Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук

(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Винокурова Валерия Викторовна

Синтез новых люминофоров на основе фторцирконатных стёкол, легированных ионами Mn^{2+}, Cr^{3+}, Er^{3+}

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
главный научный сотрудник
доктор химических наук
Бреховских Мария Николаевна

Москва 2026

Оглавление

Введение ... 3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ... 10
1.1 Общая характеристика фторцирконатных стёкол ... 10
1.2 Методы получения фторидных стёкол ... 14
1.3 Очистка исходных компонентов фторидных стёкол от примесей ... 19
1.4 Свойства фторцирконатных стёкол ... 20
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ... 38
2.1 Исходные реагенты ... 38
2.2 Оборудование ... 38
2.3 Методики синтеза ... 40
2.4 Физико-химические методы исследования ... 46
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ... 50
3.1 Физико-химические свойства фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол ... 50
Заключение по разделу 3.1 ... 61
3.2 Оптические и люминесцентные свойства фторидных стёкол в системе ZBLAN, легированных соединениями марганца, для получения красных люминофоров в светодиодных источниках тёплого белого света ... 62
Заключение по разделу 3.2 ... 92
3.3 Оптические и люминесцентные свойства фторидных стёкол в системе ZBLAN, легированных ионами хрома ... 95
Заключение по разделу 3.3 ... 104
3.4 Исследование люминесцентных свойств фторидных стёкол ZBLAN и HBLAN, активированных ионами эрбия, для использования в оптической термометрии ... 105
Заключение по разделу 3.4 ... 115
Выводы ... 116
Публикации, в которых изложены основные результаты диссертации ... 118
Список литературы ... 122
Благодарности ... 137

Введение

Актуальность темы исследования и степень разработанности темы. Стёкла на основе тетрафторида циркония системы ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (ZBLAN) представляют интерес благодаря их уникальным оптическим свойствам в широком спектральном диапазоне от ближней УФ (300 нм) до средней ИК (7.5 мкм) области, обусловленным ионным характером химических связей во фторидах и низкой энергией фононов (~ 500 $см^{-1}$). В связи с этим, а также учитывая достаточно высокую изоморфную емкость этих стёкол, фторцирконатные стекла представляют собой привлекательную матрицу для легирования 3d- и 4f-катионами с целью получения активных оптических сред для различных применений в оптоэлекторонике. Для управления оптическими и люминесцентными свойствами возможно использование модификации состава стекла путём замещения ионов Zr^{4+} на Hf^{4+} (получение фторгафнатных (HBLAN) стёкол) и F^- на Cl^- или Br^- (получение фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол). Поскольку во фторидное стекло из исходных компонентов попадают кислородсодержащие примеси, увеличивающие энергию фононов матрицы и тем самым ухудшающие оптические и люминесцентные свойства редкоземельных ионов, используемых в качестве активаторов. Помимо этого, кислород вносит полосы поглощения, которые могут перекрываться с полосами излучения активаторов. Минимизация оптических потерь, расширение окна прозрачности стекол и устранение пузырьков и кристаллических включений невозможно без очистки от кислородсодержащих примесей с помощью фторирующих агентов.

В связи с появлением источников света на основе светодиодов возросла актуальность поиска люминофоров с заданными спектральными, энергетическими и тепловыми характеристиками. В настоящее время распространены светодиодные источники белого света, основанные на комбинации синего светодиода и жёлтого люминофора YAG:Ce, которые излучают холодный белый свет с низким индексом цветопередачи и высокой

цветовой температурой из-за недостатка красной компоненты в суммарном спектре излучения. Для получения тёплого белого света с более низкой цветовой температурой необходимо добавление красного люминофора, люминесцирующего в области 610 - 650 нм. Благодаря тому, что спектр люминесценции ионов Mn^{4+} во фторидных кристаллах расположен в спектральной области, близкой к оптимальной длине волны 630 нм, большое внимание, прежде всего, привлекают фторидные люминофоры A_2BF_6 (A = Na, K, Rb, Cs; B = Si, Ge, Ti, Zr, Sn), легированные Mn^{4+}. Для кристаллов данных фторидов характерны высокая гигроскопичность, низкая изоморфная ёмкость по отношению к катионам-активаторам. Поскольку фторидные стёкла лишены этих недостатков, они могут оказаться перспективными матрицами для люминофоров. Выбор стеклообразных фторидных люминофоров основан на возможности плавно регулировать состав в широких пределах, тем самым регулируя цвет излучения. Кроме того, стёкла имеют преимущество перед поликристаллическими материалами ввиду меньших потерь на рассеяние света в люминофоре.

Также в последнее время возобновился интерес к красным люминофорам на основе соединений, легированных ионами Cr^{3+}, изоэлектронных ионам Mn^{4+}, вследствие широких и интенсивных спектров поглощения и люминесценции. Ионы Cr^{3+} позволяют преобразовывать видимое излучение в излучение дальнего красного и ближнего ИК диапазона, что может быть использовано, например, в, системах видеонаблюдения, приборах ночного видения и биомедицинской визуализации.

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений исследований, инициированных развитием биомедицины является разработка бесконтактных высокоточных термометров, основанных на температурной зависимости люминесценции ионов активаторов. Ранее для решения этой проблемы термочувствительная люминесценция ионов Er^{3+} в видимом диапазоне в матрице фторцирконатных стёкол не рассматривалась.

Целью работы является разработка методик синтеза люминофоров на основе фторидных стёкол и модифицированных фторидных стёкол системы ZBLAN, легированных ионами марганца, хрома и эрбия, в светодиодной технике в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, а также для люминесцентных термометров.

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

- разработка методики синтеза фторидных стёкол ZBLAN, легированных ионами Mn^{2+}, Cr^{3+} и Er^{3+}. Получение бескислородных стёкол из шихты, предварительно термообработанной во фторокислительной атмосфере.

- синтез красного люминофора на основе легированных ионами марганца фторцирконатных стёкол, модифицированных ионами Cl^- и Br^-; исследование люминесценции и температурной зависимости люминесценции; определение степени окисления ионов марганца методами оптической, ЭПР и XANES спектроскопии.

- синтез и исследование оптических и люминесцентных свойств фторцирконатных и модифицированных ионами Cl^- и Br^- стёкол, легированных Cr^{3+}, в зависимости от состава стекла и концентрации ионов Cr^{3+}; изучение температурных зависимостей люминесценции.

- синтез люминофоров на основе фторцирконатных и модифицированных HfF_4 фторцирконатных стёкол, легированных ионами Er^{3+}, и изучение возможности их использования для оптической термометрии методом отношения интенсивностей флуоресценции (FIR); определение величины чувствительности потенциальных термодатчиков в биологически важном температурном диапазоне.

Научная новизна работы

- синтезированы новые люминофоры на основе фторцирконатных стёкол составов $58ZrF_4{\cdot}20BaF_2{\cdot}2LaF_3{\cdot}3AlF_3{\cdot}17NaF$ и $55.8ZrF_4{\cdot}14.4BaF_2{\cdot}6LaF_3{\cdot}3.8AlF_3{\cdot}20NaF$, легированные ионами марганца.

Показано, что модификация состава анионами Cl^- или Br^- приводит к сдвигу зелёной (550 нм) полосы люминесценции ионов Mn^{2+} на переходе $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ во фторцирконатном стекле в длинноволновую сторону, а именно: замещение 10 мол.% BaF_2 на $BaBr_2$ позволило получить оранжевый (595 нм) люминофор; а полное замещение BaF_2 на $BaCl_2$ – красный (610-620 нм) люминофор.

- расширение диапазона пропускания стёкол ZBLAN как в УФ, так и в ИК диапазоне впервые достигнуто путём термообработки исходной шихты во фторокислительной атмосфере.

- впервые продемонстрирована перспективность использования фторцирконатных и фторгафнатных стёкол, активированных ионами Er^{3+}, для оптической термометрии методом FIR.

Теоретическая и практическая значимость работы

- разработаны составы стёкол, легированных соединениями марганца, перспективных для использования в качестве красных люминофоров для светодиодных источников тёплого белого света. Фторидхлоридные стёкла совместно с кристаллами YAG:Ce можно рассматривать как комбинацию красного и жёлтого люминофоров в конструкции светодиодных ламп тёплого белого света.

- синтезированные фторидные стекла с расширенным диапазоном пропускания представляют интерес для получения оптических волокон и линз.

- синтезированы легированные Er^{3+} фторцирконатные и фторгафнатные стёкла, которые могут использоваться в бесконтактной термометрии. Для потенциальных термодатчиков на основе синтезированных стёкол расчитаны величины чувствительности (S) и относительной чувствительности (S_R) в биологически важном диапазоне T ≈ 310-320 K.

Методология и методы исследования. Фторидные стёкла получали высокотемпературным синтезом из смеси исходных фторидов в атмосфере аргона. Фторидные стёкла, легированные ионами активаторов, получали

сплавлением стекла с легирующей добавкой. Идентификацию стёкол проводили методами РЭМ, РСМА. Измерение диапазона пропускания стёкол, а также исследование влияния дифторида ксенона на диапазон пропускания проводили методами ИК и УФ спектроскопии. Регистрацию спектров люминесценции стекол проводили в видимом и ближнем ИК диапазонах, степень окисления ионов марганца определяли с привлечением методов оптической, XANES и ЭПР-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- исследована роль модификации состава фторцирконатных стёкол более «тяжёлыми» анионами в управлении их оптическими и люминесцентными свойствами.

- установлено расширение диапазона пропускания стекол ZBLAN как в УФ, так и в ИК диапазоне.

- получены люминофоры на основе фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол, легированные ионами марганца, обладающие широкополосным спектром люминесценции с зелёной и красной спектральными составляющими. Данные люминофоры можно рассматривать как возможную альтернативу комбинации жёлтого YAG:Ce и красного люминофоров, использующейся в коммерческих светодиодных лампах белого света.

- представлены результаты исследования методом отношения интенсивностей флуоресценции (FIR) фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами Er^{3+}, показывающие перспективу использования таких стекол для оптической термометрии.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов обеспечивается экспериментальными данными, полученными при помощи взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Достоверность основных выводов работы подтверждается публикацией результатов исследований в высокорейтинговых научных журналах, а также

их представлением на Всероссийских и Международных конференциях. Методика синтеза тетрафторида церия защищена патентом РФ.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: 1) 18-й международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2020), 2) X−XVI Конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2020−2026 гг.), 3) VIII международной конференции с элементами научной школы для молодежи (Суздаль, 2020), 4) Всероссийской научной конференции с международным участием «IV байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, оз. Байкал, 2022), 5) XV симпозиуме с международным участием "Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), 6) Научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024), 7) Всероссийской конференции по люминесценции «LUMOS-2024» (Москва, 2024) 8) Конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2025 г.).

Личный вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы: проведении синтеза, подборе оптимальных методик синтеза. Автор принимал участие в постановке задач и разработке плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формулировании выводов. Спектроскопические исследования и обсуждение их результатов были выполнены совместно с к.ф.-м.н. Батыговым С.Х. (ИОФ РАН), к.х.н. Моисеевой Л.В. (ИОФ РАН), д.ф.-м.н. Маховым В.Н. (ФИАН) и к.х.н. Дёминой Л.И. (ИФХЭ РАН), Ефимовым Н.Н. (ИОНХ РАН).

Публикации по теме исследования. По теме диссертации опубликованы 6 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, и 16 тезисов докладов на отечественных и международных научных конференциях. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы из 129 наименований. Работа изложена на 137 страницах и содержит 79 рисунков, 14 таблиц.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует пп. 1, 3, 4 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика фторцирконатных стёкол

Фторидные стёкла – класс неоксидных оптических стёкол, образованных фторидами металлов [1]. Фторцирконатные, фторалюминатные и фториндатные стёкла образуют основные группы фторидных стёкол. В таблице 1 приведены примеры составов во фторидных стеклообразующих системах разных групп и их термические свойства.

Таблица 1. Составы разных групп фторидных стекол и их характеристические температуры [2]

Стеклообразующая система	Характерные составы	Термические свойства			
		t_g	t_x	t_g-t_x	t_m
Фторцирконатные системы [3-5]					
ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (ZBLAN)	$53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$	258	363	105	455
ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3 (ZBLA)	$57ZrF_4 \cdot 34BaF_2 \cdot 5LaF_3 \cdot 4AlF_3$	307	382	85	
Фторалюминатные системы [6]					
AlF_3-BaF_2-CaF_2-YF_3	$30{,}2AlF_3 10{,}6 \cdot BaF_2 \cdot 20{,}2CaF_2 \cdot 8{,}3YF_3 \cdot 3{,}5MgF2 \cdot 3.8NaF \cdot 13.2SrF2 \cdot 10.2ZrF_4 \cdot$	388	482	34	673
Фториндатные системы [7,8]					
InF_3-BaF_2- YF_3	$50InF_3 \cdot 10BaF_2 \cdot 40YF_3$	333	418	83	
GaF_3-InF_3-BaF_2 (BIG)	$40GaF_3 \cdot 20InF_3 \cdot 40BaF_2$	364	438	74	
	$15InF_3 \cdot 10YF_3 \cdot 20GaF_3 \cdot 25PbF_2 \cdot 15CaF_2 \cdot 15ZnF_2$	270	390	120	
	$40InF_3 \cdot 20ZnF_2 \cdot 20BaF_2 \cdot 10GaF_3 \cdot 10SrF_2$	300	405	105	582
	$40InF_3 \cdot 20ZnF_2 \cdot 30BaF_2 \cdot 10GaF_3$	309	392	83.2	573

Обозначения: T_g – температура стеклования, T_x – температура начала кристаллизации, T_x-T_g – критерий устойчивости к кристаллизации, T_m – температура начала плавления.

Отдельного внимания заслуживают фторцирконатные стёкла системы ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (ZBLAN), полученные в конце 70-х годов в университете г.Ренн (Франция) при изучении фазовых диаграмм фторидных систем. Уникальным свойством фторцирконатных стёкол является широкий диапазон пропускания от ближнего УФ до среднего ИК диапазона (0.3-7.5 мкм). Фторцирконатные стёкла обладают относительно невысокими значениями температур стеклования (~300 °C) (таблица 1), показателем преломления n_d, близким по величине к показателю преломления кварцевого стекла (~1.5) [9], низкими оптическими потерями в световодах (~10^{-3}-10^{-2} дБ/км) по сравнению с широко известными кварцевыми стёклами и

проявляют высокую изоморфную ёмкость по отношению к ионам-активаторам 3d- и 4f-металлов [10,11].

На основе фторцирконатных стёкол возможно получать оптические материалы для применения в волоконной оптике [12], лазерной технике [12,13], оборонной технике [14] и других оптических приборах [12]. Так, компанией Flawless Photonics в условиях микрогравитации на международной космической станции в 2024 году было изготовлено 11 км оптического волокна на основе стекол ZBLAN [15,16]. Результаты космической миссии закладывают основу для будущих разработок, направленных на замену магистральной инфраструктуры Интернета высокопроизводительными оптоволоконными кабелями из стекла ZBLAN[12].

Фторидные стёкла сложны в получении из-за склонности к расстекловыванию [17,18], гигроскопичности и предрасположенности к пирогидролизу исходных компонентов, а также высокой реакционной способности фторидного расплава [19,20].

Исследование взаимодействия исходных компонентов, ограничивающих область стеклообразования, является физико-химической основой для получения фторидных стёкол с заданными свойствами. На рис.1 представлена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы ZrF_4-BaF_2 в области концентраций ZrF_4 от 36 до 100 мол.%. На диаграмме можно выделить 8 областей, в которых сосуществуют твёрдые (5, 7, 8), твёрдая и жидкая (2, 3, 4, 6) и жидкая (1) фазы. Эвтектика в данной системе находится точке с концентрацией ZrF_4, равной 65 мол.% [21].

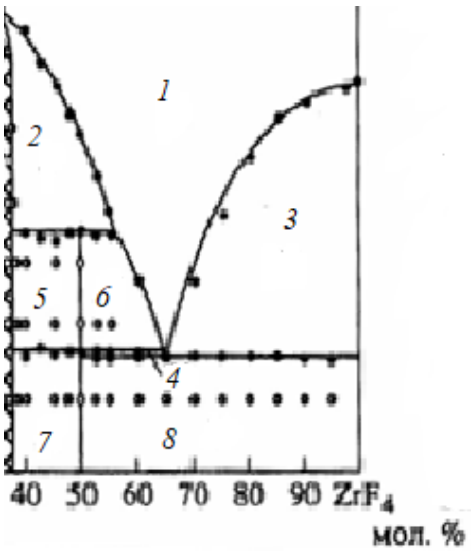


Рис.1. Часть фазовой диаграммы для двухкомпонентных систем ZrF_4-BaF_2: 1- L; 2- L+$Ba_{2+x}R_{1-x}F_{8+2x}$; 3- ZrF_4+L; 4- α-$BaZrF_6$+L; 5- $Ba_{2+x}R_{1-x}F_{8+2x}$+α-$BaZrF_6$; 6- α-$BaZrF_6$+L; 7- $Ba_{2+x}R_{1-x}F_{8+2x}$+ β-$BaZrF_6$; 8- β-$BaZrF_6$+ZrF_4 [21]

Можно предположить, что стеклообразование во фторцирконатных стёклах происходит за счёт эвтектического плавления основных компонентов (ZrF_4, BaF_2) и образования стеклообразующего соединения α-$BaZrF_6$.

Для систематизации составов фторидных стёкол была разработана классификация, основанная на предположении, что все известные составы произошли от двухкомпонентных “корневых систем” [20]. В случае фторцирконатных стёкол системы ZBLAN “корневой системой” является система “ZrF_4-BaF_2”. Для данной системы установлено, что область стеклообразования лимитируется концентрацией фторида циркония 50-80 мол.%. При этом стекла в двухкомпонентных системах не устойчивы к кристаллизации. Именно поэтому в “корневую систему” добавляют фториды элементов I группы, III группы, а также фториды 3d- и 4f-элементов, выполняющих роль модификаторов или стабилизаторов [7].

На рис.2 представлена область стеклообразования в трёхкомпонентной системе ZrF_4-BaF_2-LaF_3, расположенная в интервале концентрации фторида циркония от 50 до 66 мол.%.

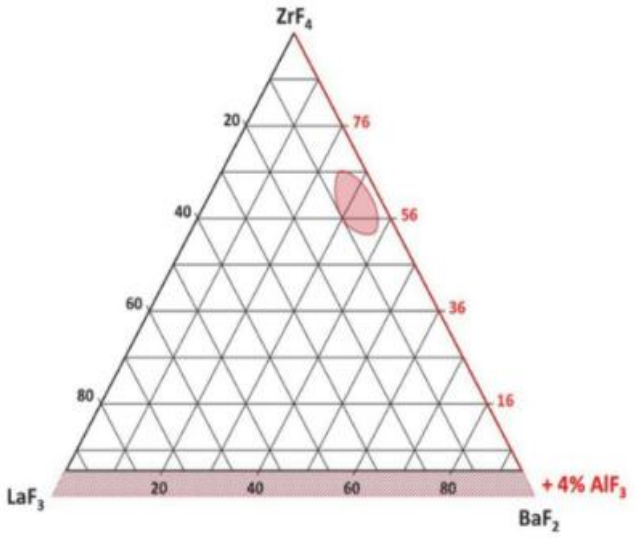


Рис.2. Область стеклообразования в трёхкомпонентной системе ZrF_4-BaF_2-LaF_3 [2]

В этой системе AlF_3 выполняет роль стабилизатора [2].

Согласно теории стеклообразования Захариасена стекло образуется за счёт формирования непрерывной трёхмерной сетки с ближним порядком [23]. На рис.3 приведена структура фторцирконатного стекла в системе ZrF_4-BaF_2.

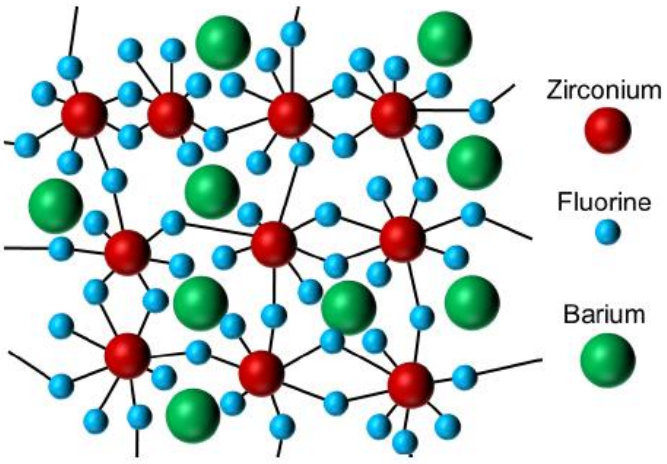


Рис.3. Структура сетки стекла состоящей из полиэдров $[ZrF_n]^{n-4-}$, сочленённых по вершинам или рёбрам [13]

Стеклообразование в указанной фторцирконатной системе происходит в результате образования структурной сетки, состоящей из полиэдров $[ZrF_n]^{n-4-}$ (n = 6, 7, 8), сочленённых по вершинам или рёбрам [13].

Для стеклообразующих катионов в структуре фторидных стёкол характерны высокие КЧ (6, 7, 8). Так, во фторцирконатных стёклах ионы Zr^{4+} координированы семью или восьмью ионами фтора. Результаты расчётов методами Монте-Карло и молекулярной динамики показали, что структура ближнего порядка стёкол состава $50ZrF_4 \cdot 50BaF_2$ и $60ZrF_4 \cdot 40BaF_2$ сходна со структурой кристаллического α-$BaZrF_6$ и наряду с ближнем порядком в стёклах существует среднее упорядочение кластерного характера [24]. Так, высокие КЧ катионов-стеклообразователей в фторидных стёклах, легированных катионами РЗЭ, позволяют существенно изменять кристаллическое поле в ближайшем окружении иона-активатора и соответственно его спектроскопические характеристики [17].

1.2 Методы получения фторидных стёкол

На данный момент разработаны следующие методы синтеза фторидных стёкол в виде объёмных или плёночных образцов:

- Золь-гель синтез
- CVD (Chemical vapor deposition)
- PVD (Physical vapor deposition)
- Высокотемпературный синтез

Золь – гель синтез

Методика в общем виде включает в себя формирование геля водного оксида, состоящего из алкоксидов и солей металлов. В [25] золь-гель синтезом по алкоксидному процессу получили фторидное стекло системы ZBLA состава $57ZrF_4 \cdot 36BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3$. Гидроксид бария растворили в метаноле, последовательно добавили бутанол-1 и алкоксидные комплексы циркония ($Zr(C_4H_9O)_4 \cdot C_4H_9OH$) и алюминия ($Al(OC_3H_7)_2(C_6H_9O_3)$). Отдельно растворили гидроксид лантана в бутаноле-1. Полученные растворы перемешали, что привело к гелеобразованию. Гель претерпевал старение в течение двух суток. После этого проводили вакуумную сушку геля при 110 °C. На стадии получения ксерогеля дополнительно провели

фторирование безводным фтороводородом. Таким способом были получены стержни из стекол системы ZBLA, легированные ионами неодима, диаметром 10 мм.

В [26] золь-гель синтезом было получено фторидное стекло в системе ZBLAN состава $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$. Смесь исходных алкоксидов ($Zr(OPr)_4$, $Ba(OMe)_2$, $Ba(OEt)_2$, $La(OPr)_3$, $Al(OEt)_3$, NaOMe) смешивали с избытком пропанола, кипятили с обратным холодильником при температуре 50 °C в течение 1 ч, после чего производили гидролиз (при нагревании и перемешивании) в течение 1 ч. Далее гель сушили в течение трёх суток с последующим нагреванием до 100 °C до образования белого аморфного порошка ксерогеля, который фторировали смесью безводного HF и N_2. Схема установки фторирования ксерогеля приведена на рис.4.

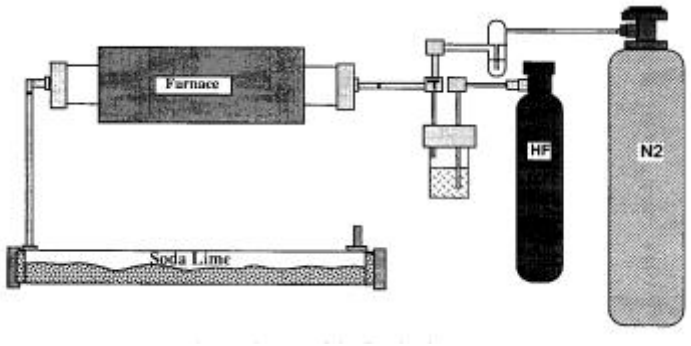


Рис.4. Схема установки для фторирования ксерогелей [26]

К преимуществам золь-гель метода синтеза стоит отнести сравнительно низкие температуры получения образцов. У данного метода есть значительные недостатки, например, невозможность получения образцов больших размеров из-за растрескивания ксерогеля в ходе дальнейшей термообработки (сушки, спекания) из-за объёмных усадок и неоднородности структуры; длительное время синтеза (несколько суток), и необходимость использования фторирующих агентов. Также для монолитных образцов, имеющих поперечный размер более 10 мм, внутреннее напряжение при дегидратации приводит к образованию трещин или полному разрушению полученного стекла.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)

Известно, что химическое осаждение из газовой фазы является эффективным методом синтеза высокочистых соединений. В [27-29] методом химического осаждения получали высокочистый ZrF_4 в виде поликристаллической плёнки. При синтезе высокочистых галогенидов методом химического осаждения из газовой фазы необходимо учитывать разность давления пара получаемого вещества и примесей. Этот метод также позволяет получать фторидные стекла. Впервые в [30] было описано получение стеклообразной плёнки в системе ZrF_4-BaF_2 из β-дикетонатов циркония и бария методом CVD.

В литературе описаны примеры успешного синтеза фторцирконатных стёкол методом CVD. В [31] была получена стеклянная плёнка в системе ZBL (ZrF_4-BaF_2-LaF_3). В ходе CVD синтеза стекол дикетонаты металлов (Zr, Ba, La) раздельно нагревали, затем к газам добавляли фторирующий агент и направляли в трубку, содержащую аргоновую плазму (смесь Ar и O_2). Полученная смесь газов вступала в реакцию в плазме, после чего образовывался стеклянный слой на внутренней поверхности трубки.

Авторы [32] впервые синтезировали стеклянные плёнки в системе ZBLAN методом CVD на установке, схема которой приведена на рис.5.

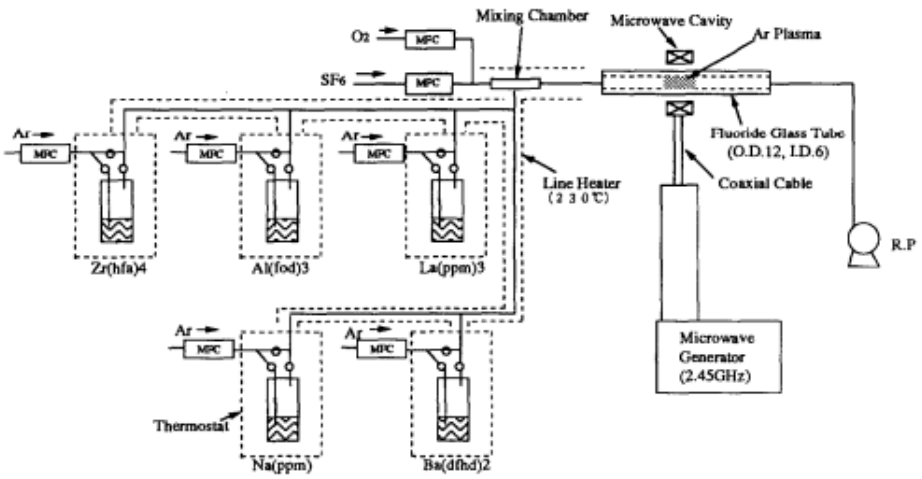


Рис.5. Схема установка для CVD синтеза фторцирконатных стёкол [32]

Максимальная скорость осаждения пленок на данной установке составила ~60 мкм/ч. Состав плёнки можно регулировать путём изменения температуры испарения исходных дикетонатов. Значения критерия устойчивости к кристаллизации Груби (T_x-T_g) для некоторых полученных стёкол превышали аналогичный показатель для стекла ZBLAN, полученного высокотемпературным синтезом. Таким образом, стекло ZBLAN, полученное методом CVD, можно считать перспективным материалом для изготовления оптических волокон со сверхнизкими потерями благодаря более высокой устойчивости к кристаллизации. Недостатками CVD метода синтеза фторидных стекол являются необходимость использования фторирующего агента, сложность аппаратурного оформления и высокая энергоемкость плазмохимического процесса.

Физическое осаждение из газовой фазы (Physical vapor deposition (PVD))

Метод физического осаждения из газовой фазы также основан на разности давлений, но, в отличие от CVD, необходимо конгруэнтное испарение исходных фторидов из расплава. Конгруэнтное испарение является ограничением для синтеза фторидных стёкол, поскольку их состав представлен как минимум тремя фторидами металлов. В большинстве случаев летучесть фторидов металлов разная, что редко позволяет создать пар, состав которого соответствует составу многокомпонентного стекла [33]. Например, получение стекла ZBLA методом PVD оказалось невозможным из-за гораздо более высокой летучести ZrF_4 по сравнению с BaF_2 [34]. Напротив, значения давления пара для PbF_2, GaF_3 и ZnF_2 довольно близки. Авторами [35] показано, что трёхкомпонентное стекло системы PZG (PbF_2-GaF_3-ZnF_2) возможно синтезировать путём регулирования состава исходного расплава, представленного смесью летучих фторидов PbF_2, ZnF_2 и GaF_3.

Авторами [36] были получены стёкла в системе ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3, для которой рассматривалось легирование ионами Pr^{3+} или Pr^{3+}/Yb^{3+} путём замещения фторида лантана фторидами лантаноидов. Полученные составы были приняты в качестве основы для активных световодов. Впоследствии

методом люминесцентной спектроскопии были изучены излучательные переходы ионов редкоземельных элементов и их количественные характеристики (время жизни возбуждённого состояния и относительная интенсивность люминесценции как стёкол, так и световодов на их основе).

