Chem. 2003. V. 120. P. 111-116.
158. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part A: theory and applications in inorganic chemistry. Sixth ed. New Jersey. John Wiley & Sons. 2009. 354 P.
159. Le Berre F., Boucher E., Allain M., Courbion G. Synthesis, stability and zeolitic behavior of $\delta-AlLn_3F_{10},xH_2O$ and $\gamma-ThLn_2F_{10},H_2O$ phases (Ln = lanthanide) // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2578-2586.

Приложение.

Идентификация полос на ИК-спектрах образцов тетрафторида церия

Область волновых чисел, см ⁻¹	Полосы в ИК спектре образца, см ⁻¹			Структурное изменение при выдержке на воздухе
	CeF ₄ после синтеза	CeF ₄ после выдержки в течение 7 дней	CeF ₄ после выдержки в течение 3 месяцев	
3800-3100	—	ν(OH) 3598 (m), 3522 (m) и 3383 (m)	ν(OH) 3605 (m), 3532 (m) и 3390 (m)	Появление кристаллизационной (через связи O-H...F) и координированной (через связи Ce...O) воды в кристаллической решетке CeF ₄
1700-1600	—	δ(НОН) 1664 (m), 1633 (m) и 1605 (m)	δ(НОН) 1634 (m) и 1604 (m)	Образование водородных связей O-H...F
1100-900	—	δ(O-H-F) 1030 (w)	δ(O-H-F) 1011 (w)	Появление связанных молекул воды в кристаллической решетке CeF ₄
600-500	—	ρ(НОН) 529 (br)	ρ(НОН) 534 (br)	Сохранение мостиковых связей F-Ce-F
400-250	ν(F-Ce-F) 338 (s) см ⁻¹	ν(F-Ce-F) 326 (s)	ν(F-Ce-F) 333 (s)	

Обозначения:

br – плечо;

ν - валентные колебания;

s – сильная полоса;

δ - деформационные колебания;

m – средняя полоса;

ρ – маятниковые колебания;

w – слабая полоса.