В [37] авторы предлагают рассматривать при синтезе стёкол в системе ZELAG (ZrF_4-ErF_3-LaF_3-AlF_3-GaF_3) парциальные давления основных компонентов стекла (ZrF_4, ErF_3 и LaF_3) без учёта парциальных давлений стабилизаторов (AlF_3 и GaF_3) благодаря очень высокой скорости охлаждения паровой смеси. Таким образом, достигается двойное испарение, которое можно использовать для преодоления разницы давлений насыщенных паров исходных фторидов. Основные компоненты можно испарять по отдельности при разных температурах до получения пара нужного состава. Такой подход был использован в [35] на примере синтеза стёкол в системе PZG (PbF_2-ZrF_4-GaF_3).

К недостаткам метода PVD можно отнести трудность контроля состава стекла, которая обусловлена разностью значений давлений насыщенных паров исходных фторидов.

Высокотемпературный синтез

Высокотемпературный синтез является наиболее эффективным методом получения фторидных стёкол, в том числе модифицированных по катиону или аниону и легированных катионами-активаторами [36]. Синтез проводят путем нагревания смеси порошков исходных фторидов в инертной атмосфере до 800-1000 ºС в зависимости от состава матрицы с последующим резким охлаждением расплава. Преимущества данного метода заключаются в возможности исключения контакта с атмосферой воздуха в ходе синтеза и получении объемных образцов стекол для изготовления оптических изделий. Для получения плоских образцов стекол расплав при температуре выше температуры ликвидуса выливают в латунную форму, нагретую до температуры немного ниже T_g [36].

1.3 Очистка исходных компонентов фторидных стёкол от примесей

Для достижения оптимального диапазона пропускания и уровня оптических потерь необходимо достичь определённой чистоты стёкол [15]. Разработка методов очистки фторидов от нежелательных примесей 3d-катионов (Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} и Cu^{2+}) и 4f-катионов (Sm^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+} и Eu^{3+}) имеет практическое значение при получении фторидных стёкол, так как данные ионы имеют собственные полосы поглощения в видимом и ИК-диапазонах электромагнитного спектра [36]. Для очистки исходных фторидов применяются такие физико-химические методы, как сублимация в инертной атмосфере или дистилляция. С целью получения фторидных стёкол и фторидных оптических волокон авторами под руководством М.Ф. Чурбанова [18] были синтезированы образцы особо чистых фторидов: ZrF_4, HfF_4, BaF_2, LaF_3, AlF_3, NaF, MgF_2, CaF_2, SrF_2, YF_3, TmF_3, PrF_3, NdF_3, ErF_3, TbF_3, PbF_2, InF_3 и др. Содержание так называемых «красящих» примесей в полученных фторидах менее 1-3 ppm, а кислорода и ОН-групп – менее 0.01-0.05 мас. %.

Очистка фторидов от кислородосодержащих примесей химическими методами является актуальной проблемой получения высокочистых материалов. Существуют способы удаления кислородосодержащих примесей при помощи фторирующих агентов, в частности с использованием BF_3, HF, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, CF_4, C_2F_4 и др. [38]. В случае применения подобных веществ фторирование происходит за счёт реакции замещения OH^- групп на ионы F^-. В [39] фторцирконатные стёкла получали введением в шихту комплексного фторцирконата аммония $(NH_4)_3ZrF_7$. Синтез стекла проводили в предварительно разогретой до 900-1000 ºС печи в течение 5-6 мин, после чего охлаждали на воздухе. До температуры плавления шихты начинается разложение комплекса по реакции (1):

$$(NH_4)_3ZrF_7 \xrightarrow{410\ ^\circ C} ZrF_4 + NH_4HF_2 + NH_3 + HF \qquad (1)$$

Благодаря испарению NH_4HF_2 и HF в печи создаётся фторирующая атмосфера, что позволяет избежать протекания реакций пирогидролиза фторидов и снизить летучесть тетрафторида циркония за счёт образования комплексных соединений с BaF_2 и LaF_3. Таким образом, предложенный способ синтеза стекла позволяет избежать пирогидролиза исходных фторидов и обеспечить фторирование кислородсодсодержащих примесей в расплаве.

Реакции фторокисления являются более эффективными, чем реакции обмена. В связи с этим фторирующие агенты, работающие по принципу окислительно-восстановительных реакций, например дифторид ксенона, фториды хлора и брома и другие летучие неорганические фторокислители на основе фторидов неметаллов являются оптимальными, так как не вносят дополнительные примеси.

1.4 Свойства фторцирконатных стёкол

Термические свойства фторцирконатных стёкол

Данные о термических свойствах фторидных стекол позволяют установить область их использования. К ним относятся характеристические температуры и критерий устойчивости к кристаллизации. Фторцирконатные стёкла характеризуются относительно низкими температурами стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и начала плавления (T_m). Устойчивость стёкол к кристаллизации определяется по разности температур начала кристаллизации и стеклования: $\Delta T=T_x-T_g$. Данные температуры определяются методом дифференциального термического анализа (ДТА) [40,41] или ДСК [42]. На рис.6 приведена ДСК кривая фторцирконатного стекла состава $40ZrF_4 \cdot 40BiF_3 \cdot 20BaF_2$.

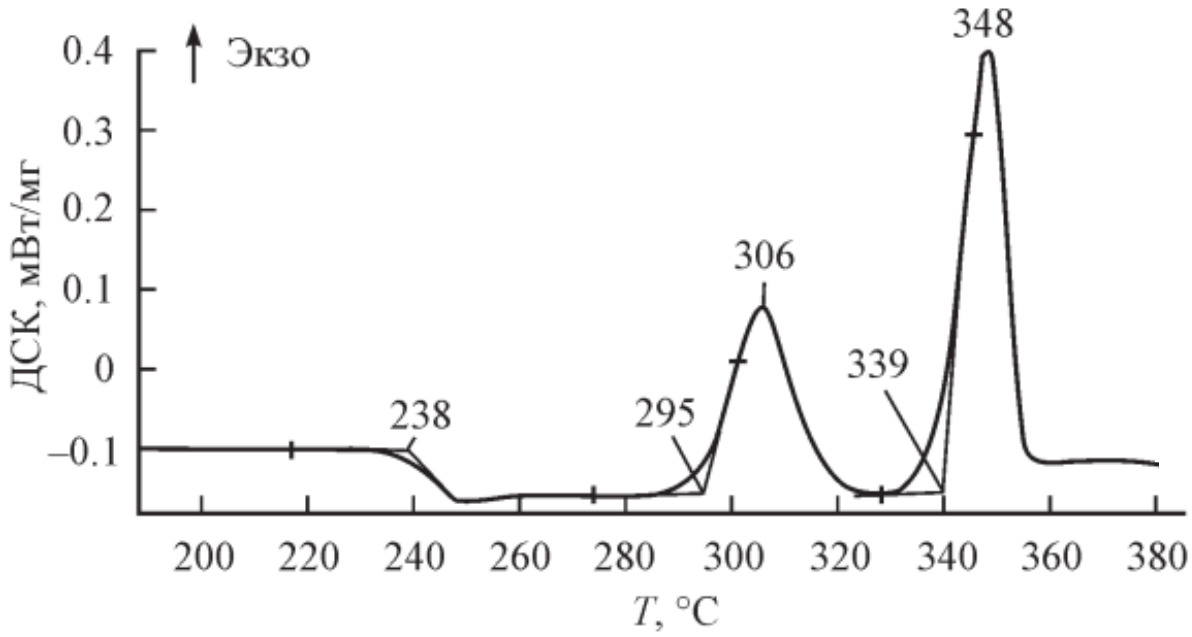


Рис.6. ДСК кривая стекла состава $40ZrF_4 \cdot 40BiF_3 \cdot 20BaF_2$, на которой отмечены значения характеристических температур [42]

На кривой ДСК отчетливо видны эндоэффект стеклования при 238 °C и два экзоэффекта кристаллизации при 306 и 348 °C.

В таблице 2 приведены характеристические температуры (T_g, T_x, T_m) фторцирконатных стёкол в системах ZrF_4-BiF_3-MF (M = Na, K, Cs) и рассчитанные значения критерия устойчивости T_x-T_g.

Таблица 2. Составы фторцирконатных стёкол, их характеристические температуры и значения устойчивости к кристаллизации по критерию Груби T_x-T_g [41]

Состав шихты, мол.%	T_g, °C	T_x, °C	T_m, °C	T_x-T_g, K
$45ZrF_4 \cdot 35BiF_3 \cdot 20NaF$	214	261.5	267	47.5
$45ZrF_4 \cdot 35BiF_3 \cdot 20KF$	219	258	262	39
$45ZrF_4 \cdot 25BiF_3 \cdot 20CsF$	228.5	253	263	24.5

Из таблицы 2 следует, что при замещении щелочных катионов в ряду: $Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$ возрастает значение T_g.

В [44] изучены термические свойства фторцирконатных стекол в системах ZLAG ($70.2ZrF_4 \cdot 21.5LaF_3 \cdot 0.6AlF_3 \cdot 5.8GaF_3$) и ZLAGB

($68.9ZrF_4{\cdot}21.5LaF_3{\cdot}1AlF_3{\cdot}5.3GaF_3{\cdot}3.4BaF_2$). Термограммы стёкол ZLAG и ZLAGB свидетельствуют о том, что введение фторида бария в состав стекла приводит к уменьшению значения T_g на 23 °C.

Оптические свойства фторцирконатных стёкол

Стекла на основе фторида циркония демонстрируют широкое окно прозрачности от 300 нм до 7.5 мкм вследствие высокой степени ионности химической связи и низкой энергии фононов соответственно. На рис.7 приведены спектры пропускания от УФ до ИК диапазона для оксидных (кварцевого) и фторидных (фторалюминатного, фторцирконатного и фториндатного) стекол.

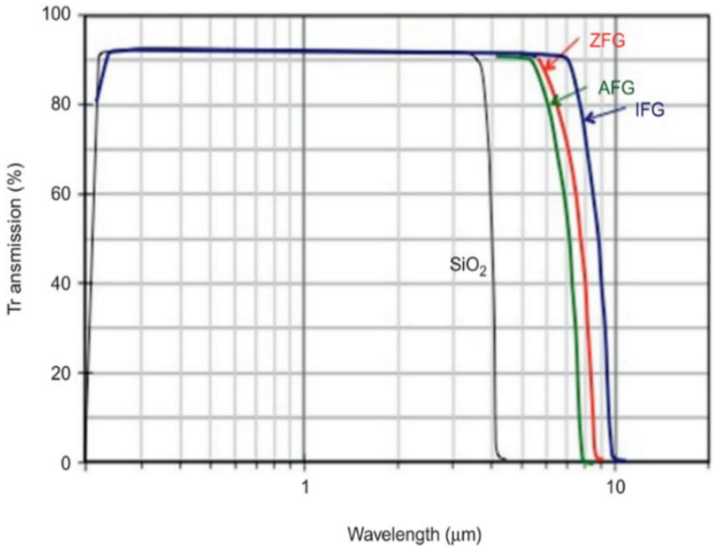


Рис.7. Сравнение спектров пропускания фторидных стёкол на основе фторидов циркония (ZFG), алюминия (AFG) и индия (IFG) со спектром пропускания кварцевого стекла (SiO_2) [2]

Как видно из рис.7, длина волны границы спектра пропускания стёкол в ИК области смещается в длинноволновую область в ряду: кварцевое стекло (SiO_2) → фторалюминатное стекло (AFG) → фторцирконатное стекло (ZBLAN) → фториндатное стекло (IFG) [2].

В [14] были синтезированы фторцирконатные и модифицированные фторидами BaF_2, ThF_4, HfF_4 фторцирконатные стёкла и изучены их оптические свойства. На рис.8 приведены спектры пропускания стекол составов $60ZrF_4{\cdot}33ThF_4{\cdot}7LaF_3$ (спектр 1) и $60ZrF_4{\cdot}33BaF_2{\cdot}7\ ThF_4$ (спектр 2), а

на рис.9 – спектры пропускания стекол составов $60HfF_4 \cdot 33BaF_2 \cdot 7ThF_4$ (спектр 1) и $50ZrF_4 \cdot 43\ ThF_4 \cdot 7LaF_3$ (спектр 2).



Рис.8. Диапазон пропускания фторидных стёкол состава [14]:
1 – $60ZrF_4 \cdot 33ThF_4 \cdot 7LaF_3$;
2 – $60ZrF_4 \cdot 33BaF_2 \cdot 7\ ThF_4$



Рис.9. Диапазон пропускания фторидных стёкол состава [14]:
1 – $60HfF_4 \cdot 33BaF_2 \cdot 7\ ThF_4$;
2 – $50ZrF_4 \cdot 43\ ThF_4 \cdot 7LaF_3$

Видно, что стекла характеризуются диапазоном пропускания от ближней УФ до средней ИК области. При одновременном замещении ThF_4 на BaF_2 и LaF_3 на ThF_4 обнаружено значительное смещение ИК края пропускания в длинноволновую область (рис.8). При одновременном замещении фторида гафния на фторид циркония, фторида бария на фторид тория, фторида тория на фторид лантана происходит незначительное изменение пропускания стекол в ИК области (рис.9).

На рис.10 приведены спектры пропускания фторцирконатных стекол составов $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 20NaF$ (спектр 1) и $45ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 35BiF_3$ (спектр 2) [42].

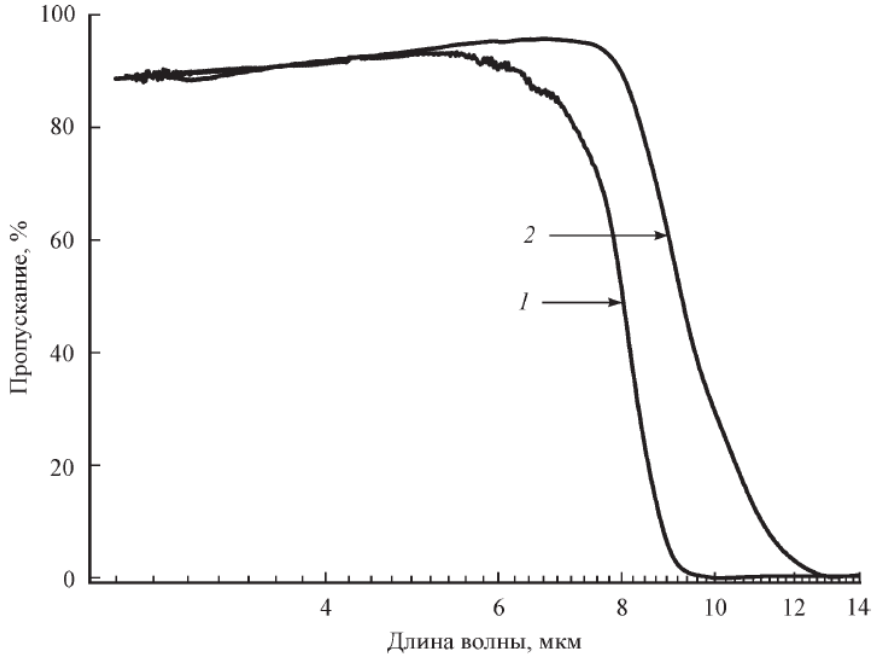


Рис.10. Спектры пропускания фторцирконатных стёкол состава [42]:
1 — $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4AlF_3 \cdot 3LaF_3 \cdot 20NaF$;
2 — $45ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 35BiF_3$

Из рис.10 видно, что введение в состав фторцирконатного стекла фторида висмута приводит к смещению ИК края пропускания от 6 до 8 мкм.

Таким образом, модификация состава стекла позволяет смещать границу ИК-пропускания материала в область длинных волн, что открывает возможность получения стёкол с заданным диапазоном пропускания. Подобный диапазон пропускания позволяет легировать матрицы фторидных стекол катионами 3d- и 4f-металлов с целью получения люминесценции в видимом и ИК диапазонах.

Люминесцентные свойства фторцирконатных стёкол

Во фторидных стёклах, по сравнению с оксидными стеклами, вероятность излучательных переходов катионов РЗЭ выше вследствие низкочастотного фононного спектра, а оптические потери, наоборот, на порядок меньше, о чем свидетельствуют теоретические оценки [10,43]. В связи с этим некоторые излучательные переходы катионов РЗЭ (Er^{3+}, Tm^{3+}, Eu^{3+} [44], Dy^{3+} [45]), не обнаруженные в матрицах на основе силикатных стекол, реализуются во фторидных стёклах [46].

Были исследованы свойства легированных Er^{3+} стёкол ZBLAN [47]. Было выявлено, что данные стёкла характеризуются высокой изоморфной ёмкостью (до ~ 20 мол. % ErF_3). Обнаружено концентрационное тушение люминесценции в области 2.7 мкм на излучательном переходе $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ при содержании ErF_3 выше 12 мол. %.

Возможность изготовления волоконных лазеров и оптических усилителей ИК диапазона из стёкол на основе ZrF_4, легированных катионами Er^{3+}, продемонстрирована в [48]. Так, разработаны медицинские волоконные лазеры с длиной волны эмиссии ~ 2.7 мкм [49], а также волоконные усилители с длиной волны эмиссии ~ 1.55 мкм для телекоммуникационных систем [10,50].

В фторидных стеклах системы ZZBYA состава $20ZrF_4$-$20ZnF_2$-$20BaF_2$-$20YF_3$-$20AlF_3$, солегированных ионами Mn^{2+}/Yb^{3+}, исследованы спектры люминесценции в зависимости от концентрации Mn^{2+} (от 2.5 до 10 мол.%) при концентрации Yb^{3+}, равной 1 мол.% [51]. Образцы стекол демонстрируют широкую полосу излучения, простирающуюся от 500 до 700 нм, которая обусловлена излучательным переходом $^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ ионов Mn^{2+}. Широкая и асимметричная полоса люминесценции указывает на то, что ионы Mn^{2+} занимают различное локальное окружение в стеклообразной сетке. Кроме того, положение пика постепенно смещается примерно от 555 до 600 нм при увеличении концентрации ионов Mn^{2+}, что отражает возрастающий вклад центров Mn^{2+}. Интенсивность излучения постепенно увеличивается, что указывает на отсутствие заметного концентрационного тушения вплоть до 10 мол.% ионов Mn^{2+}.

Таким образом, легированные фторцирконатные стекла с широким диапазоном пропускания являются перспективным материалом для создания люминофоров.

1.5 Люминесценция ионов переходных и редкоземельных металлов, используемая в люминофорах

Люминесценция ионов марганца, используемая в люминофорах

Среди исследований люминофоров для белых светодиодов разработка эффективных красных люминофоров представляется актуальной задачей оптимизации свойств источников белого света в бытовом освещении. Для решения этой задачи необходимо использовать красный люминофор, излучающий в диапазоне от 610 до 650 нм. Используемые в настоящее время коммерческие красные люминофоры на основе нитридных матриц, содержащих ионы Eu^{2+}, имеют широкополосный спектр, часть которого расположена в ближней ИК области, где человеческий глаз не чувствителен к излучению. Соответствующие спектры приведены на рис.11.

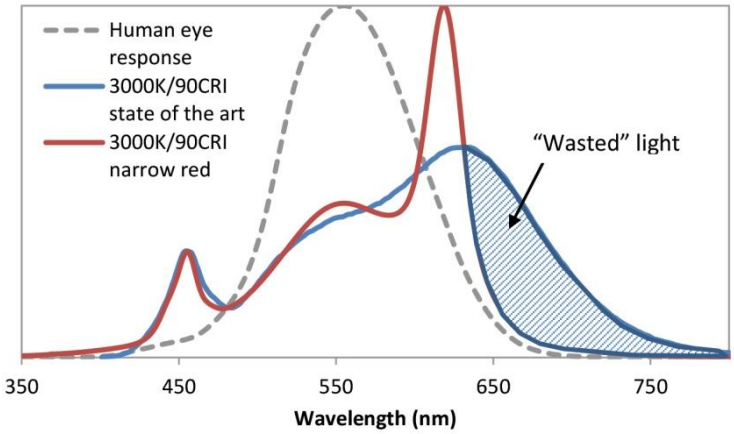


Рис.11. Типичный спектр люминесценции современного белого светодиода, показывающий часть излучения в инфракрасной спектральной области, и смоделированный спектр люминесценции для светодиода, содержащего красный люминофор [52]

Чтобы сделать свет комфортным для человеческого глаза, требуется добавить красную компоненту в суммарный спектр излучения светодиода. На рис. 11 пунктирной линией обозначен смоделированный спектр, соответствующий теплому белому свету.

В общем случае, светодиодные системы освещения включают в себя первичный источник, а именно, светодиод, излучающий в синей или УФ

области, и люминофор, который дополняет общий спектр излучения до белого света. Люминофоры, содержащие ионы марганца(II или IV), обладают интенсивной и широкой полосой поглощения в синей области, обусловленной разрешенными по спину d-d переходами. По этой причине марганец-содержащие люминофоры являются предпочтительным вариантом красного люминофора. Активированные ионами марганца красные люминофоры могут быть использованы для замены активированных катионами РЗЭ красных люминофоров и соответственно перспективны для применения в светодиодах, излучающих теплый белый свет [53].

Ионы марганца могут встраиваться в неорганические кристаллические и стеклообразные матрицы в разных валентных состояниях, что обусловлено условиями синтеза, наличием соактиваторов, их концентрацией и другими причинами, при этом в одной и той же матрице могут сосуществовать ионы активатора в разных степенях окисления [54-56]. В кристаллических люминофорах ионы Mn^{4+}, люминесцирующие в красной области, занимают кристаллографические позиции с октаэдрической симметрией. Установлено, что в оксифторидных кристаллах ион Mn^{4+} может быть стабилизирован только в октаэдрическом узле решётки, в котором обычно имеет интенсивные и широкие полосы поглощения в области от 300 до 480 нм и излучает красный свет в области от 600 до 700 нм с пятью интенсивными пиками люминесценции [57]. Это свойство важно при разработке красных люминофоров для светодиодных источников тёплого белого света. Так, поликристаллический $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ предлагается рассматривать в качестве красного люминофора для добавления к YAG:Ce в конструкции источника тёплого белого света [58]. В литературе описаны примеры аналогичных фторидных кристаллов, обладающих свойствами красных люминофоров: K_2MnF_6 [59], $BaSiF_6:Mn^{4+}$ [60], $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ [61], $BaGeF_6:Mn^{4+}$ [62]. В подобных люминофорах в ионах марганца(IV) наблюдается излучательный переход $^4T_2 \rightarrow {}^4A_{2g}$ согласно диаграмме Танабе-Сугано для конфигурации $3d^3$ [63].

Стоит отметить, что в стеклообразных матрицах ионы Mn^{4+} не были стабилизированы, поэтому в литературе приведены примеры красных люминофоров на основе неорганических стёкол, активированных Mn^{2+}. Ионы Mn^{2+} широко применяются в качестве активных центров в неорганических люминофорах. Значительная зависимость люминесцентных характеристик Mn^{2+} от состава матрицы [64] делает его универсальным и поэтому привлекательным активатором для создания люминофоров от зелёной до красной области электромагнитного спектра [65]. Известно, что координированные в тетраэдрическом окружении ионы марганца 2+ способны люминесцировать в зелёной области спектра, в то время как ионы, координированные в октаэдрическом окружении, люминесцируют в оранжево-красной области спектра [66].

В [67] были синтезированы фторсиликатные стёкла в системе SiO_2-ZnF_2-KF, легированные MnF_2 в концентрации от 0.5 до 5.5 мол.%. На рис.12 приведена концентрационная зависимость интенсивности и положения люминесценции в матрице стекла состава $54SiO_2$-$23ZnF_2$-23KF.

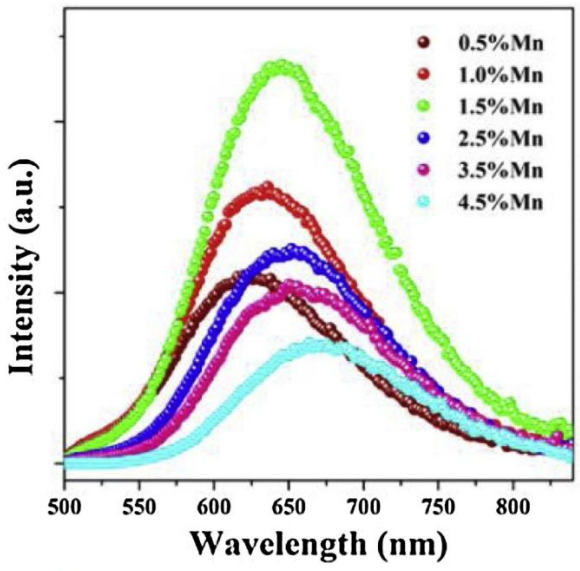


Рис.12. Спектры люминесценции стёкол состава $54SiO_2$-$23ZnF_2$-23KF, легированных Mn^{2+} в концентрации от 0.5 до 4.5 мол.% [67]

При возбуждении синим светодиодом ($\lambda_{возб}$=414 нм) во всех спектрах наблюдается однополосное красное излучение. Максимум полосы

расположен на 620, 635, 646, 650, 655 и 672 нм в зависимости от концентрации Mn^{2+}: 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5 и 4.5 мол.% соответственно. Люминесценция обусловлена излучательным переходом ионов Mn^{2+}: $^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$, а красное смещение полос люминесценции указывает на изменение локального окружения ионов Mn^{2+} при увеличении концентрации активатора. Во фторсиликатном стекле ион Mn^{2+}, как правило, связан с ионом F^- при низкой концентрации активатора. Однако расстояние между ионами Mn^{2+} сокращается при повышении концентрации активатора. Сближение соседних ионов активатора увеличивает силу поля лигандов, окружающих ионы Mn^{2+} [68].

В литературе описаны примеры люминесценции ионов Mn^{2+} в оксифторидных стёклах [69]. На рис.13 приведены спектры люминесценции стекол в системе $Ba(PO_3)_2$-$MgPbCa(Ba)SrAl_2F_{14}$, активированных ионами Mn^{2+}.

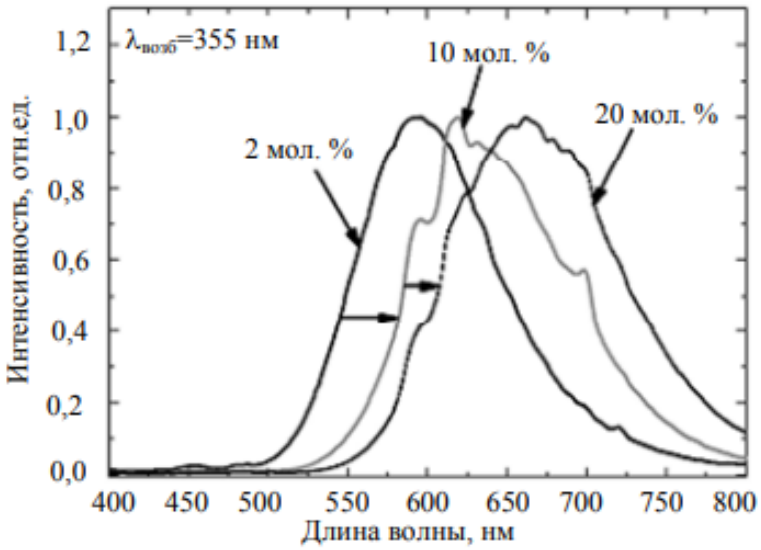


Рис.13. Спектры люминесценции оксифторидного стекла с различной концентрацией MnF_2 [69]

Из рис.13 видно, что при увеличении концентрации ионов марганца(II) от 2 до 20 мол. % полоса люминесценции сдвигается в длинноволновую область от 550 до 610 нм.

Наличие работ, посвященных синтезу и исследованиям свойств активированных ионами Mn^{2+} и Mn^{4+} красных люминофоров,

свидетельствует о возможности получения красных люминофоров на основе фторидных стекол. Матрица стекол ZBLAN обеспечивает более высокую свободу выбора состава по сравнению с кристаллическими матрицами, что позволяет плавно регулировать спектральные характеристики люминофоров путем модификации состава.

Люминесценция ионов Cr^{3+}, используемая в люминофорах

В последние годы разработка люминофоров ближнего инфракрасного диапазона привлекла значительное внимание благодаря их потенциальным применениям в биовизуализации, системах ночного видения, телекоммуникациях, сенсорике и лазерной технике [70,71,72]. Среди ионов переходных металлов ион хрома(III) привлекателен благодаря широкому и интенсивному спектру как поглощения, так и люминесценции. Ионы трёхвалентного хрома в стеклообразной матрице занимают позиции с различной силой кристаллического поля и поэтому в значительной степени чувствительны к модификации состава матрицы стёкол, что может найти применение в оптоэлектронных устройствах, излучающих в широком красном и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. В [73] разработан красный люминофор с широкой полосой люминесценции иона Cr^{3+}, происходящей на излучательных переходах $^2E \rightarrow {}^4A_2$ и $^4T_2(^4F) \rightarrow {}^4A_2$ в твёрдом растворе $Zn_3(AlGa)_2Ge_2O_{10}$. Пик люминесценции расположен на 705 нм, что позволяет использовать полученные люминофоры в биовизуализации. Также люминофоры, легированные ионами Cr^{3+}, могут применяться в медицинских приборах для диагностики опухолей [74]. В [75] исследовали германатные стёкла систем GeO_2-B_2O_3-BaO-Ga_2O_3 и GeO_2-TiO_2-BaO-Ga_2O_3, легированные ионами хрома(III), и показали, что люминесцентные характеристики стекол в значительной степени зависят от состава матрицы. В области 640-875 нм обнаружена широкая полоса люминесценции, состоящая из двух перекрывающихся полос, соответствующих излучательным переходам $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ и $^2E \rightarrow {}^4A_2$.

Установлено, что интенсивность и положение указанных полос меняется при варьировании соотношения мольных долей стеклообразователей (GeO_2:B_2O_3 или GeO_2:TiO_2).

В боратных стёклах системы $xMgO$-$(30-x)BaO$-$69.8B_2O_3$-$0.2Cr_2O_3$ ($0 \le x \le 15$ мол.%) была изучена люминесценция ионов хрома(III) [76]. Люминесценция наблюдалась на излучательных переходах $^2E \rightarrow {}^4A_2$ и $^2T \rightarrow {}^4A_2$, что свидетельствует о наличии в структуре сетки стекла двух типов центров Cr^{3+}, находящихся в слабом и сильном кристаллическом поле. Полученные стёкла являются перспективными материалами для перестраиваемых твердотельных лазеров, работающих при комнатной температуре в красном и ближнем инфракрасном диапазонах.

Авторы [77] зарегистрировали спектры поглощения для стёкол, легированных Cr^{3+}, в трех фторидных системах: ZBLA (ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3), ZLAG (ZrF_4–LaF_3–AlF_3–GaF_3) и PZG (PbF_2–ZnF_2–GaF_3), приведенные на рис.14.

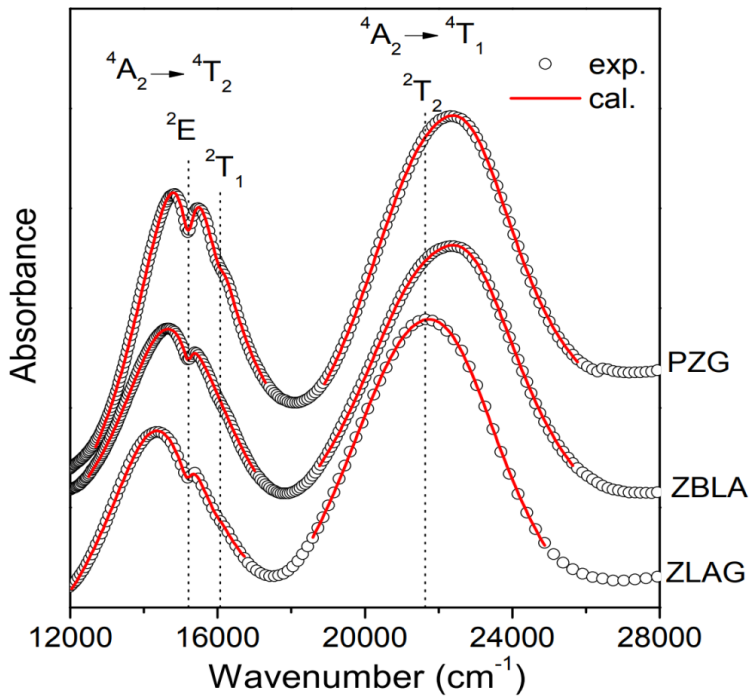


Рис.14. Спектры поглощения фторидных стекол в системах PZG, ZBLA и ZLAG, легированных ионами Cr^{3+} [77]

На основании спектров поглощения рассчитаны значения параметров кристаллического поля для ионов Cr^{3+} в матрице фторидных стёкол. Данные расчёты подтвердили предположение об октаэдрической координации ионов Cr^{3+}. Это заключение согласуется с результатами, полученными для силикатных стёкол на основе щелочных металлов [78]. Также авторы [77] обнаружили, что значение параметра 10Dq (сила кристаллического поля) в значительной степени зависит от катиона-стеклообразователя, а отсутствие модификатора в случае фторцирконатного стекла системы ZLAG практически не повлияло на значение соотношения Dq/B (параметр Рака). Исходя из этого можно ожидать проявление широкополосной люминесценции ионов Cr^{3+} в люминофорах на основе фторцирконатных стекол.

В [79] изучены возбуждённые состояния ионов хрома(III) в матрице оксидных стёкол. Спектры поглощения и спектры возбуждения люминесценции стёкол в системе ZAS (ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2) показаны на рис.15а и 15б соответственно.

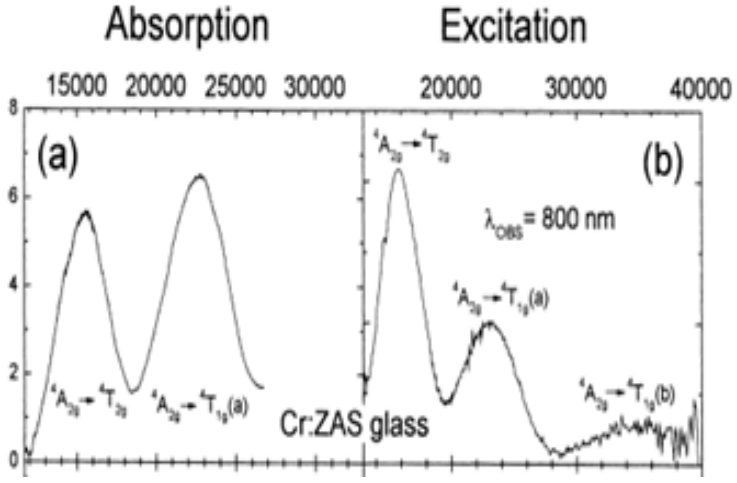


Рис.15. Спектры поглощения (a) и спектры возбуждения люминесценции стекла ZAS, активированного ионами Cr^{3+} (b) [79]

Установлено, что в синтезированных стёклах ионы Cr^{3+} занимают центры с октаэдрической симметрией в слабом поле. Особенности, характерные для октаэдрически координированных ионов Cr^{3+}, проявляются преимущественно в виде полос поглощения, которым соответствуют

переходы $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (рис. 15a). Данные переходы более четко выражены на спектрах возбуждения люминесценции стекол системы ZAS (рис. 15b). На рис.16a и рис.16b приведены спектры люминесценции стекол системы ZAS при 10 К и 300 К соответственно.

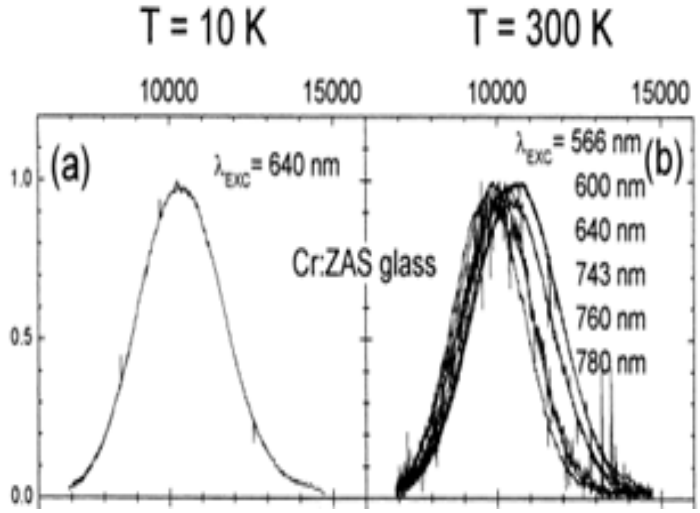


Рис.16. Спектры люминесценции стекла ZAS, легированного ионами Cr^{3+}, при 10 К (a), при 300 К (b) [79]

Из спектров люминесценции синтезированных стёкол можно заключить, что положение полосы люминесценции в незначительной степени зависит от температуры. При 300 К положение пика люминесценции зависит от $\lambda_{возб}$, а именно, наблюдается смещение в длинноволновую область при увеличении $\lambda_{возб}$.

Таким образом, ион Cr^{3+} с конфигурацией $3d^3$ является широко изучаемым активатором в неорганических люминофорах, т.к. характеризуется широким и интенсивным поглощением в видимой области и люминесценцией в ближнем ИК диапазоне, что важно для применения в качестве лазерных материалов.

Люминесценция ионов Er^{3+}, используемая в люминофорах

В настоящее время актуальными являются исследования, посвящённые разработке неинвазивных высокоточных термометров, работающих с объектами малых размеров, где обычные методы неэффективны.

Неинвазивная термометрия является одним из развивающихся направлений исследований, простимулированных в последние годы бурным развитием биомедицины [80]. Например, точная термометрия требуется для проведения таких терапевтических процедур, как гипертермия, которая основана на наведённом извне повышении температуры опухоли до цитотоксического уровня (43-45 °C) [81]. Среди множества предложенных неинвазивных оптических методов измерения температуры наиболее практичным и популярным считается метод отношения интенсивностей флуоресценции (FIR), который основан на температурно-зависимом Больцмановском распределении электронов между соседними излучательными уровнями, находящимися в тепловом равновесии [82]. В этом методе регистрируется изменение с температурой отношения интенсивности люминесценции с двух уровней, находящихся в тепловом равновесии, т.е. уровней с относительной заселённостью, соответствующей Больцмановскому распределению. Преимуществом данного метода оптических измерений температуры является независимость от изменений абсолютной интенсивности люминесценции, от концентрации оптически активных ионов, а также от нестабильности оптоэлектронной системы (источников возбуждающего света и детекторов). В методе FIR могут использоваться только те оптически активные ионы, у которых имеются соседние излучающие состояния с энергетическим зазором ΔE, сравнимым с тепловой энергией при измеряемой температуре, т.е. обычно порядка нескольких сотен $см^{-1}$.

Люминофоры, содержащие ионы Er^{3+}, традиционно считаются одними из наиболее подходящих для измерения методом FIR температур, близких к комнатной [83]. Впервые метод FIR применительно к люминесценции ионов Er^{3+}/Yb^{3+} был предложен в [84]. В работе для регистрации люминесценции Er^{3+} в видимой области на излучательных переходах $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ использовалось ап-конверсионное возбуждение ближним ИК-излучением в оптическом волокне на основе стекла системы ZBLA, солегированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+}. Возбуждение ионов активатора Er^{3+}

происходит путем переноса энергии с ионов сенсибилизатора Yb^{3+}, возбуждаемых ИК излучением. В результате ап-конверсионного возбуждения достигнута относительно низкая эффективность возбуждения, что затрудняет использование метода FIR. В [85] получена люминесценция ионов Er^{3+} в зелёной и красной областях видимого спектра. Авторы проводили исследования на стёклах системы ZBLAN с пониженным содержанием гидроксильных групп и фторалюминатных стёклах системы MgF_2-CaF_2-SrF_2-AlF_3, легированных 1 масс.% ErF_3. На рис.17 приведены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции полученных стекол.

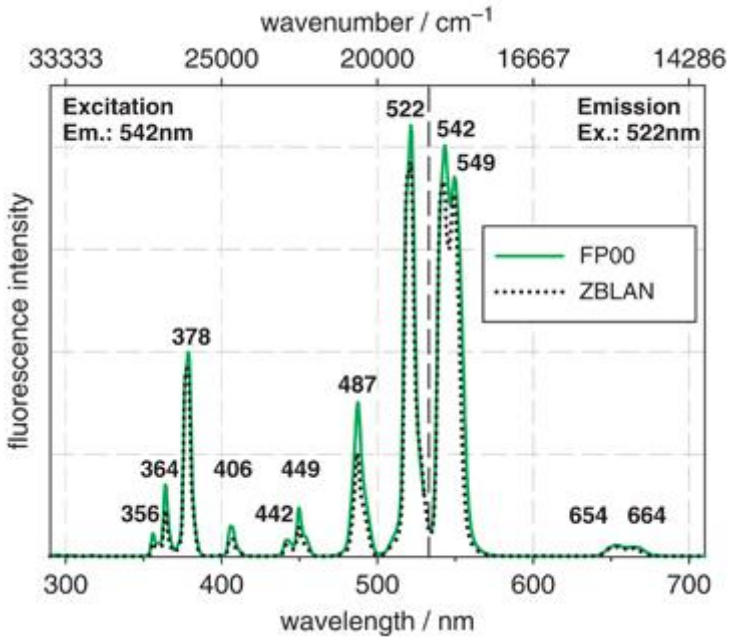


Рис.17. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции во фторцирконатном стекле (ZBLAN) и фторалюминатном стёкле (FP00), легированных 1 масс.% Er^{3+} (λ_{exc} = 522 нм; λ_{em} = 542 нм) [85]

Получены следующие полосы люминесценции: полоса высокой интенсивности в зелёной области (~550 нм) и полоса низкой интенсивности в красной области (~660 нм). Спектры состоят из узких полос 4f–4f-переходов, типичных для трёхвалентных ионов РЗЭ. Было установлено, что интенсивность полос поглощения линейно зависит от концентрации Er^{3+}. В данной работе не рассматривалась температурная зависимость

интенсивности люминесценции в области 522 нм ($^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 549 нм ($^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), что свидетельствует о возможности реализации метода FIR на стеклах системы ZBLAN, активированных ионами Er^{3+}, при возбуждении УФ излучением в дальнейшем.

Заключение по ГЛАВЕ 1

В обзоре литературы приведены данные о стеклообразовании во фторцирконатных системах, о физико-химических свойствах фторцирконатных стёкол, рассмотрены основные методы синтеза фторцирконатных стёкол, а также проанализированы люминесцентные свойства стёкол, легированных 3d-(Mn^{2+}, Cr^{3+}) и 4f-(Er^{3+}) катионами, и области применения люминофоров на их основе. Вследствие ионного характера химической связи и низкой энергии фононов фторцирконатные стекла обладают уникальными оптическими и люминесцентными свойствами от УФ до ИК области.

Рассмотрены преимущества и недостатки методов синтеза фторидных стекол: золь-гель синтез, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), физическое осаждение из газовой фазы (PVD), высокотемпературный синтез. Нами выбран высокотемпературный метод синтеза фторцирконатных стекол в инертной атмосфере благодаря возможности получения объемных образцов стекол и исключения контакта с атмосферой воздуха. Рассмотрены фторирующие агенты, вступающие в реакции замещения с примесями OH^- групп, что позволяет получать фторидные стекла с пониженным содержанием примесей OH^- групп. Дополнительное фторирование исходных фторидов во фторокислительной атмосфере XeF_2 для синтеза фторцирконатных стекол ранее не использовалось. Модификация состава фторцирконатных стекол позволяет изменять их характеристические температуры и соответственно устойчивость к кристаллизации. Фторцирконатные стекла обладают диапазоном пропускания от ближней УФ

до средней ИК области, который возможно изменять путем модификации состава матрицы.

В обзоре рассмотрены особенности люминесценции ионов марганца(II и IV) в разных кристаллических и стеклообразных матрицах в видимом диапазоне для создания красных люминофоров, необходимых при разработке светодиодных источников теплого белого света. При этом отсутствуют данные о получении красного люминофора в матрице фторцирконатного стекла, легированного соединениями марганца. В литературе описаны люминофоры на основе стеклообразных матриц, легированных ионами Cr^{3+}. Ввиду широкого диапазона пропускания фторцирконатных стекол стоит ожидать широкополосную люминесценцию ионов Cr^{3+} в матрице стёкол ZBLAN. Существуют сведения о люминесцентных термометрах, основанных на термочувствительных излучательных переходах $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}. Возможность и ограничения применения люминофоров на основе фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния стекол, легированных ионами Er^{3+}, для оптической термометрии методом FIR ранее не рассматривались.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты

Для синтеза матриц фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол использовались исходные фториды металлов: ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), HfF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), BaF_2 (Lanhit Ltd, 99.998 %), $BaBr_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %), $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %) LaF_3 (Lanhit Ltd, 99.99 %), AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), NaF (Lanhit Ltd, 99.99 %), хлорид бария $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %) и бромид бария $BaBr_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %), фторокислитель дифторид ксенона XeF_2 (Acros organics, 99.5 %). Для удаления сорбированной воды хлорид и бромид бария предварительно прокаливали при 120 °C в течение 1.5 ч. С целью получения люминофоров использовали активаторы: соединения марганца с различной степенью окисления ионов марганца (MnO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), $MnCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %), MnF_2 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich, 99.9 %); фторид хрома CrF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), фторид эрбия ErF_3 (Lanhit Ltd, 99.9 %). K_2MnF_6 синтезировали из $KMnO_4$, KF, HF и H_2O_2 по методике, приведенной в разделе 3.3. Фторокислитель CeF_4 синтезировали из CeF_3 и XeF_2 по методике, приведенной в разделе 2.3.

2.2 Оборудование

Схема разработанной **установки для проведения высокотемпературного синтеза стёкол** показана на рис.18.

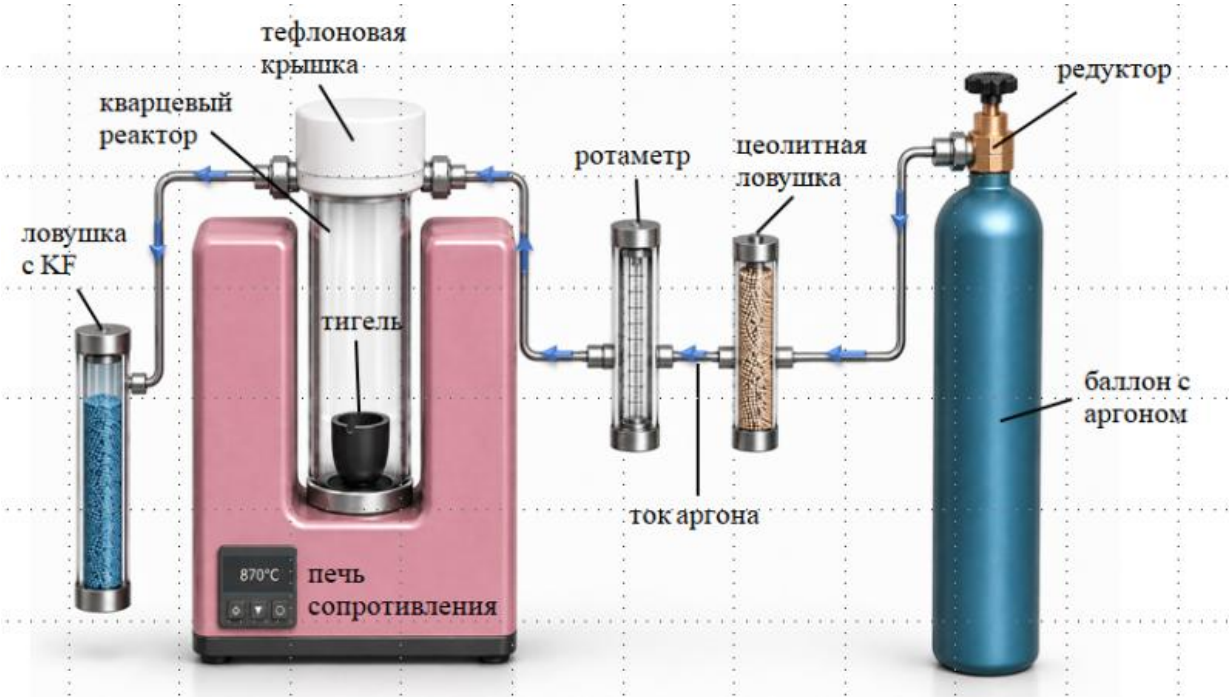


Рис.18. Схема установки для синтеза стёкол:
1 − печь сопротивления, 2 − кварцевый реактор, 3 − тефлоновая крышка,
4 − платиновый тигель, 5 − баллон с аргоном, 6 – редуктор, 7 – ротаметр,
8 – цеолитная ловушка, 9 – ток аргона, 10 - ловушка с KF

Разработанная установка включает в себя вертикальную печь сопротивления, кварцевый реактор, платиновый и стеклоуглеродный тигли, баллон с аргоном, ротаметр, редуктор, ловушки с цеолитом и KF. В кварцевый реактор помещали тигель с навеской шихты. Инертная атмосфера в реакторе поддерживается за счёт потока аргона, контролируемого с помощью ротаметра. Аргон предварительно осушали пропусканием через колонки с цеолитом и над медной стружкой при 800 °C. На выходе из реактора аргон пропускали через ловушку с фторидом калия. Стёкла получали в стеклоуглеродных или платиновых тиглях. Полученные образцы стёкол отжигали при 270 ºС в течение 3-5 ч для снятия термического напряжения.

Дополнительное фторирование исходных фторидов в атмосфере фторокислителя XeF_2 до проведения синтеза матриц фторцирконатных стёкол и при синтезе безводного CeF_4 проводили в тефлоновых реакторах объемом 14 $см^3$. Реактор закрывали пробкой с тефлоновой прокладкой и тефлоновой завинчивающейся крышкой.

Термические характеристики образцов изучены методом **ДТА** со скоростью нагревания 10 град/мин в интервале температур от 20 до 1000 °С. Схема установки ДТА приведена на рис.19. Установка состоит из нагревательного блока, внутри которого размещена калориметрическая ячейка с термопарным датчиком с платиновым тиглем и держателем образца; устройства сопряжения термопарного датчика с компьютером, в качестве которого используется 4-канальный аналоговый цифровой преобразователь QMbox (АЦП) со встроенной программой QM Lab. Относительная точность измерения температур – 1 %.



Рис.19. Схема установки ДТА. 1 - термокожух; 2 - нагревательный элемент; 3 – 4 - контакты подключения нагревательного элемента; 5 - запорный кран; 6 - штуцер подключения аргона; 7 - калориметрическая ячейка; 8 - термопарный датчик с держателем образца; 9 - стержень каркаса; 10 - термопары; 11 - клемник; 12 - задатчик температуры; 13 - АЦП; 14 - персональный компьютер.

Для проведения ДТА в ячейку, находящуюся в замкнутом объёме и заполненную аргоном, помещали исследуемую навеску 0.5 г в закрытых тиглях из платины. Нагревали со скоростью 10 ºС/мин. Эталоном служил прокалённый оксид алюминия.

2.3 Методики синтеза

Синтезировали **фторцирконатные и модифицированные более «тяжёлыми» ионами стёкла** составов

$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, $55.8ZrF_4 \cdot 9.4BaF_2 \cdot 5BaBr_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, $58ZrF_4 \cdot 15BaF_2 \cdot 5BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, $58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, $58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ массой 10 г, согласно методике, разработанной ранее в лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН. В работе проводили модификацию состава матриц стекол для получения стеклообразных материалов с улучшенными оптическими и люминесцентными свойствами. Модификация состава фторидных стёкол заключается во введении в состав шихты катионов или анионов, растворимых в расплаве, что позволяет изменять свойства стекол непосредственно в ходе синтеза [86]. Для синтеза легированных стёкол соединения марганца, хрома и эрбия в концентрации 0.1–1 мол.% вводили в шихту сверх 100 % от массы образца базового состава 1 г. Все операции проводились в сухом боксе, заполненном N_2, с осушителем P_2O_5.

Компоненты шихты перетирали в агатовой ступке. Смесь исходных фторидов загружали в тигли из стеклоуглерода или платины, затем помещали тигли в кварцевый реактор, продуваемый осушенным аргоном. В таблице 3 приведены температуры синтеза матриц стёкол.

Таблица 3. Условия синтеза фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол.

Состав матрицы стекла	Температура синтеза стекла, ºС
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	910
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$	890
$55.8ZrF_4 \cdot 9.4BaF_2 \cdot 5BaBr_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	900
$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	910
$58ZrF_4 \cdot 15BaF_2 \cdot 5BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	900
$58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	890
$58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	890
$58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	870

Из данных таблицы 3 видно, что температура синтеза матриц фторцирконатных стекол выше температуры синтеза матриц модифицированных фторцирконатных стекол вследствие более высокой летучести HfF_4 по сравнению с ZrF_4 и $BaCl_2$ или $BaBr_2$ по сравнению с BaF_2.

Кварцевый реактор с шихтой нагревали до 200 ℃ для удаления адсорбированной воды, выдерживали при 500 °С в течение 1 часа для спекания частиц шихты. Плавление и выдержку расплава проводили при 870-910 °С в течение 30 мин в зависимости от состава матрицы стекла. После этого расплав резко охлаждали до 760 °С, продувая аргоном, затем кварцевый реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры (рис. 20).

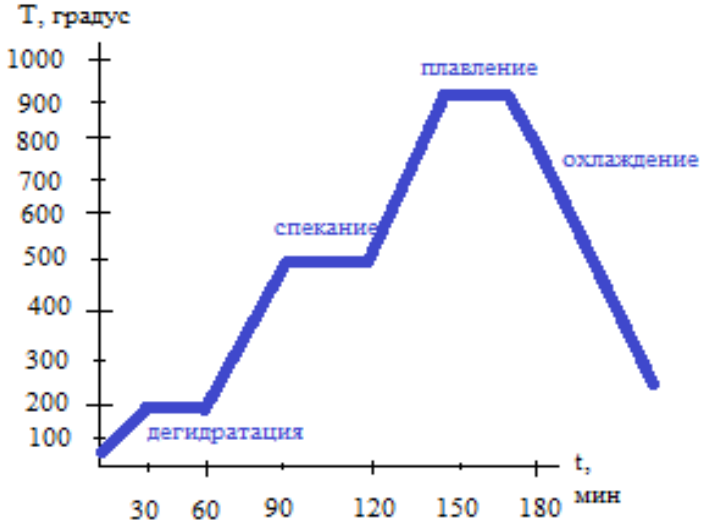


Рис.20. Температурный профиль синтеза базового стекла

Синтез легированных образцов проводили аналогично синтезу матриц. В таблице 4 представлены составы легированных ионами марганца, хрома и эрбия стёкол.

Таблица 4. Составы фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца, хрома и эрбия.

Состав стекла	Концентрации легирующей добавки, мол.%		
	$MnCl_2$, MnF_2, MnO_2, K_2MnF_6, $KMnO_4$	CrF_3	ErF_3
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	0.3-1	0.3-1	-
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	0.1-1	0.3-1	-
$55.8ZrF_4 \cdot 9.4BaF_2 \cdot 5BaBr_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	0.1-1	0.3-1	-
$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	-	-	1
$58ZrF_4 \cdot 15BaF_2 \cdot 5BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.5	-	-
$58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.5	-	-
$58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.3-1	-	-
$58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	-	-	1

Необходимое количество матрицы стекла перетирали в агатовой ступке, после чего добавляли легирующую добавку. Навеску нагревали до температуры синтеза и выдерживали при этой температуре в течение 20 минут для окончательного плавления и гомогенизации расплава.

Идентификацию образцов стёкол проводили путем исследования их химического и фазового состава, проверки однородности распределения элементов.

Спектры РСМА фторцирконатного (рис.21) и фторгафнатного (рис.22) стёкол позволяют заключить, что каждый компонент шихты вошёл в состав стекла.

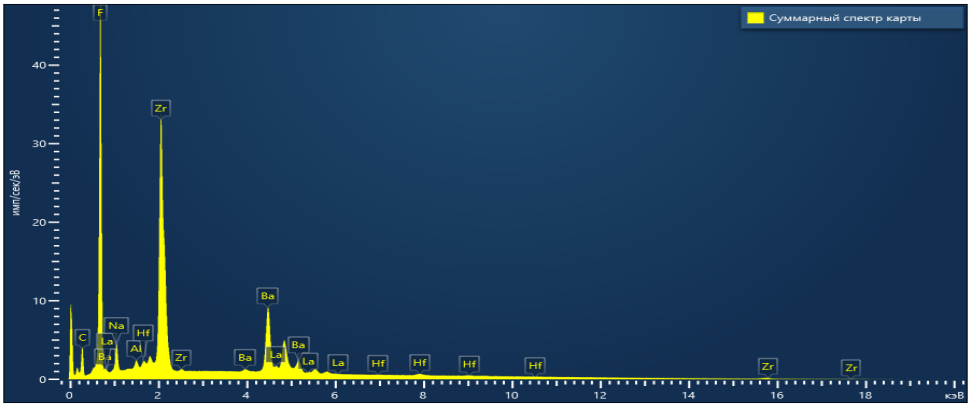


Рис.21. Спектры РСМА стекла $55.8ZrF_4{\cdot}14.4BaF_2{\cdot}6LaF_3{\cdot}3.8AlF_3{\cdot}20NaF$

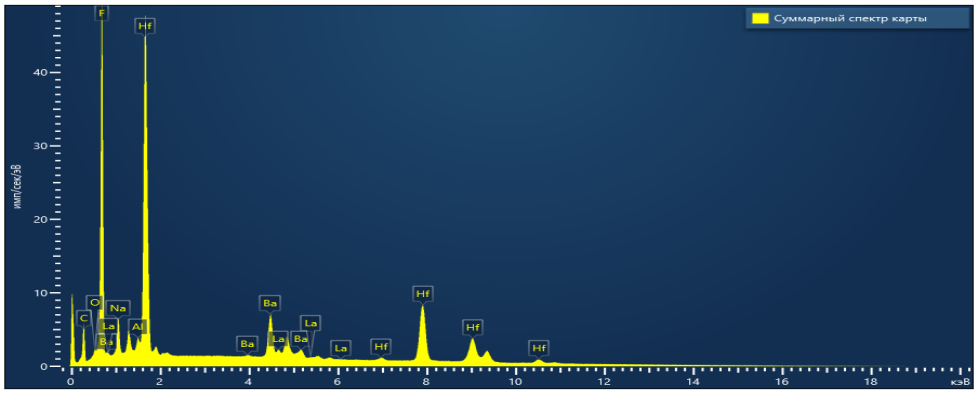


Рис.22. Спектры РСМА стекла $55.8HfF_4{\cdot}14.4BaF_2{\cdot}6LaF_3{\cdot}3.8AlF_3{\cdot}20NaF$

Составы фторидных стёкол, определенные при помощи РСМА, приведены в таблице 5.

Таблица 5. Составы полученных стёкол, определённые методом РСМА.

Состав шихты	Состав образца
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	$54.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$
$55.8HfF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	$53HfF_4 \cdot 13BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$

Из таблицы 5 следует, что в процессе высокотемпературного синтеза происходит обеднение фторидом циркония или гафния не более, чем на 3 мол.%, что обусловлено их наибольшей летучестью по сравнению с другими исходными фторидами. Тем не менее отклонения состава можно не принимать в расчет, так как содержание стеклообразователей ZrF_4 или HfF_4 в соответствующих областях стеклообразования находится в диапазоне от 50 до 66 мол. %.

Фазовую однородность подтверждали методом SEM. Для примера на рис.23 приведена микрофотография образца фторцирконатного стекла состава $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$.

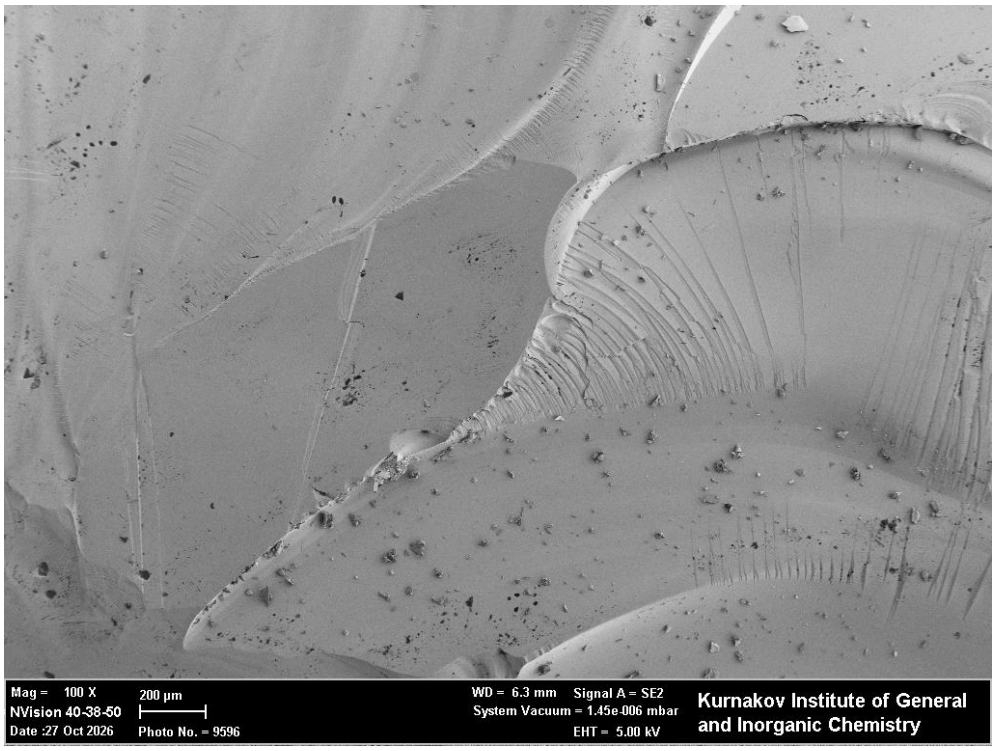


Рис.23. SEM микрофотография стекла $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$

На микрофотографии заметен раковистый излом поверхности стекла без кристаллических включений, что указывает на однофазность образца.

Для подтверждения однородности распределения элементов в легированных образцах стёкол проводили картирование состава. В качестве примера на рис.24 приведены изображения фторцирконатного стекла состава $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF + 1ErF_3$.

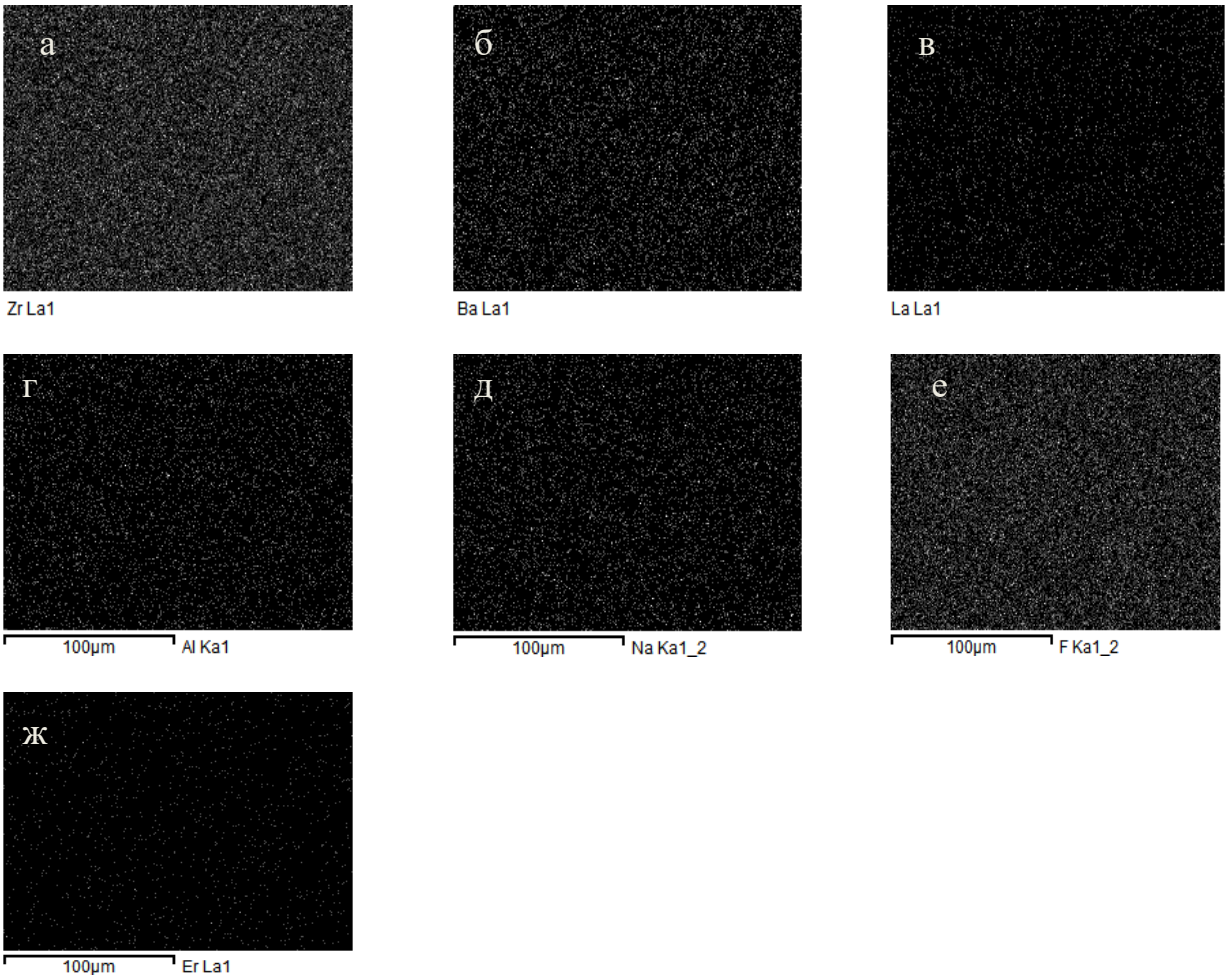


Рис.24. Изображения образца легированного 1 мол. % ErF_3 стекла ZBLAN, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов циркония (а), бария (б), лантана (в), алюминия (г), натрия (д), фтора (е) и эрбия (ж)

На изображениях (рис.23) все элементы матрицы стёкол ZBLAN (Zr, Ba, La, Al, Na) и легирующей добавки (Er) распределены равномерно.

Термообработку исходных фторидов для синтеза матриц фторцирконатных и фторгафнатных стекол проводили в атмосфере дифторида ксенона. Для этого в фторопластовый реактор объёмом 15 $см^3$ помещали навеску шихты массой 1 г, после чего добавляли 0.1 г кристаллов

XeF_2 и герметично закрывали. Дофторирование выполняли при 300 °C за 1.5 ч (рис.25).



Рис.25. Фотографии реактора для термообработки шихты, кристаллов дифторида ксенона и образца стекла с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей

Остаток не вступившего в реакцию XeF_2 устраняли на вакуумной линии в течение 2 ч при 100 °C во избежание получения образцов стёкол с пузырьками, содержащими газообразные продукты реакции. Далее проводили синтез матриц стёкол ZBLAN и HBLAN с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей.

Синтез CeF_4 проводили многоступенчатым нагреванием в 4 этапа в тефлоновом реакторе в атмосфере XeF_2 объёмом 15 $см^3$, с промежуточным контролем прохождения полноты реакции методом РФА по реакции 2:

$$2CeF_3 + XeF_2 \rightarrow 2CeF_4 + Xe\uparrow \qquad (2)$$

К навеске исходного CeF_3 массой 1 г, на каждой стадии синтеза добавляли 0.64 г XeF_2, помещали в тефлоновый реактор, выдерживали в течение 1 часа при 300 ºС, так как при данной температуре дифторид ксенона находится в газовой фазе [87].

2.4 Физико-химические методы исследования

Показатель преломления образцов измеряли с помощью геммологического рефрактометра РГ-1 (производитель – КЛИО), пределы измерения которого 1.3 – 1.81. Максимальное измеряемое значение соответствует показателю преломления используемой иммерсионной жидкости. Исходя из предполагаемого показателя преломления для

измеряемых образцов, использовалась иммерсионная жидкость «1.80+ refractive index liquid for refractometers» производства GEM. Погрешность измерений составила ±0.002.

Исследование фазового состава образцов проводили методом **рентгенофазового анализа**. Рентгенодифрактограммы образцов записывали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE, Порошковая база данных ICCD PDF-2.). Данные дифракции записывали в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° и с шагом 0.005, время накопления 0.3 с/шаг, точность определения положения пика $\pm$0.001° 2θ.

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

Пропускание образцов в **УФ и видимом диапазоне** регистрировали на спектрофотометре Cary 5000 (Varian), диапазон измерений 200-3300 нм. Измерения проводили в ИОФАН.

Для определения значения оптической ширины запрещённой зоны E_g применяли построение **по методу Тауца** [88,89] с использованием уравнения (3):

$$\alpha(\nu) = const\left[\frac{\left(h\nu - E_g\right)^2}{h\nu}\right], \qquad (3)$$

где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, hν – энергия фотона.

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы NICOLET (однолучевой, сканирующий, светоделитель – CsI,

детектор–TGS-CsI, фотометрическая точность 0,1%, разрешение 2 $см^{-1}$). Спектры ИК пропускания записывали в диапазоне 4000-400 $см^{-1}$.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys E-680Хфирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота 9.8 ГГц) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 1-5 Гс, мощность СВЧ-излучения = 2мВт. Построение теоретических спектров проводили с использованием пакета программ EasySpin.

Измерения спектров **XANES** проводились на экспериментальной станции PEEM/XAS (рабочий диапазон энергий фотонов 200–2000 эВ) источника синхротронного излучения SOLARIS.

Люминесцентная спектроскопия. Измерения люминесценции проводились в ФИАН. Спектры люминесценции исследовали на установке, в состав которой в качестве возбуждающих источников излучения входили: УФ и синий светодиоды LCS-0385-02-11 (максимум полосы при 385 нм) и LCS-0455-03-11 (максимум полосы при 452 нм), соответственно, фирмы Mightex, управляемые контроллером SLA-1000-2. Светодиоды испускают квазимонохроматический свет с шириной полосы (на полувысоте) 11 и 18 нм, соответственно. Данные светодиоды являются аналогами светодиодов, используемых в коммерческих светодиодных источниках белого света. Спектры люминесценции анализировались с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ «Спектр»). Люминесценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-100. Образцы устанавливались в специальный держатель, оснащённый также линзами для фокусировки возбуждающего излучения на образец и сбора люминесценции от образца на входную щель монохроматора. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали с использованием галогеновой лампы и светосильного монохроматора МДР-12 в ИОФАН.

Спектры люминесценции регистрировались на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) и мини-спектрометре FSD-10 (ООО «НТЦ Волоконно-Оптических

Устройств» («Optofiber») г. Москва). Источником возбуждения люминесценции служили фотодиоды 370 нм, 385 нм, 400 нм, 455 нм.

Образцы толщиной 3 мм были отполированы в оптической мастерской ИОФАН.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В последние годы проводились исследования, посвященные поиску составов стёкол для волоконных световодов с необходимой разностью показателей преломления сердцевины и оболочки, повышению стабильности стёкол, расширению окна прозрачности. Изучение областей стеклообразования выполнялось, прежде всего, с модификацией составов в стеклообразующих системах. Частичное или полное замещение растворимых в расплаве анионов или катионов позволяет изменять термические, оптические и люминесцентные свойства получаемых стёкол непосредственно в ходе синтеза. На рис.26 приведена схема модификаций состава фторцирконатных стекол по катиону и по аниону.

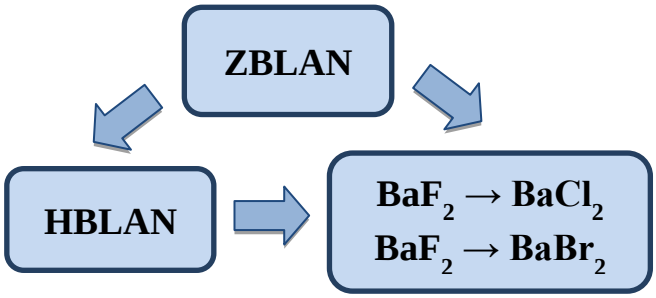


Рис.26. Схема модификаций фторцирконантных стёкол

В настоящей работе нами применялся метод модификации фторцирконатного стекла системы ZBLAN анионами хлора и брома и катионами гафния.

3.1 Физико-химические свойства фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол

Среди наиболее значимых свойств стёкол выделяются его характеристические температуры: T_g – температура стеклования, T_x – температура начала кристаллизации, T_m – температура начала плавления. Характеристичекие температуры необходимы для определения наиболее устойчивых к кристаллизации составов, определяют рабочий температурный диапазон применения стёкол, условия термообработки для получения

стеклокерамики на их основе. Для определения характеристических температур синтезированных фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стёкол использовался ДТА. Известно, что концентрация замещающих ионов Cl^- и Br^- лимитируется склонностью стекла к кристаллизации, а именно, соотношение ионов хлора к фтору во фторидхлоридных стёклах не должно превышать Cl/F=1/7, а фтора к брому во фторидбромидных – 1/15 [90]. Анионы хлора и брома вводили в состав стекла в виде $BaCl_2$·(в концентрации 5-20 мол.%) и $BaBr_2$·(в концентрации 5-10 мол.%), катионы циркония полностью замещали катионами гафния. На рис.27 приведены термограммы, а в таблице 6 – составы и значения характеристических температур некоторых фторидных, фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол.

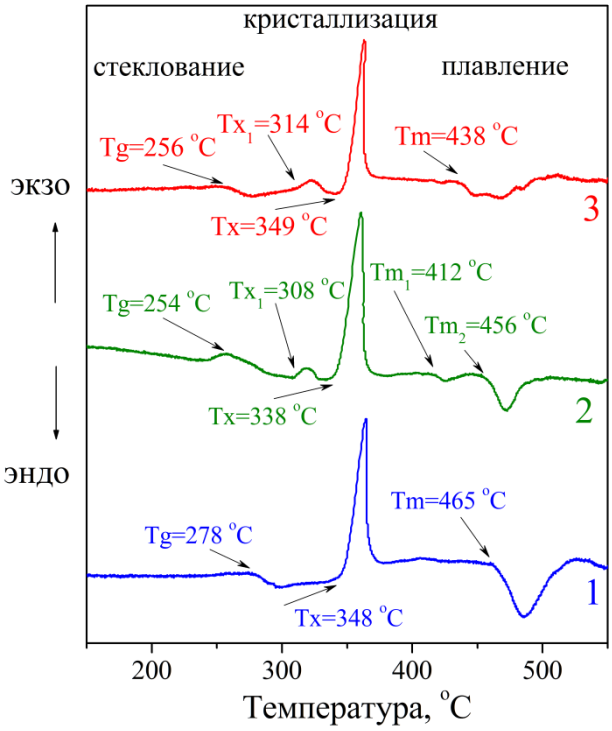


Рис.27. Термограммы стёкол состава:
1 - $58ZrF_4·20BaF_2·2LaF_3·3AlF_3·17NaF$;
2 - $55.8ZrF_4·14.4BaCl_2·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF$;
3 - $58ZrF_4·15BaF_2·5BaBr_2·2LaF_3·3AlF_3·17NaF$

На термограммах как фторцирконатных, так и модифицированных фторцирконатных стекол присутствует один эндоэффект, соотвествующий

температуре стеклования, который наблюдается при температурах немного ниже 300 °С. Единственный пик кристаллизации обнаружен на термограммах фторцирконатного и фторгафнатного стёкол. Замещение фторида бария на его хлорид или бромид приводит к появлению на термограмме малоинтенсивного экзотермического пика кристаллизации T_{x1}, при температурах ниже основного пика T_x. В [91] показано, что данные пики соответсвуют кристаллизации хлорида бария или бромида бария. Эндоэффект плавления исследованных стёкол обнаружен при температурах выше 400 °С.

Таблица 6. Характеристические температуры синтезированных матриц стёкол

№	Состав шихты	T_g, °С	T_{x1}, °С	T_x, °С	T_m, °С *	T_x-T_g, °С
Фторидные стекла						
1	55,8ZrF_4·14,4BaF_2·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF	271	-	345	417 448	74
2	58ZrF_4·20BaF_2·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	278	-	348	465	76
3	58HfF_4·20BaF_2·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	285	-	371	436	86
Фторидхлоридные стекла						
4	55.8ZrF_4·14.4$BaCl_2$·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF	254	308	338	412 456	84
5	58ZrF_4·15BaF_2·5$BaCl_2$·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	256	314	349	438	93
6	58ZrF_4·10BaF_2·10$BaCl_2$·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	261	293	347	415	86
Фторидбромидное стекло						
7	58ZrF_4·15BaF_2 5$BaBr_2$·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	256	314	349	438	93
8	58ZrF_4·10BaF_2·10$BaBr_2$·2LaF_3·3AlF_3·17NaF	258	295	355	426	97

* Приведена температура начала плавления

Для исследованных составов рассчитали критерий устойчивости стёкол к кристаллизации Груби ($\Delta T=T_x-T_g$), значения которого оказались в интервале 73-97 °С. Обнаружено, что устойчивость к кристаллизации не снижается при замещении BaF_2 на $BaCl_2$ или $BaBr_2$ в конценцентрации до 14.4 мол.% или 10 мол.% соответственно. На основании значений критерия устойчивости к кристаллизации можно заключить, что все матрицы стёкол достаточно устойчивы к кристаллизации, поэтому их использовали для легирования ионами-активаторами.

Показатель преломления

Показатель преломления - важная оптическая характеристика стекла, зависящая, в первую очередь, от состава матрицы и длины волны падающего излучения. На рис.28 и 29 показаны зависимости показателя преломления от концентрации $BaCl_2$ для фторцирконатного и фторгафнатного стекол соответственно.

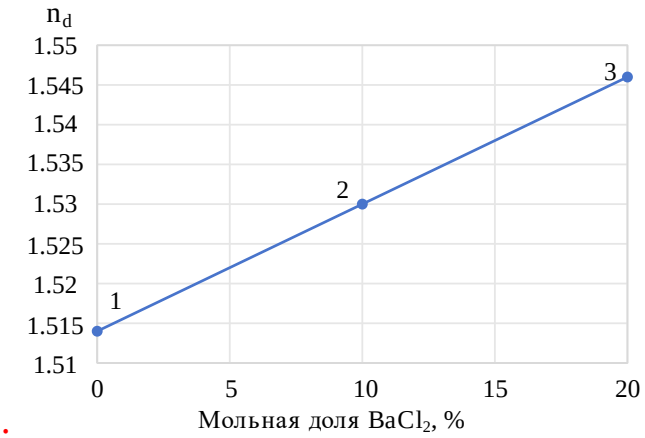


Рис.28. Зависимость показателя преломления n_d для стекла ZBLAN в зависимости от мольной концентрации хлорида бария:
1 - $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
2 - $58ZrF_4 \cdot 10BaCl_2 \cdot 10BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
3 - $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$

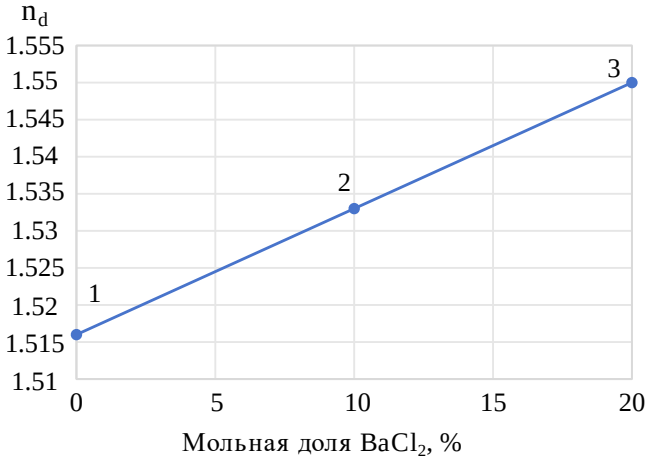


Рис.29. Зависимость показателя преломления n_d для стекла HBLAN в зависимости от мольной концентрации хлорида бария:
1 - $58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
2 - $58HfF_4 \cdot 10BaCl_2 \cdot 10BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
3 - $58HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$

Результаты измерения показателей преломления n_d синтезированных стёкол показали, что для стекла ZBLAN n_d = 1.514, для HBLAN n_d = 1.516.

Полученные стекла HBLAN имели плотность 5.85 г/см^3, ZBLAN – 4.60 г/см^3. Модификация хлоридом бария приводит к повышению значений показателя преломления до 1.546 для ZBLAN и до 1.550 для HBLAN (рис.27,28), и уменьшению плотности для ZBLAN до 4.10 г/см^3 и до 5.35 г/см^3 для HBLAN.

Таким образом, показатели преломления стёкол ZBLAN и HBLAN можно изменять путём модификации, что важно при подборе составов сердцевины и оболочки с заданной разностью показателей преломления при изготовлении волоконных световодов.

Влияние термообработки исходной шихты во фторокислительной атмосфере дифторида ксенона на оптические свойства фторидных стёкол

Исходные фториды, как правило, содержат сорбированную воду. Образование примесей оксидов или оксифторидов в результате пирогидролиза исходных фторидов приводит к снижению пропускания и ухудшению люминесцентных свойств ионов-активаторов во фторидных стеклах, т.к. полосы поглощения кислородсодержащих примесей находятся в области пропускания стёкол и перекрываются с полосами люминесценции ионов-активаторов. По данным термодинамического анализа процессов пирогидролиза бинарных фторидов, входящих в состав шихты [92], было выявлено, что фториды LaF_3, ZrF_4 и HfF_4 гидролитически нестабильны по сравнению с фторидами NaF и BaF_2. Дифторид ксенона был использован для для уменьшения концентрации кислородсодержащих примесей в стеклах. Условия для термообработки исходных фторидов подобраны нами исходя из изученных ранее реакций дифторида ксенона с оксидами циркония, гафния и лантаноидов (реакции 4,5) [93]:

$$ZrO_2 + 2XeF_2 \xrightarrow{190\ ^\circ C} ZrF_4 + 2Xe + O_2 \qquad (4)$$

$$Ln_2O_3 + 3XeF_2 \xrightarrow{330\ ^\circ C} 2LnF_3 + 3Xe + 1.5O_2 \qquad (5)$$

Дополнительное фторирование проводили в тефлоновом реакторе при температуре 330 °C в течение 1.5 ч. Эффективность фторирования

проиллюстрирована УФ и ИК спектрами пропускания стёкол ZBLAN и HBLAN до и после дофторирования исходных фторидов.

На рис.30 приведены ИК спектры стекол ZBLAN, полученных как до, так и после дофторирования, с отчетливой полосой поглощения примесных OH^- групп.

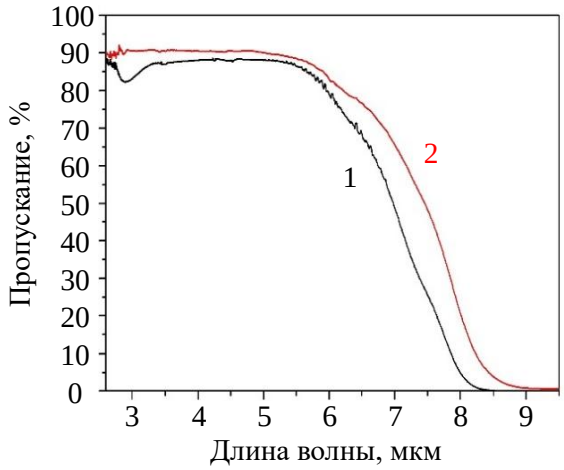


Рис.30. ИК спектры пропускания фторцирконатного стекла (1) до и после дополнительного фторирования исходных фторидов дифторидом ксенона (2)

На спектрах обнаружено исчезновение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям OH^- группы в области 2.9 мкм.

На рис.31 приведены ИК спектры пропускания фторцирконатных (рис.31а) и фтогафнатных (рис.31б) стёкол до и после дополнительного фторирования исходных фторидов дифторидом ксенона, на которых отчетливо видны края пропускания в среднем ИК диапазоне.

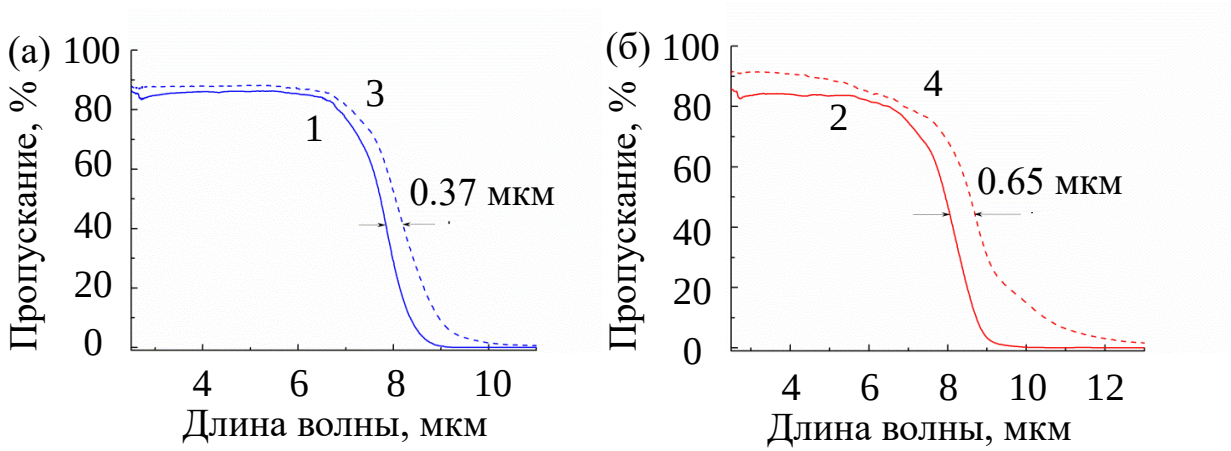


Рис.31. ИК спектры пропускания стёкол ZBLAN (а) и HBLAN (б): до (сплошная линия, спектры 1 и 2) и после дополнительного фторирования дифторидом ксенона (пунктирная линия, спектры 3 и 4) (состав стёкол приведен в таблице 7)

Смещение ИК края пропускания в длинноволновую область в образцах с дофторированием дифторидом ксенона связано с удалением кислородосодержащих примесей вследствие замещения валентных связей металл-кислород на связи металл-фтор, для которых характерны полосы поглощения при более низких частотах. Также на смещение ИК края пропускания во фторгафнатном стекле влияет меньшая частота колебаний валентных связей Hf-F, чем связей Zr-F, из-за большей атомной массы гафния. Удаление кислородосодержащих примесей приводит к замещению валентных связей металл-кислород на более низкочастотные связи металл-фтор.

На рис.32 приведены края пропускания в УФ диапазоне для фторцирконатного (рис.32а) и фторгафнатного (рис.32б) стёкол после дополнительного фторирования.

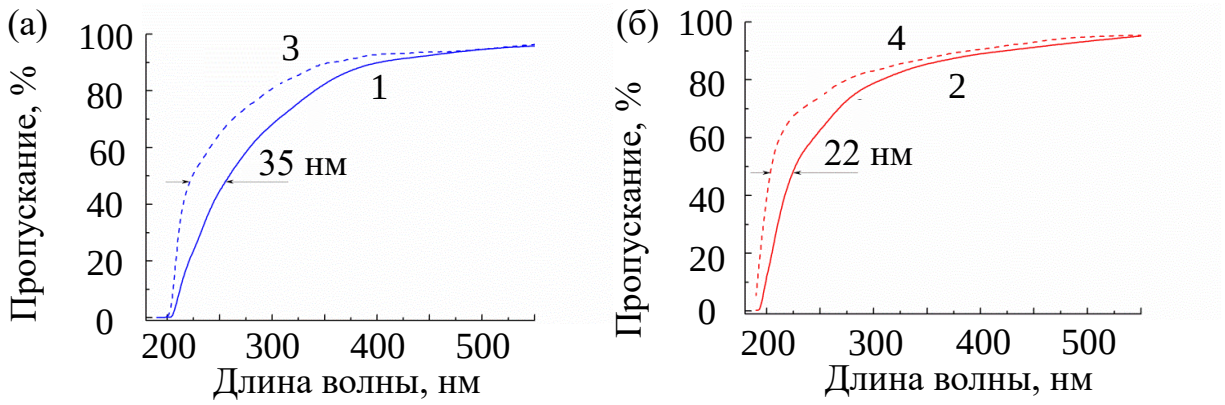


Рис.32. УФ спектры пропускания стёкол ZBLAN (а) и HBLAN (б): до (сплошная линия, спектры 1 и 2) и после дополнительного фторирования дифторидом ксенона (пунктирная линия, спектры 3 и 4) (состав стёкол приведен в таблице 7)

Как показано выше (рис.32), граница пропускания в УФ диапазоне определяется электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости, т.е. шириной запрещённой зоны. В запрещенной зоне стекла вблизи валентной зоны и зоны проводимости существует множество локальных энергетических уровней, заполненных электронами в зависимости от условий получения стекла. Граница между заполненными и пустыми уровнями (уровень Ферми, E_F), соответствует химическому потенциалу стекла.

На рис.33 представлена зонная схема фторидного стекла. УФ край спектра пропускания фторгафнатного стекла смещён в коротковолновую сторону относительно фторцирконатного стекла. Это связано с большей шириной запрещённой зоны фторгафнатного стекла (ΔE), обусловленной большей ионностью связи Hf^{4+}-F^{-} по сравнению с Zr^{4+}-F^{-}.

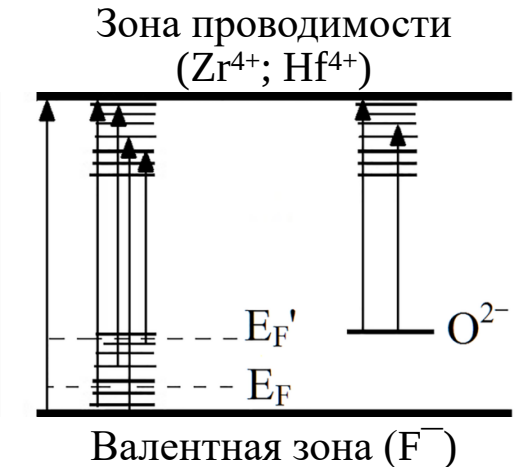


Рис.33. Зонная схема фторидного стекла

Окислительные условия приводят к опустошению уровней, т.е. понижению уровня Ферми. Без термообработки дифторидом ксенона значительная часть уровней, расположенных над валентной зоной, заполнена электронами. Электронные переходы с этих уровней определяют положение УФ края спектра пропускания стёкол ZBLAN и HBLAN без дополнительного фторирования. Благодаря термообработке дифторидом ксенона происходит частичное опустошение локальных уровней вблизи валентной зоны до уровня E_F, что приводит к исчезновению соответствующих переходов ввиду сильной окислительной способности фтора. В результате термообработки в атмосфере дифторид ксенона УФ край спектра пропускания смещается в коротковолновую сторону, поскольку его положение теперь определяется уровнями, расположенными ближе к валентной зоне. Удаление кислородсодержащих примесей также приводит к уменьшению поглощения вблизи УФ края пропускания, поскольку кислород, имеющий меньшее сродство к электрону (1.46 эВ), чем фтор (3.62 эВ) [93,94], образует локальные уровни над валентной зоной, и поэтому переходам с этих уровней соответствует поглощение в области больших длин волн (рис.37).

На основе анализа УФ края спектров поглощения методом Тауца выполнена оценка ширины оптической запрещённой зоны E_g для фторидных стёкол до и после термообработки дифторидом ксенона. На рис.34 и 35 изображены построения Тауца для стёкол ZBLAN и HBLAN. Увеличение

значения ширины оптической запрещённой зоны в результате термообработки в атмосфере дифторид ксенона исходных фторидов составило 0.15 эВ для ZBLAN и 0.29 эВ для HBLAN соответственно.

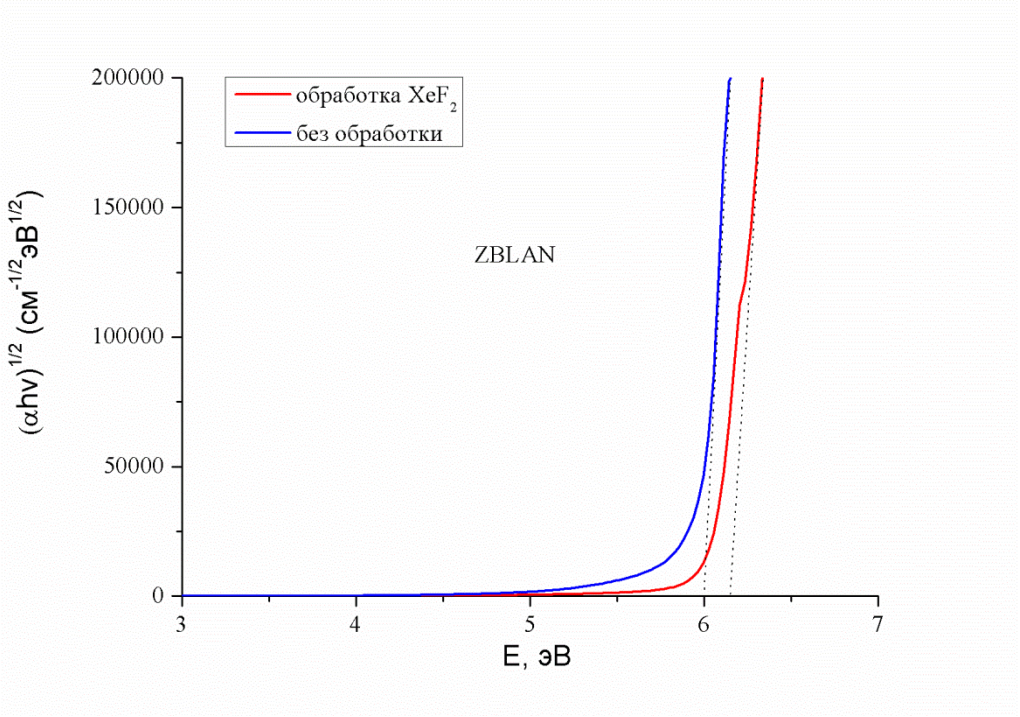


Рис.34. Построение Тауца для стекла ZBLAN до (красная линия) и после дополнительного фторирования дифторидом ксенона (синяя линия)

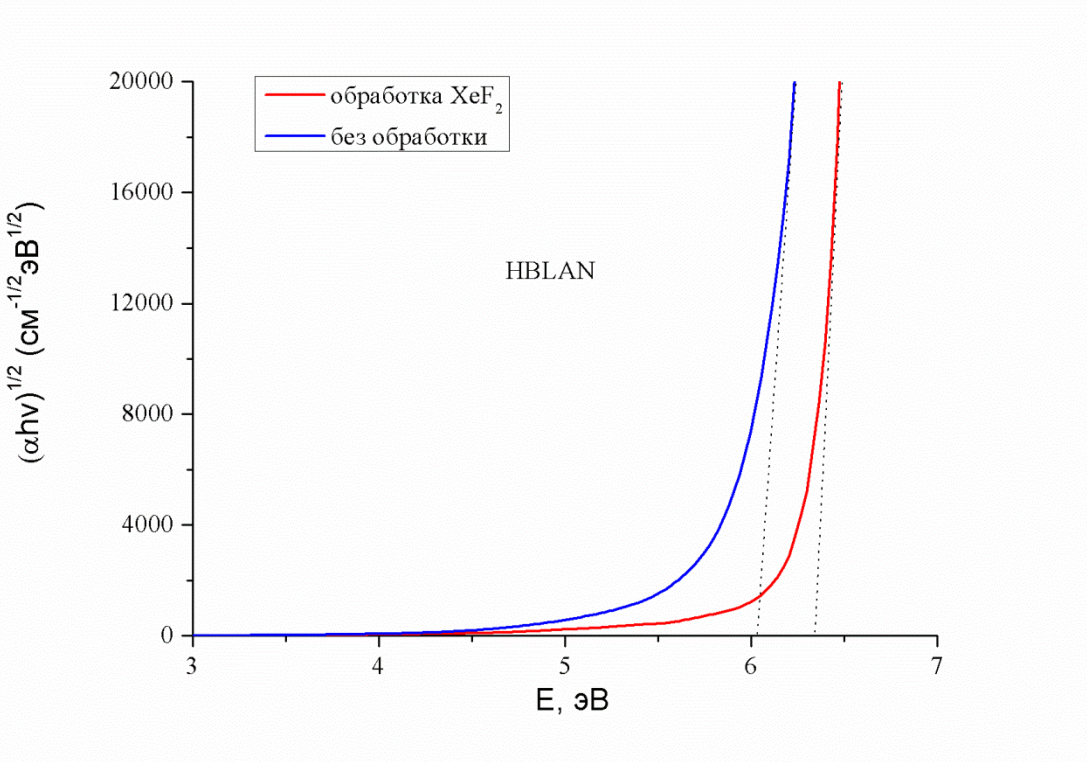


Рис.35. Построение Тауца для стекла HBLAN до (красная линия) и после дополнительного фторирования дифторидом ксенона (синяя линия)

В таблице 7 представлены составы полученных стёкол, края спектра пропускания в УФ и ИК диапазоне, а также ширина оптической запрещённой зоны.

Таблица 7. Составы стёкол, значения ширины запрещенной зоны и положение краёв спектров пропускания

	Состав стекла, мол.%	E_g/ эВ	Край УФ пропускания/ мкм (эВ)	Край ИК пропускания/ мкм (эВ)
	$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ до фторирования			
1	до фторирования	6.00	.256 (4.84)	7.6 (0.163)
2	после фторирования XeF_2	6.15	0.221 (5.61)	8.0 (0.155)
	$58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$			
3	до фторирования	6.04	0.225 (5.51)	8.05 (0.154)
4	после фторирования XeF_2	6.33	0.203 (6.11)	8.7 (0.143)

В результате термообработки в атмосфере дифторид ксенона исходных фторидов дифторидом ксенона смещение УФ края пропускания стекол ZBLAN и HBLAN составило 0.035 мкм и 0.022 мкм, а смещение ИК края пропускания - 0.4 мкм и 0.65 мкм соответственно.

Таким образом, разработанная методика дофторирования позволила удалить кислородсодержащие примеси, в частности примеси OH^- групп. Впервые обнаружено, что удаление кислорода при термообработке исходных фторидов в атмосфере дифторида ксенона приводит к расширению диапазона пропускания фторидных стёкол ZBLAN и HBLAN как в коротковолновой, так и в длинноволновой областях.

Заключение по разделу 3.1

Подытоживая раздел 3.1, можно заключить, что термообработка шихты во фторокислительной атмосфере сопровождается расширением диапазона пропускания полученных стёкол за счёт сдвига краев пропускания в коротковолновую и длинноволновую области. Смещение УФ края пропускания стёкол ZBLAN и HBLAN составило 0.035 мкм и 0.022 мкм, а смещение ИК края пропускания - 0.4 мкм и 0.65 мкм соответственно. Расширение диапазона пропускания стёкол достигнуто за счёт окислительных условий, которые приводят к понижению уровня Ферми (УФ край) и удаления кислородосодержащих примесей вследствие замещения валентных связей металл-кислород на связи металл-фтор, для которых характерны полосы поглощения при более низких частотах (ИК край).

3.2 Оптические и люминесцентные свойства фторидных стёкол в системе ZBLAN, легированных соединениями марганца, для получения красных люминофоров в светодиодных источниках тёплого белого света

В последнее время поиск и разработка новых эффективных красных люминофоров, представляет значительный интерес в связи с их использованием в светодиодных источниках тёплого белого света с низкой коррелированной температурой. Известно, что кристаллические фториды $BaSiF_6:Mn^{4+}$ [60], $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ [61], $BaGeF_6:Mn^{4+}$ [62] характеризуются полосой люминесценции ионов Mn^{4+} на ~630 нм в области, соответствующей красному люминофору. Это позволило предположить возможность красной люминесценции ионов марганца в матрице фторидных стёкол. В ходе диссертационного исследования синтезировали образцы стёкол ZBLAN, легированных соединениями марганца (MnO_2, MnF_2) в концентрации от 0.1 до 4 мол.%. Введение активатора в большей концентрации приводило к кристаллизации стекла.

На рис.36 приведены спектры люминесценции фторцирконатного стекла, легированного соединениями марганца MnF_2 и MnO_2, в концентрации 1 мол.% и 0.5 мол.% соответственно.

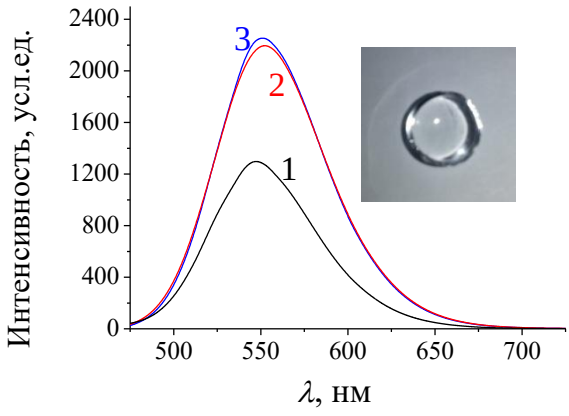


Рис.36. Спектры люминесценции фторидного стекла $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ ($\lambda_{возб}$=385 нм), легированного:
1- 0,5 мол.% MnO_2;
2- 1 мол.% MnO_2;
3 - 1 мол.% MnF_2;

В спектрах люминесценции наблюдается пик люминесценции в зелёной области (545-550 нм), что соответствует электронному переходу в ионах марганца $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ согласно диаграмме Танабе-Сугано для конфигурации $3d^5$, приведённой на рис.36 [63].

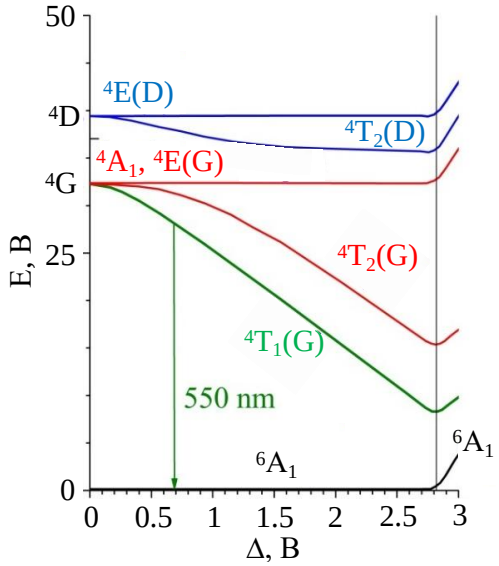


Рис.37. Часть диаграммы Танабе-Сугано для ионов Mn^{2+} с электронной конфигурацией $3d^5$ в матрице стекла ZBLAN [63]

Вероятно, в результате протекания окислительно-восстановительных реакций между компонентами стекла и Mn^{4+} в процессе высокотемпературного синтеза происходит переход ионов марганца из степени окисления +4, вводимого в шихту в виде MnO_2, в степень окисления +2 в соответствии с реакцией (6):

$$Mn^{+4} + 2F^{-} \rightarrow Mn^{+2} + F_2\uparrow \qquad (6)$$

На рис.38 показаны спектры люминесценции образцов фторцирконатных стёкол с концентрацией диоксида марганца, равной 2, 3 и 4 мол.%. Наблюдается малозаметное длинноволновое (красное) смещение полосы люминесценции Mn^{2+} при увеличении концентрации MnO_2. При концентрации 3 мол.% MnO_2 пик полосы люминесценции смещён до 570 нм по сравнению с пиком при 550 нм, который наблюдался во фторидных стёклах, содержащих малые концентрации ионов марганца (2 мол.% MnO_2).

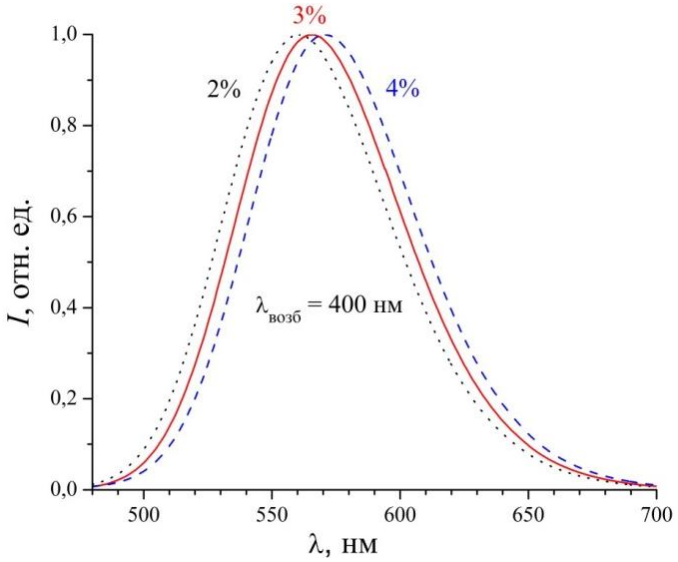


Рис.38. Нормированные спектры люминесценции стёкол ZBLAN, легированных MnO_2 в концентрации 2 (черная пунктирная линия), 3 (красная сплошная линия) и 4 (синяя пунктирная линия) мол.%. λ_{ex} = 400 нм

При концентрации 4 мол.% MnO_2 пик полосы люминесценции смещается до 580 нм. Как было показано в [95,96], данное смещение спектра люминесценции связано с ростом вклада люминесценции от пар ионов Mn^{2+}-Mn^{2+} при увеличении концентрации активатора вследствие сокращения расстояния Mn^{2+}-F^{-}. Полосы люминесценции отдельных ионов Mn^{2+} и пар ионов Mn^{2+}-Mn^{2+} перекрываются, вследствие чего красное смещение проявляется в длинноволновом сдвиге суммарного спектра люминесценции.

Для легирования фторцирконатного стекла соединением марганца в степени окисления Mn^{4+} был синтезирован прекурсор красного люминофора **K_2MnF_6** по методике [59] согласно реакции (7):

$$2KMnO_4 + 2KF + 10HF + 3H_2O_2 \rightarrow 2K_2MnF_6 + 8H_2O + 3O_2\uparrow \qquad (7)$$

На рис.39 приведена схема синтеза K_2MnF_6.

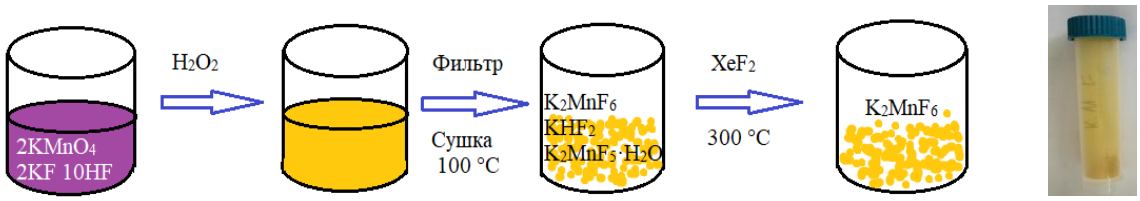
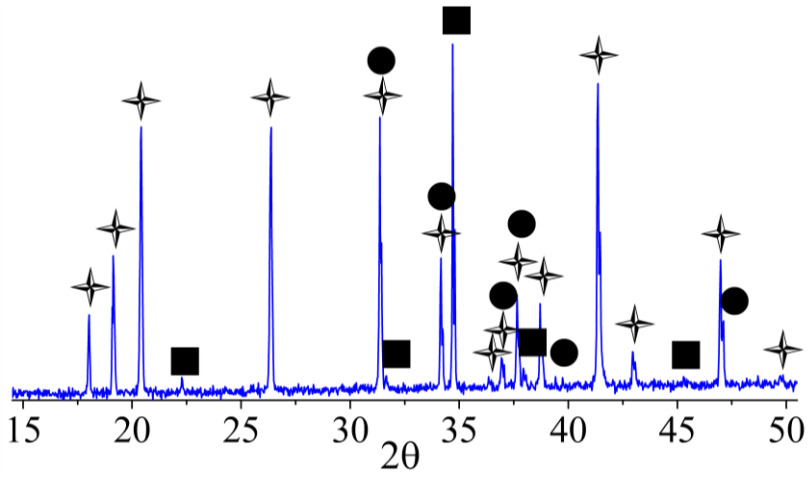


Рис.39. Схема синтеза K_2MnF_6

Для проведения реакции (9) растворяли $KMnO_4$ и KF в 50 %-ном растворе HF при перемешивании тефлоновой магнитной мешалкой, охлаждая на ледяной

бане, добавляли 30 %-ный раствор H_2O_2. Затем добавляли тонкоизмельченный $KMnO_4$, KF, HF и интенсивно перемешивали в течение 20 мин.

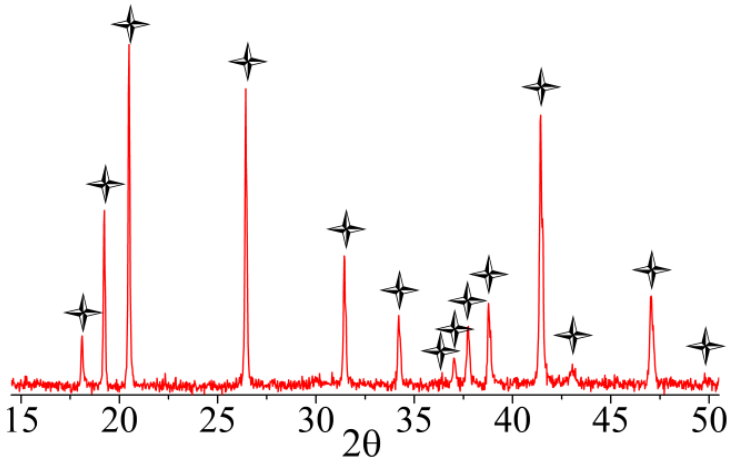
На рис.40 приведена рентгенодифрактограмма образца K_2MnF_6, полученного по реакции (9).



✦ - K_2MnF_6 (JCPDS 01-077-2133), ■ - KHF_2 (JCPDS 00-048-1666),
● - $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ (JCPDS 00-034-1178)

Рис.40. Рентгенодифрактограмма образца K_2MnF_6, содержащего примеси KHF_2 и $K_2MnF_5 \cdot H_2O$

По данным РФА полученный K_2MnF_6 содержал в себе примеси $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ и KHF_2, что согласуется с [59]. Исходя из этого, проводили обработку смеси, полученной по реакции (7), в атмосфере фторирующего агента XeF_2 с целью удаления примесных фаз ($K_2MnF_5 \cdot H_2O$ и KHF_2) при 300 °C в течение 2 ч. Рентгенодифрактограмма порошка гексафторманганата калия, после фторирования дифторидом ксенона, приведенная на рис.41, свидетельствуют о получении по разработанной нами методике фторирования однофазного образца.



✦ - K_2MnF_6 (JCPDS 01-077-2133)

Рис.41. Рентгенодифрактограмма порошка K_2MnF_6, свободного от примесных фаз, в результате обработки в атмосфере дифторида ксенона

K_2MnF_6 кристаллизуется в гексагональной сингонии (Пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами элементарной ячейки: a=5.719(1) Å, c=9.33(3) Å, Z=2. Основные рефлексы на рентгенодифрактограмме согласуются с данными карточки PDF JCPDS 01-077-2133.

Полученным K_2MnF_6 легировали фторцирконатное стекло состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, спектры люминесценции которого приведены на рис.42.

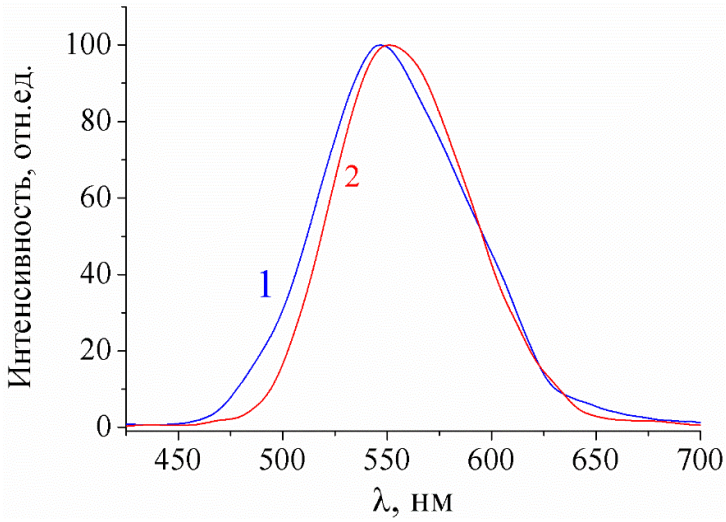


Рис.42. Нормированные спектры люминесценции стекла ZBLAN, легированного ($\lambda_{возб}$=400 нм):
1 - 0.1 мол.% K_2MnF_6,
2 - 1 мол.% K_2MnF_6

В полученных образцах стёкол наблюдалась люминесценция также в зеленой области. При увеличении концентрации K_2MnF_6 от 0.1% до 1% происходит незначительное смещение максимума полосы люминесценции от 545 нм до 556 нм и наблюдается сужение полосы люминесценции.

В образцах фторцирконатных стёкол, легированных как диоксидом марганца, так и гексафторманганатом калия, обнаружена только зелёная люминесценция иона Mn^{2+}. Возможно, это обусловлено протеканием окислительно-восстановительных реакций между компонентами стекла и Mn^{4+} в процессе высокотемпературного синтеза стекла, т.е. переходом ионов марганца из степени окисления +4 в степени окисления +2 согласно полуреакции (8):

$$Mn^{+4} + 2e^{-} \rightarrow Mn^{+2} \qquad (8)$$

В работе сделано предположение, что изменить степень окисления марганца в стекле возможно путем совместного легирования с фторокислителем. Известно, что тетрафторид церия является сильным фторокислителем, который при термолизе способен генерировать фтор, восстанавливаясь до Ce(III) [97], что позволит окислить ионы Mn^{2+} до более высоких степеней окисления.

Синтез CeF_4 проводили нагреванием в 4 этапа в тефлоновом реакторе в атмосфере XeF_2 объёмом 15 $см^3$, с промежуточным контролем прохождения полноты реакции методом РФА по реакции (9):

$$2CeF_3 + XeF_2 \rightarrow 2CeF_4 + Xe\uparrow \qquad (9)$$

К навеске исходного CeF_3 массой 1 г, на каждой стадии синтеза добавляли 0.64 г XeF_2 и помещали в тефлоновый реактор, и выдерживали в течение 1 ч при 300 ºС, так как при данной температуре дифторид ксенона находится в газовой фазе [87].

На рис.43 приведены рентгенодифрактограммы для исходного CeF_3, и конечного CeF_4. По рентгенодифрактограмме исходного трифторида церия видно, что основные рефлексы индицируются для тригональной сингонии и согласуются с литературными данными PDF 01-072-1436. Анализ

рентгенодифрактограммы синтезированного тетрафторида церия показал, что основные рефлексы хорошо индицируются в моноклинной сингонии, в пространственной группе *C*12/*c*1 с параметрами элементарной ячейки: *a* = 12.695 Å, *b* = 10.639 Å, *c* = 8.239 Å, *β* = 126.31°. Положения максимумов и их относительные интенсивности полностью совпадают с карточкой PDF 01-070-3278.

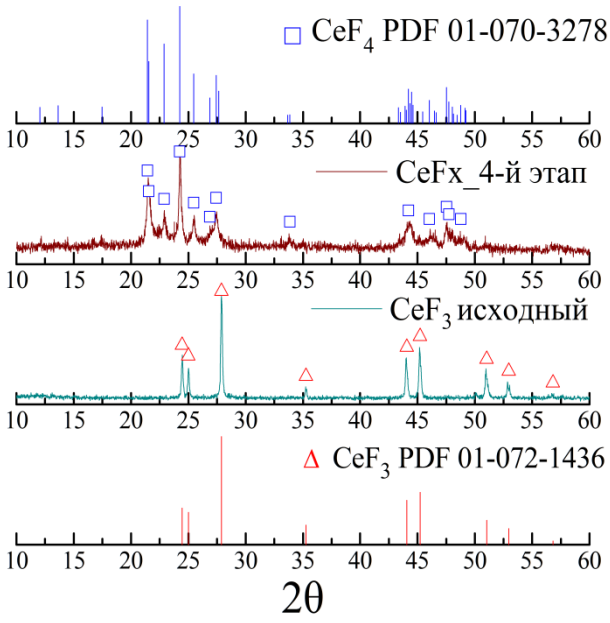


Рис.43. Рентгенодифрактограммы образцов, полученных при поэтапном фторировании CeF_3 дифторидом ксенона.

Составы синтезированых образцов фторцирконатных стёкол, в состав которых вводили соединения марганца MnF_2 или MnO_2 совместно с CeF_4, приведены в таблице 8.

Таблица 8. Составы стёкол ZBLAN, легированных соединениями марганца и тетрафторидом церия

Состав базы	№ образца	Концентрация легирующей добавки, мол.%
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	1	$1MnF_2$
	2	$0.5MnF_2 + 4CeF_4$
	3	$0.5MnO_2 + 6CeF_4$

Измерено оптическое поглощение стёкол в системе ZBLAN, легированных MnF_2, MnO_2 и фторокислителем CeF_4. На рис.43 приведены спектры поглощения полученных стёкол. Спектры поглощения образцов,

совместно легированных разными соединениями марганца и тетрафторидом церия (рис.44, спектры 2 и 3), подобны.

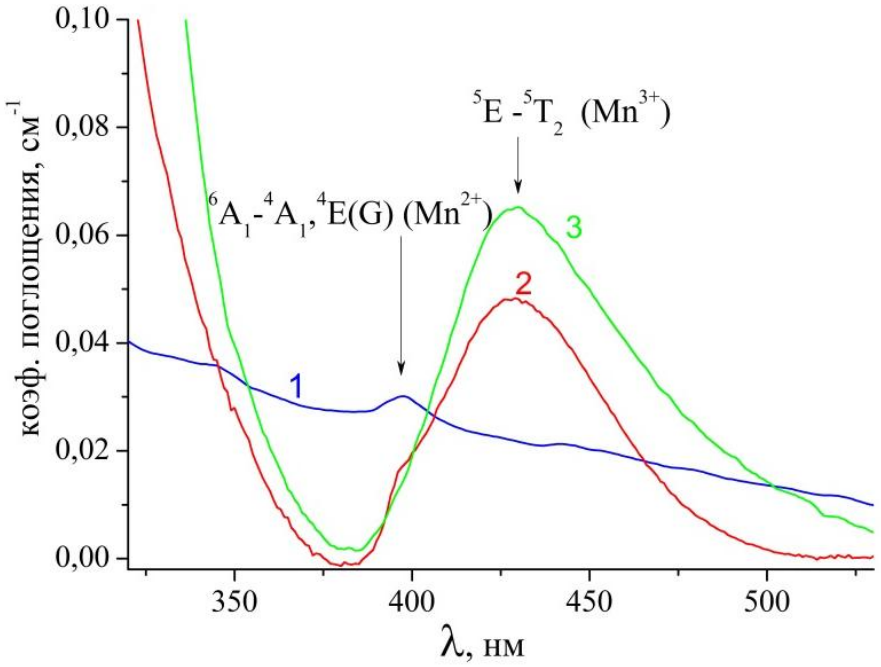


Рис.44. Спектры поглощения стёкол ZBLAN, легированных:
1 - 1MnF_2;
2- 0.5 MnF_2 + 4CeF_4;
3 - 0.5MnO_2 + 6CeF_4

В спектре поглощения стекла, синтезированного без тетрафторида церия, ZBLAN-1MnF_2 (рис.44, спектр 1) видны малоинтенсивные полосы поглощения, обусловленные запрещёнными по спину переходами в ионе Mn^{2+} с уровня $^6A_1$ на уровни $^4A_1$, $^4E(G)$ в области 400 нм и на уровни $^4T_2(D)$ и $^4E(D)$ в области 330-350 нм. Введение CeF_4 приводит к смещению УФ края поглощения до 300 нм и появлению широкой интенсивной полосы с максимумом на 430 нм (рис.44, спектр 2). Край поглощения обусловлен межконфигурационными 4f-5d переходами в ионах Ce^{3+}, образующихся при разложении CeF_4 в процессе синтеза стекла. Интенсивная полоса поглощения 430 нм может быть связана с разрешённым по спину переходом $^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Mn^{3+}, которые образуются в результате окисления ионов Mn^{2+} фтором, выделяющимся при разложении CeF_4. Спектры поглощения свидетельствуют о том, что CeF_4 действительно вызывает окисление ионов Mn^{2+} до Mn^{3+},

однако полосы, которые можно приписать ионам Mn^{4+}, в спектрах не зафиксированы. Также с целью получить марганец в степени окисления 4+ стекла ZBLAN легировали MnO_2 вместо MnF_2, при этом была повышена концентрация CeF_4 при синтезе до 6 мол.% (рис. 44, спектр 3). Из спектров поглощения видно, что введение ионов марганца в степени окисления как +2, так и +4 совместно с тетрафторидом церия не привело к появлению полос поглощения Mn^{4+}. Можно сделать вывод, что в результате окислительно-восстановительных реакций в процессе синтеза фторцирконатного стекла переход Mn^{4+} в Mn^{2+} происходит быстрее, чем начинают проявляться окислительные свойства CeF_4. Введение CeF_4 в состав стекла приводит к ослаблению полос поглощения, обусловленных переходом в ионе Mn^{2+} с уровня $^6A_1$ на уровни $^4A_1$, $^4E(G)$ в области 400 нм и появляется полоса в области 430 нм. Данная полоса связана с разрешённым по спину переходом $^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Mn^{3+}. Как было показано в [97], при термолизе тетрафторида церия выделяется фтор, который способен вступить в реакцию с ионами Mn^{2+}, окислив их до Mn^{3+}. Вследствие этого, при солегировании соединениями марганца и тетрафторидом церия получены стекла ZBLAN, в матрице которых стабилизированы ионы Mn^{3+} согласно полуреакциям (10) и (11):

$$Ce^{+4} + e^{-} \rightarrow Ce^{+3} \quad (10)$$

$$Mn^{+2} - e^{-} \rightarrow Mn^{+3} \quad (11)$$

В [98] показано, что, люминесценция ионов марганца в значительной степени зависит от их локального окружения в матрице. Например, в стёклах системы $ZnO\text{-}Na_2O\text{-}SO_3\text{-}P_2O_5$ [65] получена интенсивная красная люминесценция ионов Mn^{2+}. Поэтому с целью сместить полосу люминесценции ионов Mn^{2+} из зелёной области в красную нами было предложено использовать модификацию состава фторцирконатного стекла ионами хлора и брома путем частичного или полного замещения фторида бария его хлоридом или бромидом.

Модификация состава фторцирконатных стёкол ионами хлора

Метод модификации позволяет за счёт введения более тяжёлых катионов или анионов, растворимых в расплаве, изменять свойства стёкол (термические, оптические и люминесцентные) непосредственно в ходе высокотемпературного синтеза. Были синтезированы фторидхлоридные стёкла с разной степенью замещения BaF_2 на $BaCl_2$. На рис.45 показаны спектры люминесценции образцов стёкол ZBLAN, легированных 0.5 мол.% MnO_2, с концентрацией $BaCl_2$ от 0 до 20 мол.%.

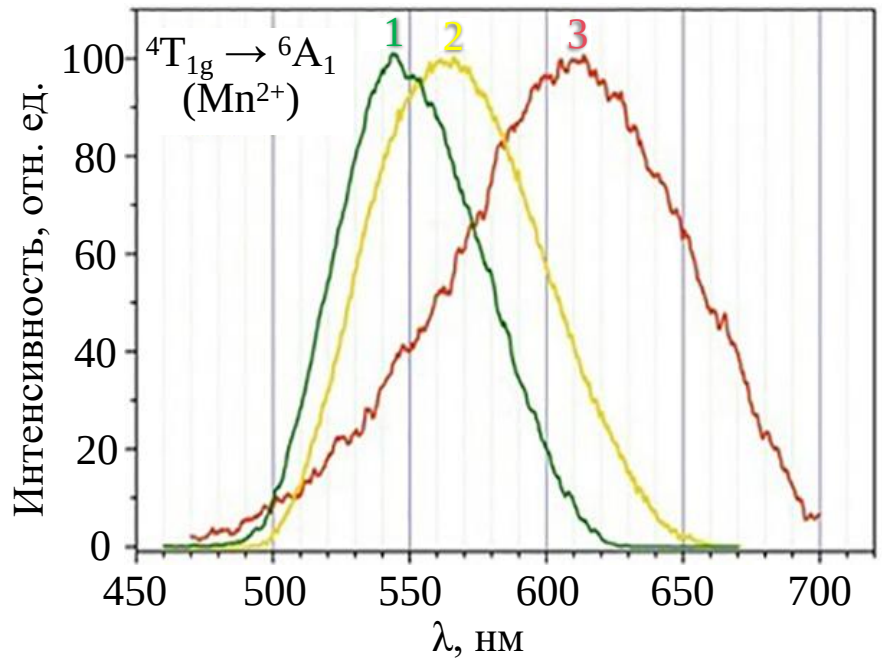


Рис.45. Спектры люминесценции стёкол ($\lambda_{возб}$=370 нм), легированных 0.5 мол.% MnO_2:
1 - фторидное стекло ZBLAN;
2 - фторидхлоридное стекло ZBLAN с 5 мол.% $BaCl_2$;
3 - фторидхлоридное стекло ZBLAN с 20 мол.% $BaCl_2$

В спектре люминесценции ZBLAN (рис.45, спектр 1) максимум полосы излучения расположен при λ = 550 нм. Введение в стекло хлора в виде 5 или 20 мол.% $BaCl_2$ приводит к уширению спектра люминесценции и сдвигу положения максимума полосы в длинноволновую область (рис.45, спектр 2 и 3). Широкая полоса в спектре люминесценции синтезированных фторидхлоридных стёкол расположена в жёлто-красной области и имеет

максимум в области 570-615 нм в зависимости от концентрации хлора, аналогичная по форме полосам на спектрах, полученным ранее для фторидных стёкол. В стекле с полным замещением BaF_2 на $BaCl_2$ максимум полосы люминесценции расположен при $\lambda = 615$ нм.

На рис.46 приведено разложение спектра люминесценции фторидхлоридного (спектр 1) и фторидного (спектр 2) стёкол, легированных 1 мол.% MnO_2 на сумму двух полос люминесценции, имеющих форму функции Гаусса.

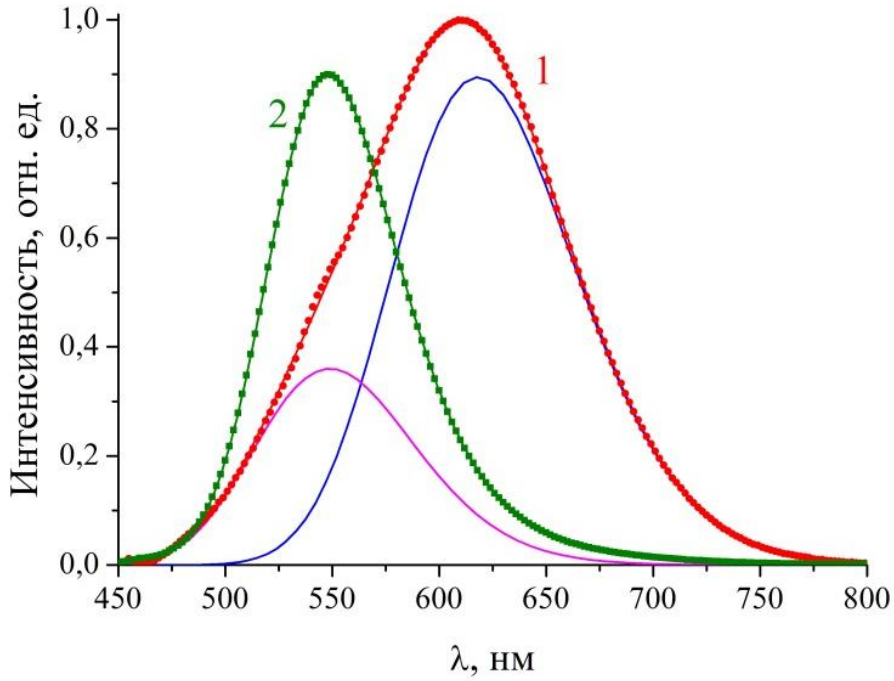


Рис.46. Разложение спектра люминесценции фторидхлоридного стекла $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF + 1MnO_2$ (спектр 1), спектр люминесценции фторидного стекла $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF + 1MnO_2$ (спектр 2)

Было установлено, что спектр люминесценции фторидхлоридных стёкол может быть представлен как сумма спектров люминесценции двух разных типов оптических центров, один из которых – это ионы Mn^{2+}, испускающие зелёную люминесценцию (полоса с максимумом при 548 нм), как в случае фторидных стёкол, а второй тип центров с максимумом полосы люминесценции при 618 нм можно приписать ионам Mn^{2+}, в ближайшем окружении которых находятся ионы хлора, что приводит к существенному

изменению локального окружения Mn^{2+} (межионных расстояний и точечной симметрии) и увеличению ковалентности связи, вызывающих длинноволновое смещение спектра люминесценции ионов Mn^{2+} по сравнению с полностью фторидным окружением.

Для дальнейших экспериментов был выбран устойчивый к кристаллизации состав $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, в котором BaF_2 полностью замещён на $BaCl_2$. Синтезировали фторидхлоридные стекла, легированные различными соединениями марганца (MnO_2, K_2MnF_6, $MnCl_2$, MnF_2, $KMnO_4$) в концентрации 0.3-1 мол.%, в которых марганец находится в степени окисления +2, +4, +7. Составы полученных стекол приведены в таблице 9. В качестве источника ионов марганца в степени окисления 4+ использовали соединения MnO_2 или K_2MnF_6.

Таблица 9. Составы фторидхлоридных стёкол, активированных ионами марганца.

№ образца	Фторидхлоридное стекло $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$				
	Концентрация активатора, мол.%				
	K_2MnF_6	$MnCl_2$	$KMnO_4$	MnF_2	MnO_2
1	0,3				
2	1				
3		1			
4			0.3		
5				1	
6					0.5

На рис.47 представлены спектры люминесценции синтезированных образцов стёкол. Как в случае фторидных стёкол (рис.36,38), использование для легирования фторидхлоридных стёкол соединений K_2MnF_6 и MnO_2, в которых ионы марганца имеют степень окисления 4+, а также $KMnO_4$ (Mn^{7+}), не позволило получить характерную люминесценцию ионов Mn^{4+} в красной области спектра.

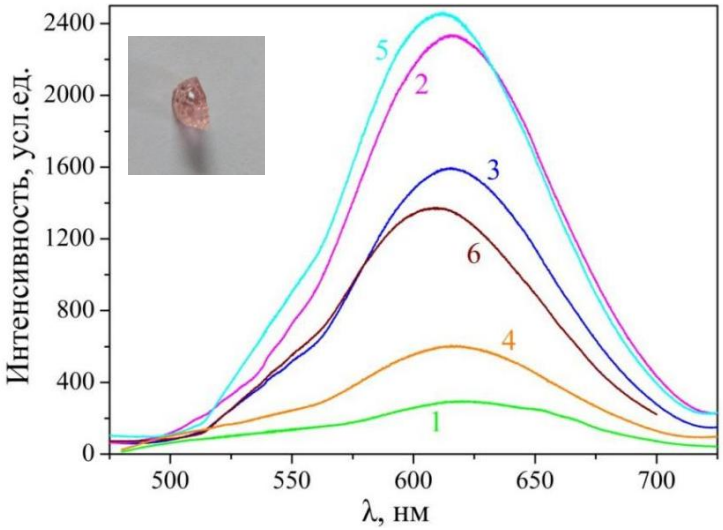


Рис.47. Спектры люминесценции фторидхлоридных стёкол ($\lambda_{возб}$=400 нм), легированных соединениями марганца: 1,2 - K_2MnF_6, 3 - $MnCl_2$, 4 - $KMnO_4$, 5 - MnF_2, 6 - MnO_2 (концентрации активаторов приведены в таблице 9)

Максимум полосы люминесценции образцов фторидхлоридных стёкол, легированных соединениями марганца в высокой концентрации (2-4 мол.%), также как и в матрице фторидных стёкол, несколько смещался в длинноволновую сторону до 615-620 нм.

На рис.48 приведены спектры возбуждения люминесценции фторидных и фторидхлоридных стёкол, легированных соединениями марганца K_2MnF_6 и $KMnO_4$ в концентрации от 0.3 до 1 мол.%.

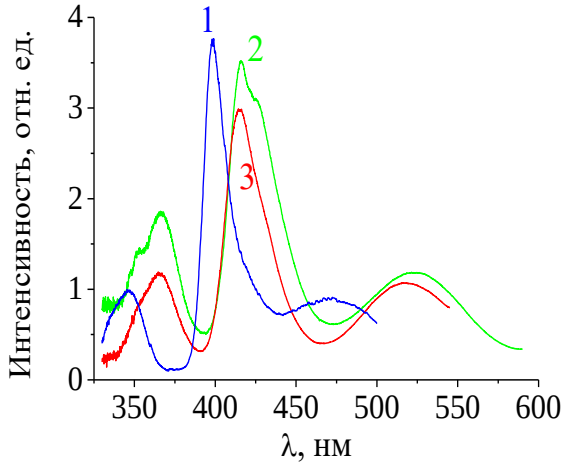


Рис.48. Спектры возбуждения люминесценции стёкол ($\lambda_{возб}$=400 нм):
1 – фторидное стекло, легированное 1мол.% K_2MnF_6
2 – фторидхлоридное стекло, легированное 0.3 мол.% $KMnO_4$
3 - фторидхлоридное стекло, легированное 1 мол.% K_2MnF_6

Спектры имеют форму, характерную для спектров возбуждения люминесценции ионов Mn^{2+}, что обусловлено внутриконфигурационным переходом $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ в ионах Mn^{2+}. Как и на спектрах люминесценции (рис.50), данная полоса имеет красное смещение во фторидхлоридных матрицах по сравнению с фторидными матрицами. Энергия перехода, ответственного за указанную полосу, так же, как и энергия излучательного перехода $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+}, уменьшается во фторидхлоридных матрицах по сравнению с фторидными матрицами благодаря нефелоксетическому эффекту, вызванному замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора.

Таким образом, установлено, что независимо от степени окисления иона марганца в легирующем соединении в фторидхлоридных стёклах получена красная (610-615 нм) люминесценция ионов Mn^{2+}, локальное окружение которых видоизменяется из-за замещения ближайших ионов фтора ионами хлора.

ЭПР-спектроскопия фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца

В ходе синтеза стекла в стеклообразующем расплаве может происходить процесс внутримолекулярного восстановления ионов Mn^{+4} по реакции (12):

$$Mn^{+4} + 2F^{-} \rightarrow Mn^{+2} + F_2\uparrow \qquad (12)$$

В результате этого процесса в стекле образуются парамагнитные ионы марганца в степени окисления +2, что даёт возможность использовать метод ЭПР при их идентификации. Степень окисления ионов марганца в фторидных и фторидхлоридных стёклах, легированных MnO_2, K_2MnF_6, $MnCl_2$, MnF_2, $KMnO_4$, подтверждали методом ЭПР-спектроскопии. В таблице 10 приведены составы образцов исследованных стёкол.

Таблица 10. Составы фторидных и фторидхлоридных стёкол, легированных различными соединениями марганца.

№ образца	Концентрация активатора, мол.%				
	K_2MnF_6	$MnCl_2$	$KMnO_4$	MnF_2	MnO_2
Фторидхлоридное стекло $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$					
1	0.1				
2	0.3				
3	0.3				
4	1				
5		1			
6		0.5			
7			0.3		
8				1	
9					0.5
Фторидное стекло $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$					
10	1				
11					0.5

На рис.49 приведены ЭПР спектры полученных образцов фторидхлоридных стекол, легированных соединениями марганца.

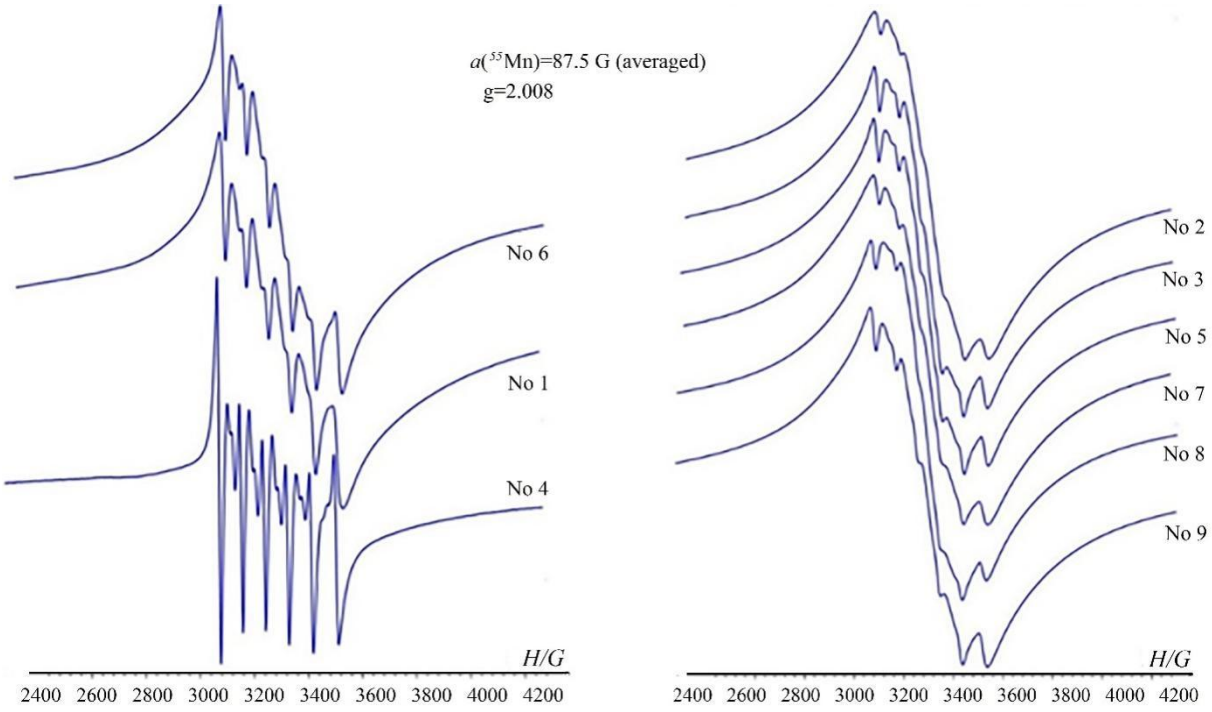


Рис.49. Спектры ЭПР фторидхлоридных стёкол, легированных различными соединениями марганца (составы образцов 1–9 приведены в таблице 10).

Спектры ЭПР образцов 2, 3, 5, 7, 8, 9 характеризуются наложением спектров двух типов частиц марганца: агрегированных (кластерные образования),

которым соответствует широкая неразрешённая линия (~400–500 Гс), и изолированных ионов, которые характеризуются константой сверхтонкой структуры (СТС) 87.5 Гс (спин ядра марганца равен 5/2, наблюдается 6 линий), g-фактором 2.008 и шириной линии ~40–70 Гс. Диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами близлежащих ионов, находящихся в кластерах, приводят к уширению линии сверхтонкой структуры. Концентрация изолированных ионов в этих образцах составляет малую часть (<1 %). Содержание изолированных ионов в образце 1 по оценке составило ~6 %, в образце 6 изолированные ионы составили ~4 %. Исключение составляет образец 4, в котором доминируют изолированные ионы. Для определения относительных концентраций агрегированных и изолированных ионов марганца мы использовали формулу для приближенной оценки интеграла поглощения: $C = U^2I$, где U – ширина линии, I – амплитуда линии. В случае изолированных ионов полученная величина умножалась на 6.

На рис.50 приведены спектры ЭПР фторидных стекол ZBLAN, легированных соединениями марганца в степени окисления +4 (MnO_2 и K_2MnF_6).

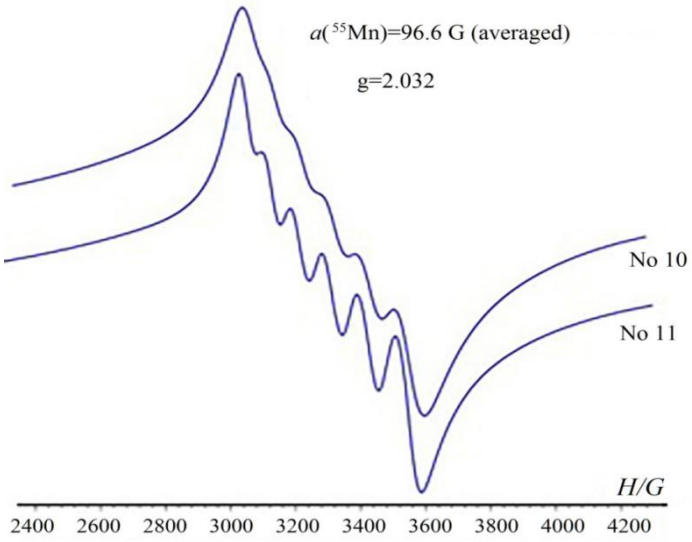


Рис.50. Спектры ЭПР фторидных ZBLAN стёкол, легированных различными соединениями марганца (составы образцов 10 и 11 приведены в таблице 10).

Для фторидного стекла ZBLAN-0.5% MnO_2 константа СТС составляет 96.6 Гс (g=2.032) (образец 11, таблица 10), и в образце примерно 12 % изолированных ионов, тогда как концентрация изолированных ионов в образце 10, где марганец присутствует в более высокой концентрации, составило ~4 %. Различия в константах СТС и g-факторов в спектрах ЭПР фторидных и фторидхлоридных стёкол связаны с различиями в структуре локального окружения ионов марганца.

Для определения степени окисления ионов марганца в стёклах, в которые вводили ионы марганца заведомо в четырехвалентном состоянии, методом ЭПР-спектроскопии исследовали образцы в X-диапазоне при комнатной температуре. Составы полученных стекол приведены в таблице 11.

Таблица 11. Составы фторидных и фторидхлоридных стёкол, легированных различными соединениями марганца

№ образца	Состав стекла	Легирующий компонент, мол.%	
		MnO_2	K_2MnF_6
1	$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.01	
2	$55.8ZrF_4 \cdot 14.4\ BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$		0.01
3	$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$		0.01
4	$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	0.01	
5	$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$	0.001	
6	$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.3	
7	$58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.3	

На рис.51 и рис.52 приведены спектры ЭПР для легированных соединениями четырехвалентного марганца (MnO_2 или K_2MnF_6) фторидных и фторидхлоридных стёкол соответственно.

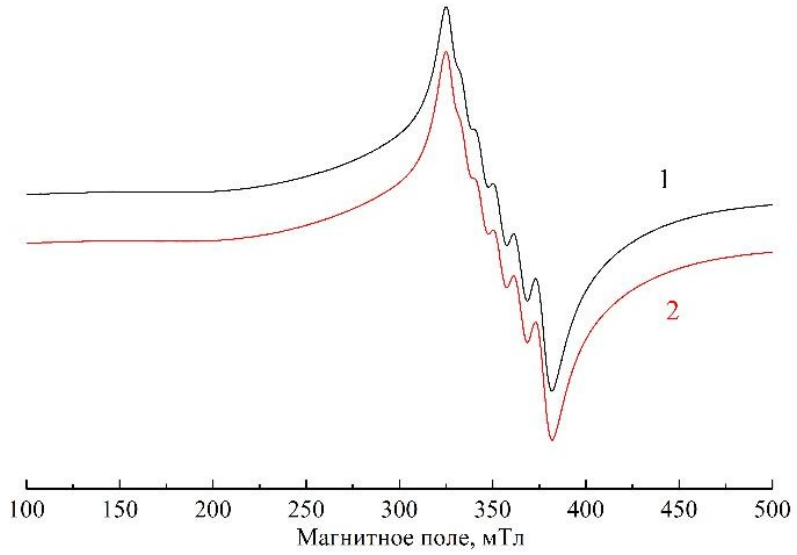


Рис.51. Спектры ЭПР образцов фторидных стекол при комнатной температуре в X-диапазоне (частота ~9,8 ГГц):
1 - 58ZrF_4·10BaF_2·2LaF_3·3AlF_3·17NaF, легированное 0.01 мол.% MnO_2;
2 - 55.8ZrF_4·14.4 BaF_2·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF, легированное 0.01 мол.% K_2MnF_6

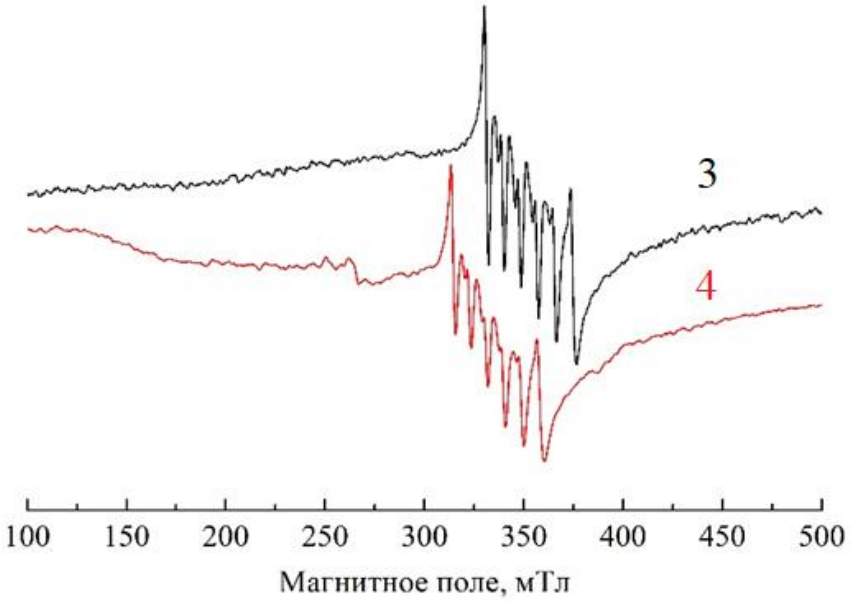


Рис.52 Спектры ЭПР образцов фторидхлоридных стекол при комнатной температуре в X-диапазоне (частота ~9.8 ГГц):
3 - 55.8ZrF_4·14.4$BaCl_2$·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF, легированное 0.01 мол.% K_2MnF_6;
4 - 55.8ZrF_4·14.4$BaCl_2$·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF, легированное 0.01 мол.% MnO_2

Оказалось, что спектры ЭПР имеют вид, характерный для ионов марганца(II). Спектры образцов 1 и 2, а также 3 и 4 имеют попарно схожий вид, особенно в случае образцов фторидных стёкол, что указывает на отсутствие влияния

различия мольного состава и вида активатора на степень окисления ионов марганца и их распределение в объёме стекла.

Сигнал в спектрах ЭПР образцов 1 и 2 при комнатной температуре расположен при значении g ~ 2 и представляет собой суперпозиции сигналов парамагнитных центров различной природы. На широкой огибающей экспериментальных спектров образцов 1 и 2 наблюдаются уширенные сигналы сверхтонкой структуры от взаимодействия неспаренных электронов с ядром Mn^{55}.

В связи с отсутствием в образцах иных парамагнитных центров можно предположить, что широкая огибающая в спектрах обусловлена уширенными сигналами взаимодействующих ионов Mn^{2+}/Mn^{4+}, которые образуют кластеры [99]. Под ионами марганца, входящими в состав магнитных кластеров, в данном случае понимаются ионы, расположенные на расстоянии, обеспечивающем достаточно сильные магнитные (диполь-дипольные и/или обменные) взаимодействия.

Спектры ЭПР изолированных ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} существенно различаются в силу того, что ионы Mn^{2+} находятся в S-состоянии (имеют наполовину заполненную электронную оболочку S = 5/2) и для них характерны сигналы с g ~ 2, в то время как для ионов Mn^{4+} (S = 3/2) в связи с большим расщеплением в нулевом поле, характерными являются сигналы в половинном магнитном поле (g ~ 4) [99,100]. Однако при наличии магнитных взаимодействий спектры ЭПР ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} различить не удаётся в силу обменного сужения и эффективного усреднения расщепления в нулевом поле. По-видимому, магнитные взаимодействия в кластерах образцов 1 и 2 достаточно сильны, что приводит к уширению сигналов тонкой/сверхтонкой структуры в спектре и не позволяет сделать однозначный вывод об определении степени окисления ионов марганца, образующих кластеры.

Теоретические спектры образцов 1 и 2 рассчитаны с использованием суперпозиции сигналов взаимодействующих ионов Mn^{2+}/Mn^{4+}, образующих кластеры, и изолированных ионов Mn^{2+}. Параметры спинового

гамильтониана наилучшего соответствия теоретических спектров с экспериментальными приведены в таблице 12.

Полученные параметры спектров ЭПР хорошо согласуются со значениями, полученными ранее для ионов Mn^{2+} в матрицах различной природы [101-106].

Таблица 12. Параметры спинового гамильтониана наилучшего соответствия теоретических спектров с экспериментальными для исследованных образцов стёкол (составы образцов приведены в таблице 11)

Параметр	Образец							
	1		2		3	4	5	
Ионы Mn^{2+}	Изол.	Класт.	Изол.	Класт.	Изол.	Изол.	Изол.	Класт.
g	2.006	1.99	2.008	1.98	1.985	1.992	2.002	2.054
					1.985	1.992		
					2.030	2.003		
A, МГц (мТл)	271 (9.67)	-	267 (9.5)	-	243 (8.7)	243 (8.7)	270 (9.6)	-
D, МГц (см–1)	188 (0.006)	-	197 (0.007)	-	614 (0.020)	414 (0.014)	50 (0.002)	-
Конц., %	11	89	13	87	100	100	35	65

Обозначения: g – g-фактор, A – параметр сверхтонкого расщепления, D – параметр расщепления в нулевом поле

Как видно из данных таблицы 12, имеет место существенное увеличение параметров расщепления в нулевом поле для образцов 3 и 4, что может отражать наличие более сильных искажений локального окружения ионов марганца (II) во фторидхлоридных стёклах. Последнее может быть следствием более неоднородного состава ближайшего окружения ионов марганца, состоящего как из ионов фтора, так и из ионов хлора, в то время как для образцов 1 и 2 ближайшее окружение ионов марганца может быть сформировано только ионами фтора.

Для определения влияния концентрации ионов марганца на вид спектров ЭПР был синтезирован образец с концентрацией 0.001 мол. % MnO_2 (таблица 11, образец 5). На рис.53 приведен спектр ЭПР образца 5.

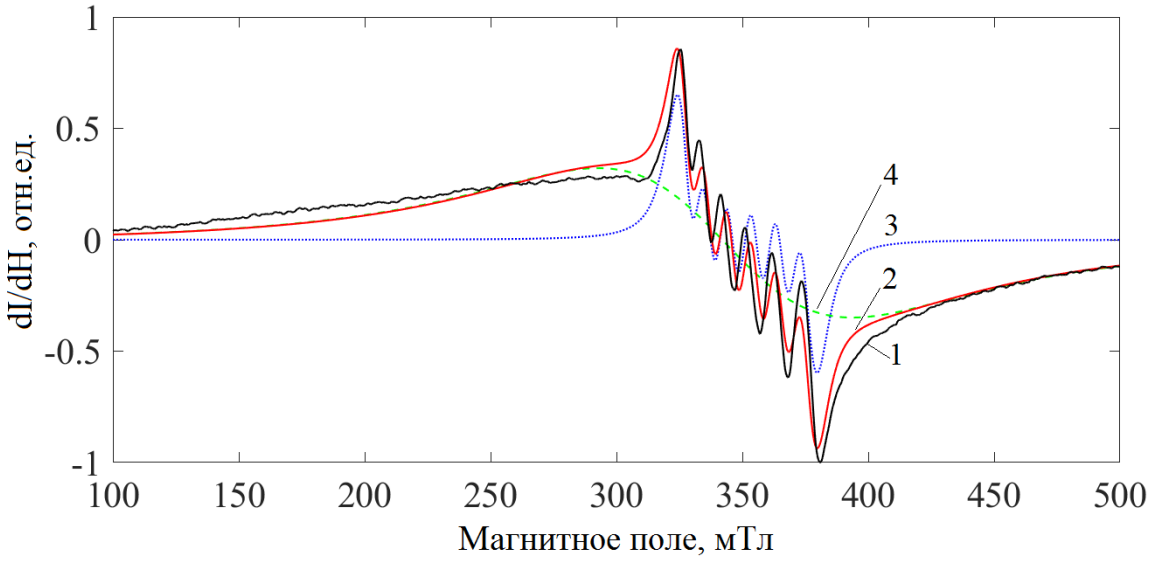


Рис.53. Спектр ЭПР образца 5 (55.8ZrF4·14.4$BaCl_2$·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF–0.001 мол. % MnO_2) (1) и теоретический спектр (2), а также составляющие спектра в случае со свободными ионами Mn^{2+} (3) и кластерами Mn^{2+}/Mn^{4+} (4).

Интегральная интенсивность спектра ЭПР образца 5 уменьшилась по сравнению с образцом 2 более чем в 10 раз, при этом соотношение ионов, формирующих кластеры, и изолированных ионов марганца заметно изменилось в сторону уменьшения концентрации ионов марганца, входящих состав кластеров (таблица 12). На основании анализа данных ЭПР-спектроскопии вследствие отсутствия в спектрах образцов 1–5 сигналов в половинном поле (g ~ 4) можно сделать вывод о том, что в составе данных образцов отсутствуют изолированные ионы Mn^{4+}, что не исключает их наличия в составе магнитных кластеров. Заметно меньшая интегральная интенсивность спектров ЭПР образцов 3 и 4 указывает на тот факт, что во фторидхлоридных стёклах концентрация ионов Mn^{2+} меньше, чем во фторидных. Это может быть связано с меньшей степенью восстановления ионов Mn^{4+} во фторидхлоридных стёклах. Таким образом, можно сделать вывод, что во фторидхлоридных стёклах ионы марганца переходят в состояние Mn^{3+} в значительно большей мере, чем во фторидных стёклах.

Наличие ионов Mn^{3+} также было подтверждено по спектрам оптического поглощения как фторидных, так и фторидхлоридных стёкол,

легированных MnO_2. Для образцов стёкол 6 и 7 (таблица 11) зарегистрировали спектры поглощения, приведенные на рис.54.

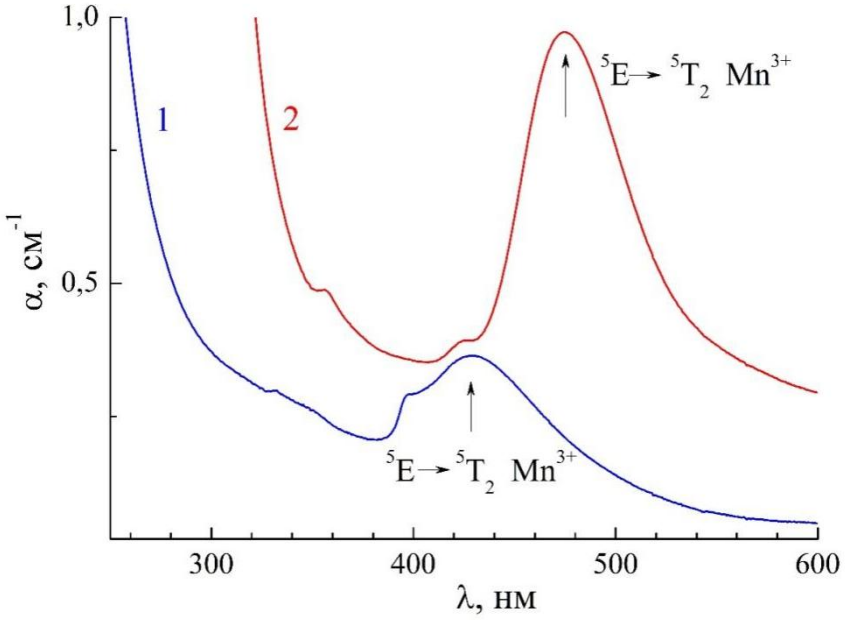


Рис.54. Спектры поглощения стёкол $58ZrF_4{\cdot}20BaF_2{\cdot}2LaF_3{\cdot}3AlF_3{\cdot}17NaF$+0.3 мол.% MnO_2 (спектр 1) и $58ZrF_4{\cdot}20BaCl_2{\cdot}2LaF_3{\cdot}3AlF_3{\cdot}17NaF$+0.3 мол.% MnO_2 (спектр 2).

В спектре поглощения фторидного стекла, легированного MnO_2 (спектр 1), видны слабые полосы с максимумами при 332 и 396 нм, связанные с переходами $^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ и $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(D)$ в ионах Mn^{2+}, и широкая полоса с максимумом при 430 нм, связанная с переходом $^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Mn^{3+}. Ионы Mn^{4+}, введённые в форме MnO_2, в процессе синтеза стекла почти полностью восстанавливаются до Mn^{2+} и Mn^{3+}. Положение полос поглощения приведено в таблице 13.

Таблица 13. Полосы поглощения ионов марганца в полученных стёклах

Ион	Переход	Длина волны, нм	
		ZBLAN	ZBLAN(Cl)
Mn^{2+}	$^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$	332	357
	$^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(D)$	396	423
Mn^{3+}	$^5E \rightarrow {}^5T_2$	430	475

В спектре фторидхлоридного стекла полосы поглощения смещены в длинноволновую область по сравнению с соответствующими полосами во

фторидном стекле, что объясняется уменьшением силы кристаллического поля при замене фтора на хлор в составе стекла. Относительная интенсивность полосы Mn^{3+} во фторидхлоридном стекле значительно выше, чем во фторидном стекле, что согласуется с данными ЭПР-спектроскопии.

Таким образом, показано, что мольное соотношение компонентов матрицы стекла и вид вводимого активатора не влияют на спектры ЭПР фторцирконатных стёкол и, следовательно, на качественное и количественное распределение ионов марганца в их объёме. Поскольку g-факторы Mn^{2+} и Mn^{4+} очень близки по значению и могут меняться в зависимости от природы матрицы и окружения, то однозначно определить степень окисления марганца сложно. Данные ЭПР-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии изолированных ионов Mn^{4+} в синтезированных стёклах, также установлено, что ионы марганца, в основном, агрегируются в кластеры. Уменьшение концентрации ионов марганца уменьшает отношение концентрации ионов, формирующих кластеры, к концентрации изолированных ионов. Из спектров ЭПР и спектров поглощения можно сделать вывод о том, что частичное замещение в стёклах фтора на хлор приводит к увеличению концентрации марганца в степени окисления 3+. В процессе синтеза равновесие между ионами разной валентности может смещаться в сторону образования преимущественно ионов Mn^{2+}.

Таким образом, изучено отношение содержания свободных ионов марганца к ионам в кластерах в синтезированных стёклах. Определено, что ионы марганца находятся в основном в кластерах, при этом увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов. Различия в спектрах люминесценции и спектрах ЭПР фторидных и фторидхлоридных цирконатных стёкол объясняется изменением структуры локального окружения ионов марганца.

Исследование валентности ионов марганца в фторидных и фторидхлоридных стеклах, легированных ионами марганца, методом спектроскопии XANES

Для ряда синтезированных фторидных и фторидхлоридных стёкол, активированных марганцем, были измерены спектры XANES на краях рентгеновского поглощения Mn $L_{3,2}$ (635-660 эВ), которые приведены на рис.55.

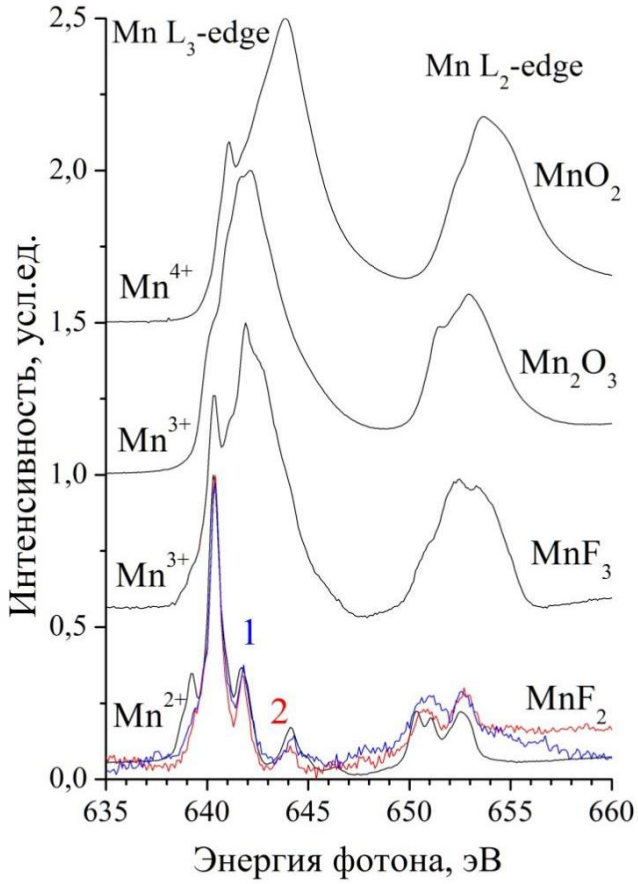


Рис.55. Спектры XANES легированных ионами марганца фторидного стекла (1) и фторид-хлоридного стекла (2) в сравнении со спектрами XANES «эталонных» соединений: MnF_2, MnF_3, Mn_2O_3, MnO_2, измеренные на Mn $L_{3,2}$ краях поглощения

Полученные спектры сравнивались со спектрами XANES, измеренными для ряда «эталонных» соединений: MnF_2, MnF_3, Mn_2O_3, MnO_2, отличающихся друг от друга степенью окисления ионов марганца, что проявляется в сдвиге в сторону больших энергий Mn L края поглощения при увеличении валентности марганца.

Спектры рентгеновского поглощения на Mn L крае соответствуют электронным переходам с остовного 2p уровня на свободные валентные 3d состояния марганца, т.е. являются чувствительными к валентному состоянию ионов марганца в исследуемом соединении. Как видно из рис.55, спектры XANES на Mn $L_{3,2}$ краях поглощения для активированных соединениями марганца фторидных и фторидхлоридных стёкол практически совпадают друг с другом и при этом идентичны спектру XANES соединения MnF_2, что подтверждает наличие ионов Mn^{2+} в полученных стёклах. Спектры соединений MnF_3, Mn_2O_3, MnO_2 значительно отличаются от спектров стёкол. Полученные данные четко указывают на то, что ионы марганца присутствуют в обоих типах стекол преимущественно в виде Mn^{2+}.

Модификация состава фторцирконатных стёкол ионами брома

Поскольку бром является менее электроотрицательным элементом, чем хлор, модификация фторидных стёкол бромид-анионами может привести к более сильному нефелоксетическому эффекту, что также позволит сместить полосу люминесценции иона марганца в длинноволновую область. В связи с этим были синтезированы фторцирконатные стёкла с замещением BaF_2 на $BaBr_2$. Составы стёкол приведены в таблице 14.

Таблица 14. Составы фторидбромидных стёкол, легированных ионами марганца

Фторидбромидное стекло $58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$				
Концентрация активатора, мол.%				
K_2MnF_6	$MnCl_2$	$KMnO_4$	MnF_2	MnO_2
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1	1	1	1	1

Фторидбромидные образцы стёкол без кристаллических включений были получены при концентрации $BaBr_2$, равной 10 мол.%. Поэтому в работе синтезированы фторидбромидные стёкла состава $58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, легированные различными соединениями марганца (MnO_2 и K_2MnF_6, $MnCl_2$, MnF_2, $KMnO_4$), в которых

марганец находится в степени окисления +2, +4, +7. Концентрация легирующего соединения во фторидбромидной матрице стекла составляла 0.3, 0.5 и 1.0 мол.%.

Были исследованы люминесцентные свойства синтезированных образцов фторидбромидных стёкол, легированных соединениями марганца, в которых ионы марганца имеют различную степень окисления. Измерения спектров люминесценции были проведены при возбуждении синим светодиодом 455 нм. На рис.56 приведены спектры люминесценции фторидбромидных стёкол (таблица 14, образцы 2, 5, 8, 11, 14), легированных ионами марганца в различных соединениях с концентрацией 0.5 мол.%.

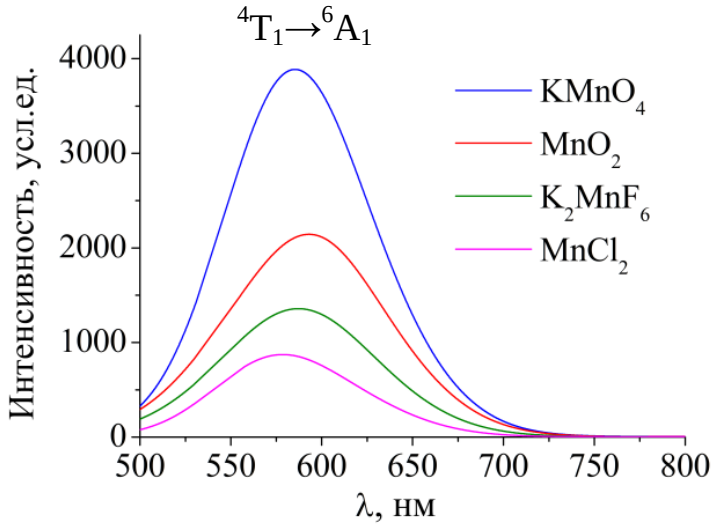


Рис.56. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$=400 нм) фторидбромидных стёкол с концентрацией легирующих добавок 0.5 мол. % (составы приведены в таблице 14).

Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца, легированного $KMnO_4$. Измерения показали, что во всех синтезированных фторидбромидных стёклах ионы марганца имеют широкую полосу люминесценции, расположенную в более длинноволновой области (пик в диапазоне 555 - 595 нм) по сравнению с полосой люминесценции во фторидном стекле (550 нм). При этом полоса люминесценции ионов марганца в матрице фторидбромидного стекла расположена в более коротковолновой области по сравнению с полосой люминесценции в матрице

фторидхлоридного стекла (615 нм). Наиболее длинноволновая люминесценция была получена для стекла, легированного MnO_2 (595 нм – оранжевая область), а наиболее коротковолновая – для стекла, легированного MnF_2 (555 нм).

На рис.57 и 58 приведены спектры люминесценции фторидбромидных стекол состава $58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaBr_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, легированных 0.3-1 мол.% $MnCl_2$ или K_2MnF_6 соответственно.

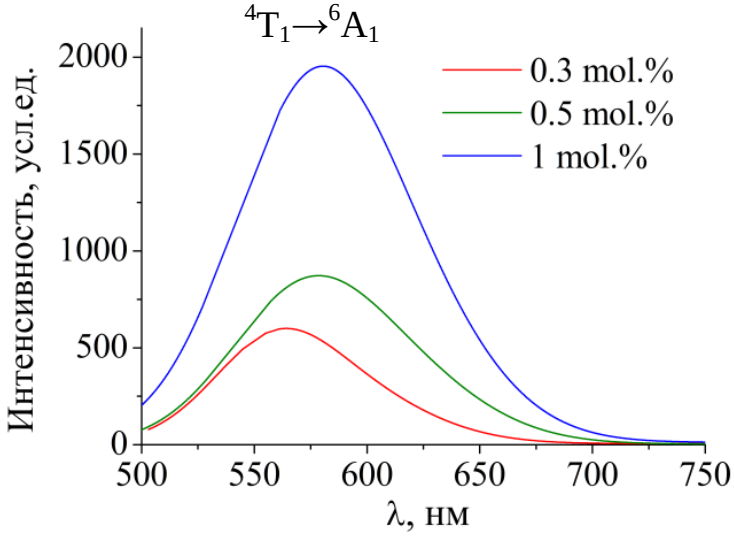


Рис.57. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$=400 нм) фторидбромидных стёкол с концентрацией $MnCl_2$, равной 0.3, 0.5 и 1.0 мол.%.

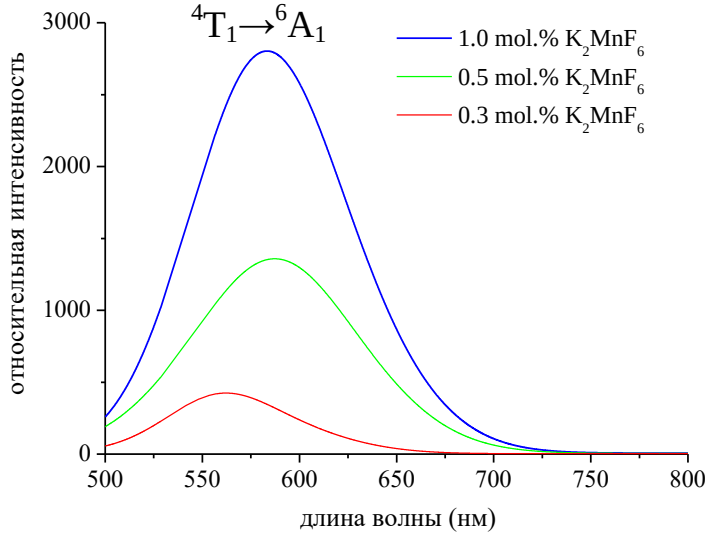


Рис.58. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$=400 нм) фторидбромидных стёкол с концентрацией K_2MnF_6, равной 0.3, 0.5 и 1.0 мол.%.

Сравнение спектров, полученных для различных концентраций легирующего соединения, показывает, что интенсивность люминесценции увеличивается с ростом концентрации, а также наблюдается небольшой сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область (рис.57 и 58). Однако для стекла, легированного K_2MnF_6, наибольший красный сдвиг полосы люминесценции наблюдается для концентрации 0.5 мол.% и немного уменьшается при увеличении концентрации до 1.0 мол.% (рис.58). Возможной причиной этого может быть образование кластеров.

Ожидалось, что во фторидбромидных стёклах можно получить ещё более длинноволновую люминесценцию ионов марганца Mn^{2+} по сравнению с фторидхлоридными стёклами. Однако спектр люминесценции легированных ионами марганца фторидбромидных стёкол занимает промежуточное положение по длинам волн между спектрами люминесценции фторидных и фторидхлоридных стёкол. Вероятно, степень смещения в длинноволновую сторону зависит не только от природы замещающего элемента, но и от его концентрации, а т.к. возможная концентрация бромида бария в фторидбромидных стёклах в два раза меньше вводимой в фторидхлоридные стекла концентрации хлорида бария, то и достигнутое длинноволновое смещение люминесценции ионов марганца во фторидбромидных стёклах меньше. Также не исключено, что центры люминесценции во фторидбромидных стёклах могут отличаться от центров люминесценции во фторидных и фторидхлоридных стёклах.

Таким образом, синтезированные люминофоры на основе фторидбромидных стёкол, легированных соединениями марганца, с яркой люминесценцией в оранжевой области спектра, близкой к оптимальной для люминофора, предназначенного для использования в светодиодных лампах тёплого белого света в сочетании с синим светодиодом, могут рассматриваться как однофазные люминофоры, и являться альтернативой широко известному желтому люминофору YAG:Ce.

Определение цветовых характеристик (CIE1931 цветовых координат) люминесценции фторидхлоридных стёкол

Легированные марганцем фторидхлоридные стёкла, обладающие широкополосным спектром люминесценции с зелёной и красной спектральными составляющими, можно рассматривать как возможную альтернативу однополосному жёлтому люминофору YAG:Ce, используемому в обычных светодиодных лампах белого света. Кроме того, более высокая интенсивность красной составляющей в спектре фотолюминесценции легированных марганцем фторидхлоридных стёкол по сравнению с YAG:Ce может рассматриваться как преимущественное свойство для получения тёплого белого света в отличие от конструкции светодиодной лампы, где к люминофору YAG:Ce необходимо добавление ещё одного красного люминофора. На хроматической диаграмме, представленной на рис.59, отмечены координаты цветности полученных люминофоров и синего светодиода.

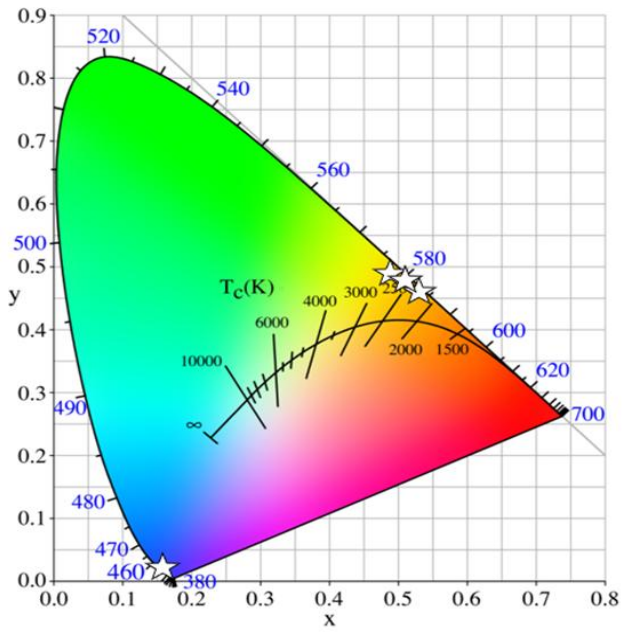


Рис.59. CIE1931 хроматическая диаграмма, звёздочками обозначены цветовые координаты (x, y) люминесценции фторид-хлоридных стёкол и цветовые координаты синего светодиода (455 нм)

Расчётные координаты цветности CIE1931 (x, y) для спектров излучения

фторидхлоридных стёкол, легированных MnO_2 в концентрации 0.2, 0.5 и 1 мол.%, варьируются от (x=0.483, y=0.489) для стекла с 0.2 мол.% MnO_2 до (x=0.526, y=0.458) для стекла с 1 мол.% MnO_2. Расчетные значения коррелированной цветовой температуры CCT убывают от 2941 K до 2285 K при увеличении концентрации MnO_2 от 0.2 до 1 мол.%.

Важно отметить, что соотношение интенсивностей зелёной и красной составляющих в спектре фотолюминесценции люминофоров из фторидхлоридного стекла, легированного ионами марганца, может быть скорректировано путём модификации состава, что обеспечивает гибкость настройки цвета в соответствии с требованиями для конкретных применений в светодиодной технике.

Зависимость интенсивности люминесценции ионов марганца в матрице фторидхлоридного стекла от температуры

Ещё одним важным фактором для потенциального применения в светодиодных источниках является температурная стабильность люминофоров. Стандартным требованием к люминофорам для белых светодиодов является слабое температурное тушение люминесценции до температур 150 – 200 °C. На рис.60 изображены спектры люминесценции фторидхлоридных стекол, легированных 0.5 мол.% MnO_2, в зависимости от температуры.

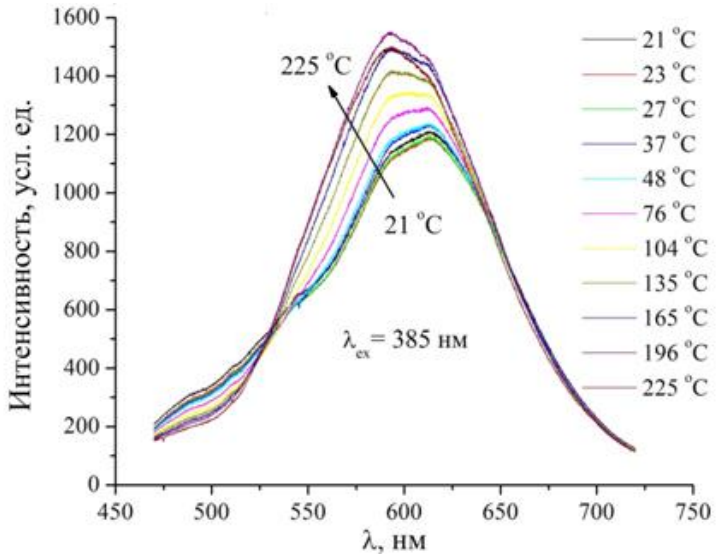


Рис.60. Спектры люминесценции легированного 0.5 мол.% MnO_2 стекла $58ZrF_4 \cdot 10BaF_2 \cdot 10BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, измеренные в диапазоне температур 21 – 225 °C ($\lambda_{возб}$=385 нм)

Исследования температурной зависимости люминесценции фторидхлоридных стёкол, легированных ионами марганца, показали, что в исследованном диапазоне температур от 21 °C до 225 °C не происходит температурного тушения основной части спектра люминесценции с пиком в области 615 нм.

Более того, интенсивность люминесценции несколько растёт с температурой. Такое поведение спектра люминесценции можно связать с увеличением поглощения при повышении температуры [107]. Только после нагревания до ~200 °C можно заметить незначительное снижение интенсивности люминесценции. Таким образом, потенциальный барьер для температурного тушения люминесценции Mn^{2+} в синтезированных стёклах не преодолевается при нагревании до ~200 °C, и поэтому данные стекла можно считать температурно-стабильными люминофорами.

Заключение по разделу 3.2

1. Синтезированы новые люминофоры на основе фторидных, фторидхлоридных и фторидбромидных стекол, легированных ионами марганца. Цвет люминесценции стекол смещается от зеленого (максимум

~550 нм) для фторидных стекол до оранжевого (максимум ~595 нм) для фторидбромидных стекол и красного (максимум ~615 нм) для фторидхлоридных стекол. При этом величина смещения в длинноволновую область зависит как от концентрации марганца, так и от вида модифицирующего компонента ($BaCl_2$ или $BaBr_2$) и его концентрации.

2. Методами оптической, ЭПР и XANES спектроскопии показано, что вне зависимости от степени окисления ионов марганца в исходном легирующем соединении ($MnCl_2$, MnF_2, MnO_2, K_2MnF_6, $KMnO_4$) в результате окислительно-восстановительных процессов между компонентами стекла в ходе высокотемпературного синтеза ионы марганца входят в сетку стекла, в основном, в состоянии Mn^{2+}.

3. Люминесценция в синтезированных стеклах обусловлена переходом $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах марганца Mn^{2+}, максимум которой зависит от ближайшего ионного окружения. Введение в состав стекла ионов хлора или брома приводит к существенному изменению локального окружения ионов Mn^{2+} (межионных расстояний и точечной симметрии), приводящему к длинноволновому смещению спектра люминесценции ионов Mn^{2+} по сравнению с полностью фторидным окружением. Максимальное смещение (до 615 нм) достигается при концентрации $BaCl_2$ в составе стекла 14-20 мол.%.

4. Исследования температурной зависимости люминесценции фторидхлоридных стекол, легированных ионами марганца, в диапазоне температур от 21 до 225 °C показали отсутствие температурного тушения люминесценции с пиком в области 615 нм.

5. Синтезированы люминофоры на основе фторидхлоридных стекол состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, легированных MnO_2 в концентрации от 0.2, до 1 мол.%, для спектров люминесценции которых расчетные координаты цветности CIE1931 (x, y) варьируются от (x = 0.483, y = 0.489) до (x = 0.526, y = 0.458).

Подытоживая раздел 3.3, можно заключить, что синтезированные люминофоры на основе фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол, легированных соединениями марганца, с люминесценцией в широкой спектральной области от зелёной до красной могут рассматриваться как однофазные люминофоры, являющиеся альтернативой комбинации жёлтого YAG:Ce и красного люминофоров, использующейся в коммерческих светодиодных лампах белого света. При этом они могут обеспечить более тёплый белый свет (с более низкой коррелированной цветовой температурой) по сравнению с стандартными схемами освещения, и вследствие этого имеют потенциал для практического применения в светодиодной технике, в частности учитывая высокую температурную стойкость их люминесценции.

3.3 Оптические и люминесцентные свойства фторидных стёкол в системе ZBLAN, легированных ионами хрома

Помимо белых светодиодов, в настоящее время быстро развиваются технологии получения широкополосных источников ближнего инфракрасного света на основе светодиодов с люминофорным преобразованием (pc-LEDs). Источники ближнего инфракрасного света (NIR) могут широко применяться в различных областях, таких как оптическая связь, приборы ночного видения, биомедицинская визуализация, контроль качества продуктов питания, системы видеонаблюдения и распознавание лиц (или радужной оболочки глаза) [108-110]. В агротехнике требуются люминофоры, излучающие красный свет в длинноволновом красном спектральном диапазоне (725-735 нм) для стимулирования роста растений, что также является одним из направлений светотехники [111,112].

Ионы переходных металлов с неполностью заполненными 3d-оболочками ($3d^n$, где $n < 10$) имеют ряд низколежащих энергетических уровней, между которыми могут происходить излучательные переходы в ближнем инфракрасном диапазоне. Ионы Cr^{3+}, являются изоэлектронными ионам Mn^{4+}, т.е. обладают сходными люминесцентными свойствами. В соответствии с энергетической диаграммой Танабе-Сугано для $3d^3$ ионов (Mn^{4+}, Cr^{3+}), в зависимости от силы кристаллического поля, воздействующей на эти ионы, люминесцентные материалы, содержащие ионы Mn^{4+} или Cr^{3+} могут иметь либо узкополосный спектр люминесценции, обусловленный переходом $^2E \rightarrow {}^4A_2$, либо широкополосный спектр люминесценции, соответствующий переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в $3d^3$ ионе, попадающему в красный или ближний инфракрасный диапазон [113,114]. Варьируя состав матрицы для легирования и соответственно изменяя локальное окружение легирующих ионов, можно смещать спектр излучения люминофора в заданную спектральную область. В данной работе исследовали оптические и люминесцентные свойства активированных ионами хрома фторидных стёкол в системе ZBLAN, в том числе модифицированных анионами хлора или

брома. Синтезированы фторцирконатные стекла состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, а также модифицированные фторцирконатные стекла с полным замещением BaF_2 на $BaCl_2$ (14.4 мол.%) и частичным замещением BaF_2 на $BaBr_2$ (5 мол.%), легированные ионами Cr^{3+} в концентрации от 0.3 до 1 мол.%.

На рис.61 приведены спектры пропускания легированного хромом фторцирконатного стекла с различной концентрацией хрома.

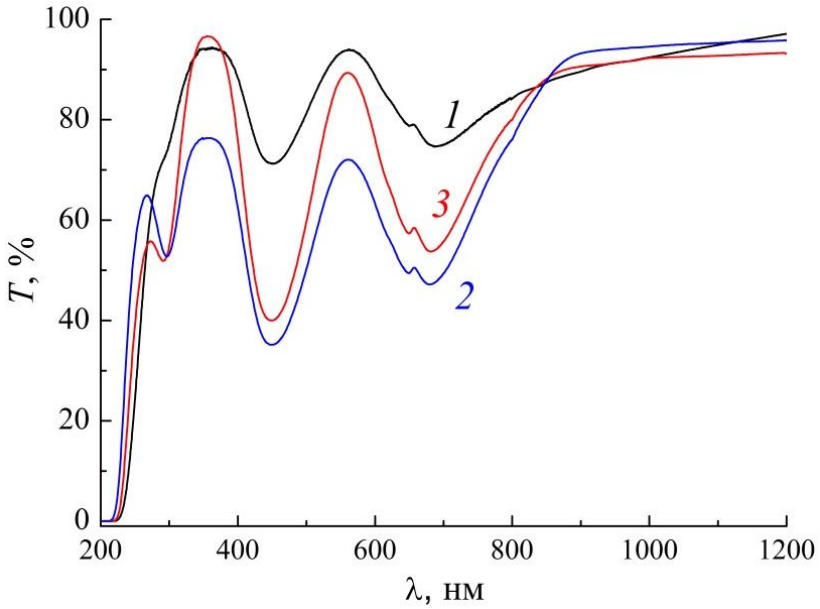


Рис.61. Спектры пропускания фторцирконатных стёкол состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, легированных CrF_3 в концентрации:
1 – 0.3 мол.%;
2 – 0.5 мол.%;
3 – 1 мол.%

Спектры содержат три полосы с максимумами 300, 450 и 680 нм. Полосы соответствуют переходам с основного уровня $^4A_2$ на уровни $^4T_1(P)$, $^4T_1(F)$ и $^4T_2(F)$ иона Cr^{3+} [63], что согласуется с диаграммой Танабе-Сугано для ионов Cr^{3+}, приведенной на рис.62. Указанные возбужденные состояния отмечены * на диаграмме.

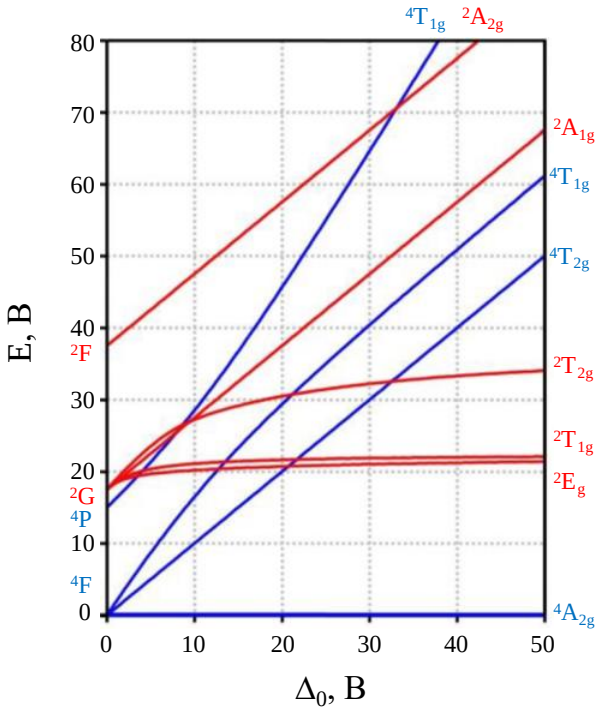


Рис.62. Структура энергетических уровней ионов Cr^{3+} с электронной конфигурацией $3d^3$. * обозначены возбужденные состояния, соответствующие полосам поглощения на рис.67.

Как видно из рис.61, интенсивности полос поглощения 450 и 680 нм увеличиваются с ростом концентрации CrF_3. Поведение коротковолновой полосы 300 нм имеет сложный характер. Данная полоса, слабо выраженная при концентрации 0.3 мол.% CrF_3, чётко проявляется при увеличении концентрации CrF_3 до 0.5 мол.%, но при дальнейшем увеличении концентрации CrF_3 до 1 мол.% наблюдается уменьшение её интенсивности. Возможно, данный эффект обусловлен появлением дополнительного поглощения на коротковолновом крае поглощения стекла, связанного с образованием кластеров ионов Cr^{3+} при увеличении концентрации активатора.

На рис.63 изображены спектры пропускания фторидхлоридных стёкол, легированных CrF_3 в концентрации 0.3- 1 мол.%.

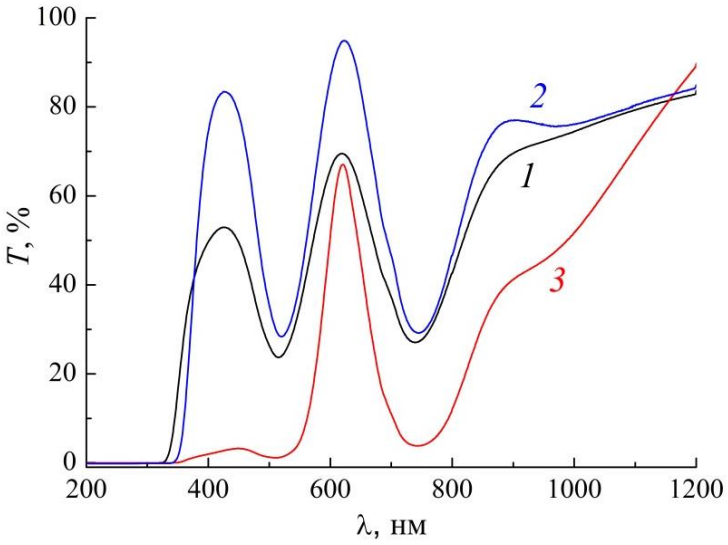


Рис.63. Спектры пропускания стёкол состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$, легированного CrF_3 в концентрации
1 – 0.3 мол.%;
2 – 0.5 мол.%;
3 – 1 мол.%

Во фторидхлоридном стекле, легированном ионами хрома (рис.63), полосы переходов на $^4T_2(F)$ и $^4T_1(F)$ смещены на 65-70 нм в длинноволновую сторону относительно соответствующих полос фторидного стекла (рис.61), а полоса перехода на $^4T_1(P)$ скрыта краем поглощения в области 370 нм. Возможно, перекрывание полосы поглощения перехода $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ коротковолновым краем пропускания фторидхлоридного стекла вызывает дополнительное смещение в длинноволновую сторону края поглощения фторидхлоридных стёкол, легированных ионами хрома. В фторидхлоридных стёклах, так же как и в фторидных, наблюдается дополнительное поглощение вблизи коротковолнового края пропускания стекла при увеличении концентрации CrF_3 от 0.5 до 1 мол.%.

На рис.64 для сравнения приведены спектры поглощения фторидного, фторидхлоридного и фторидбромидного стёкол с одинаковой концентрацией CrF_3, равной 0.5 мол.%.

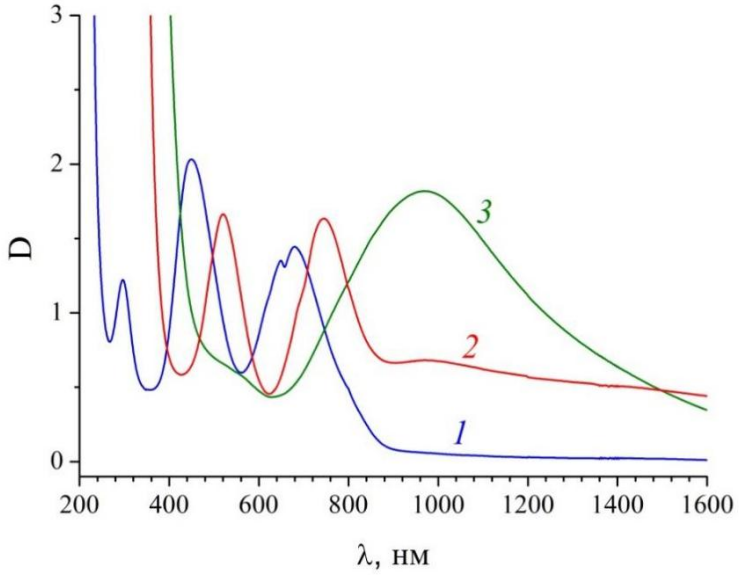


Рис.64. Спектры поглощения стекол состава:
1 – 55,8ZrF_4·14,4**BaF_2**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0.5CrF_3
2 – 55,8ZrF_4·14,4**$BaCl_2$**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0,5CrF_3
3 – 55,8ZrF_4·9,4BaF_2·5**$BaBr_2$**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0.5CrF_3

Несмотря на то, что спектр поглощения фторидбромидного стекла не имеет чётко выраженных полос (рис.64, спектр 3), прослеживается дальнейшая тенденция к длинноволновому сдвигу спектра.

В соответствии со структурой энергетических уровней ионов Cr^{3+} (рис.62) широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} будет наблюдаться в случае достаточно слабой величины кристаллического поля, когда нижайшим возбужденным состоянием иона Cr^{3+} является состояние $^4T_2$, и люминесценция обусловлена излучательным переходом из этого состояния в основное состояние $^4A_2$. Энергия состояния $^4T_2$ прямо пропорциональна силе кристаллического поля, т.е. при ослаблении силы кристаллического поля будет снижаться энергия состояния $^4T_2$ и наблюдаться длинноволновый сдвиг полосы люминесценции, что наблюдается в ряду замещения анионов: $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$.

На рис.65 представлены полученные при комнатной температуре спектры люминесценции легированных 0.5 мол.% CrF_3 фторидного (рис.65, спектр 1), фторидхлоридного (рис.65, спектр 2) и фторидбромидного (рис.65, спектр 3) стёкол при возбуждении λ_{ex} = 385 нм.

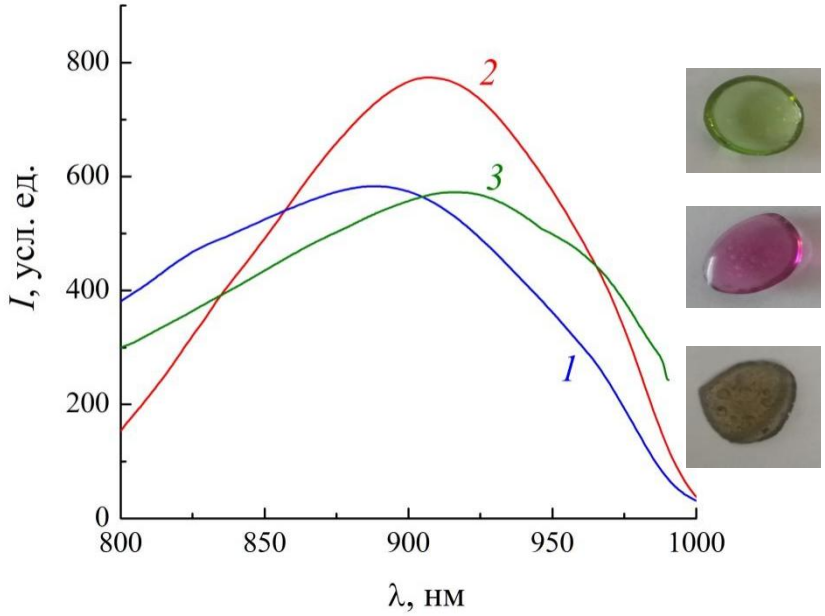


Рис.65. Спектры люминесценции стёкол при λ_{ex} =385 нм:
1 – 55.8ZrF_4·**14.4BaF_2**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0.5CrF_3,
2 – 55.8ZrF_4·**14.4$BaCl_2$**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0.5CrF_3,
3 – 55.8ZrF_4·9.4BaF_2·**5$BaBr_2$**·6LaF_3·3.8AlF_3·20NaF+0.5CrF_3

Спектры показали наличие слабых широких полос люминесценции в области 800-1000 нм. Как видно из рис.65, максимум полосы люминесценции стёкол смещается в длинноволновую область в ряду замещения анионов $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$: 888 нм для фторидного, 908 нм для фторидхлоридного и 916 нм для фторидбромидного стёкол.

На рис.66 и 67 представлены температурные зависимости спектров люминесценции в диапазоне 80 – 290 К при возбуждении светодиодом λ_{ex} = 455 нм легированных 0.5 мол.% CrF_3 фторидного и фторидхлоридного стёкол соответственно.

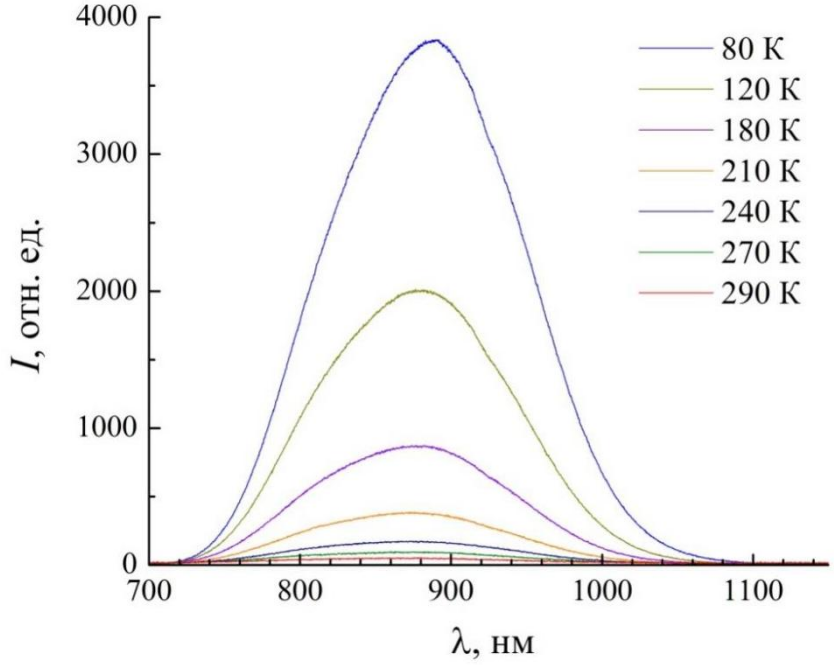


Рис.66. Температурные зависимости спектров люминесценции стекла $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF + 0.5CrF_3$ при возбуждении светодиодом 455 нм

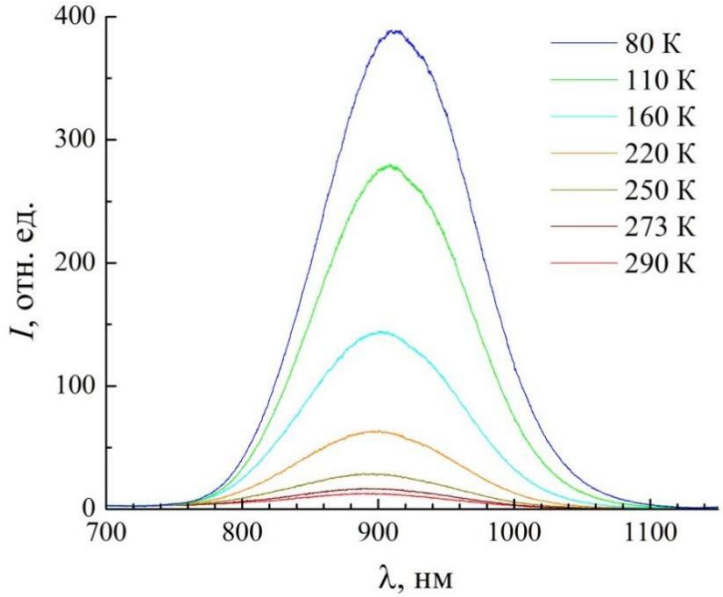


Рис.67. Температурные зависимости спектров люминесценции стекла $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF + 0.5CrF_3$ при возбуждении светодиодом 455 нм

Интенсивность люминесценции фторидных стёкол значительно выше, чем фторидхлоридных, поскольку длина волны возбуждения 455 нм (полоса излучения синего светодиода) для фторидного стекла попадает практически в

максимум полосы поглощения, тогда как для фторидхлоридного стекла эта длина волны находится достаточно далеко от пика поглощения (рис.64).

На рис.68 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стёкол, нормированные к интенсивности при 80 К.

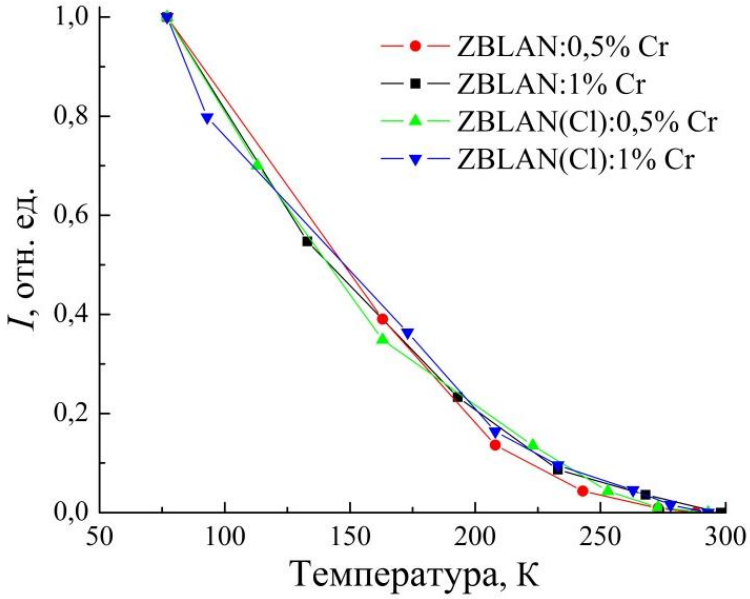


Рис.68. Нормированные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного (ZBLAN:Cr) и фторидхлоридного (ZBLAN(Cl):Cr) стёкол, легированных 0.5 и 1 мол.% CrF_3

Из рис.68 видно, что данные зависимости практически совпадают, в том числе при различной концентрации активатора.

Для характеризации температурного тушения люминесценции обычно применяется специальный параметр $T_{1/2}$, определяемый как температура, при которой интенсивность люминесценции снижается на 50% от её максимального значения, наблюдаемого при низкой температуре. Однако в данном случае для исследуемых стёкол невозможно определить параметр $T_{1/2}$, поскольку даже при T ~80 К (низкотемпературный предел для применяемой измерительной установки) интенсивность люминесценции продолжает увеличиваться почти линейно в направлении более низких температур.

Полученные спектральные данные показывают, что ионы хрома входят в структуру фторидных, фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол и

демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную излучательным переходом $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+}. Однако эта люминесценция значительно потушена при комнатной температуре. На рис.69 приведена схема, иллюстрирующая механизм температурного тушения люминесценции ионов Cr^{3+}.

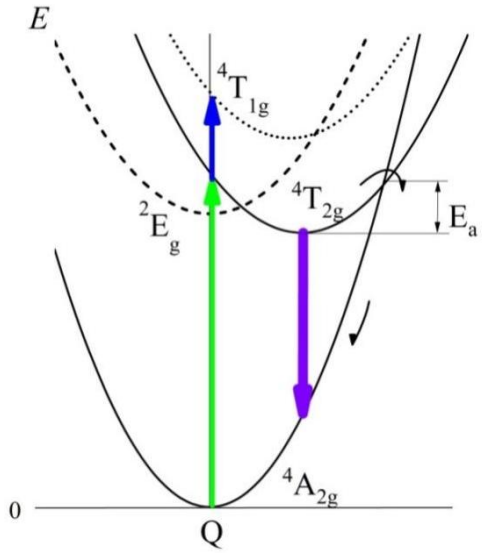


Рис.69. Схема энергетических уровней, описывающая механизм температурного тушения люминесценции ионов Cr^{3+}. Стрелки вверх – переходы на возбуждённые состояния, широкая стрелка вниз – излучательный переход $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, тонкая изогнутая стрелка - безызлучательный переход. E_a – энергия активации температурного тушения

Как можно видеть на данной схеме, энергия активации и температура тушения люминесценции уменьшаются при уменьшении энергии состояния $^4T_2$. В исследованных стёклах полосы люминесценции Cr^{3+} смещены в длинноволновую сторону по сравнению с многими другими люминофорами [115], что указывает на сравнительно низкие значения энергии состояния $^4T_2$. С этим связано значительное температурное тушение люминесценции на излучательном переходе $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} в данных стёклах, поскольку тушение люминесценции на переходе $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ обусловлено термостимулированным безызлучательным переходом из возбуждённого состояния $^4T_2$ в основное состояние $^4A_2$.

Заключение по разделу 3.3

1. Синтезированы новые люминофоры на основе фторцирконатных, фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол, легированных ионами хрома, которые люминесцируют в области 800-1000 нм.

2. Изучено оптическое пропускание в диапазоне 200-1200 нм в зависимости от состава стекла и концентрации ионов хрома. Спектры поглощения показывают, что в ряду замещения анионов $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$ наблюдается длинноволновый сдвиг полос поглощения ионов Cr^{3+}. Интенсивности полос поглощения 450 и 680 нм увеличиваются с ростом концентрации CrF_3.

3. Люминесценция в синтезированных стёклах обусловлена излучательным переходом $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} и её максимум зависит от ближайшего окружения. Введение в состав стекла ионов хлора или брома приводит к существенному изменению локального окружения ионов Cr^{3+}, приводящему к длинноволновому смещению спектра люминесценции ионов Cr^{3+} в ряду замещения анионов $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$. Максимум полос люминесценции расположен при 888 нм для фторидного, 908 нм для фторидхлоридного и 916 нм для фторидбромидного стёкол.

4. Температурные зависимости спектров люминесценции фторидного и фторидхлоридного стёкол показали наличие температурного тушения в диапазоне температур 80 – 290 К, обусловленного термостимулированным безызлучательным переходом из возбуждённого состояния $^4T_2$ в основное состояние $^4A_2$.

3.4 Исследование люминесцентных свойств фторидных стёкол ZBLAN и HBLAN, активированных ионами эрбия, для использования в оптической термометрии

Разработка бесконтактных высокоточных термометров, работающих с объектами малых размеров, является в настоящее время одним из активно развивающихся направлений исследований, инициированных развитием биомедицины. В связи с этим мы исследовали возможность использования люминофоров на основе фторцирконатных и фторгафнатных стёкол, легированных ионами Er^{3+}, для оптической термометрии методом отношения интенсивностей флуоресценции (FIR – fluorescence intensity ratio). Этот метод основан на температурно-зависимом Больцмановском распределении электронов между соседними излучательными уровнями, находящимися в тепловом равновесии [81]. В методе FIR могут использоваться только те оптически активные ионы, у которых имеются соседние излучающие состояния с энергетическим зазором ΔE, сравнимым с тепловой энергией при измеряемой температуре, т.е. обычно порядка нескольких сотен $см^{-1}$. Преимуществом этого метода оптических измерений температуры является независимость от изменений абсолютной интенсивности люминесценции, от концентрации оптически активных ионов, а также от нестабильности источников возбуждающего света и детекторов. Люминофоры, содержащие ионы Er^{3+}, считаются одними из наиболее подходящих для измерения методом FIR температур, близких к комнатной [82].

При использовании люминофоров, легированных ионами Er^{3+}, измеряется отношение интенсивностей двух термочувствительных люминесцентных полос (525 и 550 нм), обусловленных переходами с двух близкорасположенных состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ ($\Delta E_{1,2} \sim 800$ $см^{-1}$) в основное состояние $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}, что обеспечивает высокий потенциал для разработки оптических датчиков температуры на основе люминесценции Er^{3+}.

В работе были синтезированы фторцирконатные ($58ZrF_4$-$20BaF_2$-$2LaF_3$-$3AlF_3$-$17NaF$) и фторгафнатные ($58HfF_4$-$20BaF_2$-$2LaF_3$-$3AlF_3$-$17NaF$) стёкла, легированные ионами Er^{3+} в концентрации 1 мол.%.

На рис.70 приведены спектр люминесценции Er^{3+} в области переходов с мультиплетов $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ в основное состояние и спектр возбуждения данной зелёной люминесценции для фторгафнатного стекла, легированного 1 мол.% ионов Er^{3+}.

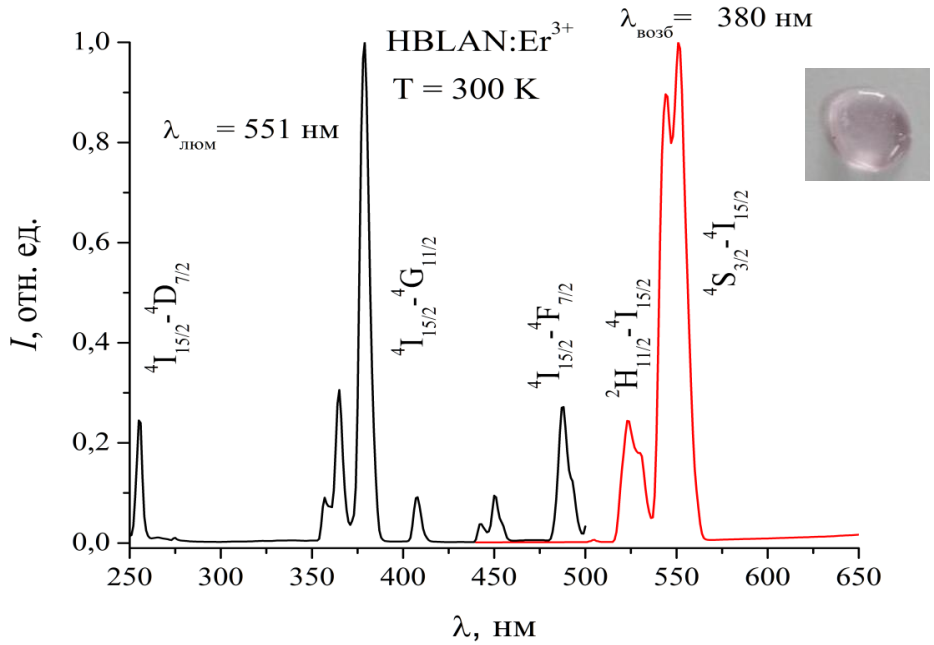


Рис.70. Нормированные к максимуму спектр возбуждения зелёной люминесценции (λ_{em} = 551 нм) (чёрная линия) и спектр люминесценции (красная линия) при возбуждении $\lambda_{возб}$ = 380 нм для образца HBLAN:Er^{3+} (1 мол.%), полученные при комнатной температуре

Как видно из рис.70, наиболее эффективно люминесценция Er^{3+} возбуждается на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ при λ = 380 нм.

На рис.71 приведена структура энергетических уровней иона Er^{3+} и схема соответствующих переходов между ними.

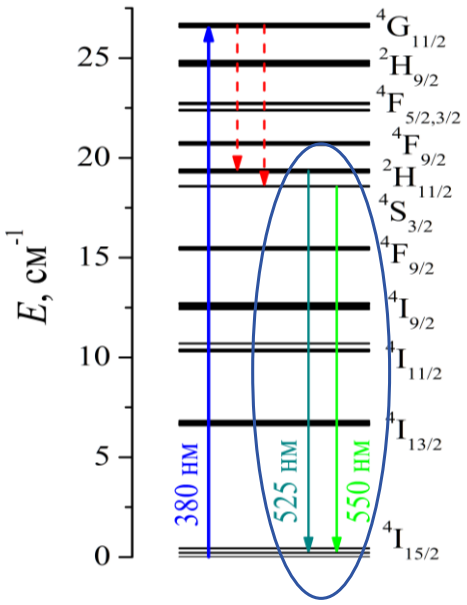


Рис.71. Структура энергетических уровней и схема излучательных (сплошные стрелки) и безызлучательных (пунктирные стрелки) переходов в ионе Er^{3+}.

В соответствии с данной схемой после возбуждения ионов Er^{3+} в состояние $^4G_{11/2}$ происходит быстрая безызлучательная релаксация в излучающие состояния $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, после чего устанавливается тепловое равновесие с относительной заселённостью уровней указанных состояний, соответствующей Больцмановскому распределению.

На рис.72 и рис.73 приведены полученные при температурах 80-473 К спектры люминесценции образцов ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+} в области излучательных переходов $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} ($\lambda_{возб.}$=380 нм). На спектрах люминесценции видна зависимость двух полос зелёной люминесценции Er^{3+} (525 нм и 550 нм) от температуры как для фторцирконатного, так и для фторгафнатного стекол.

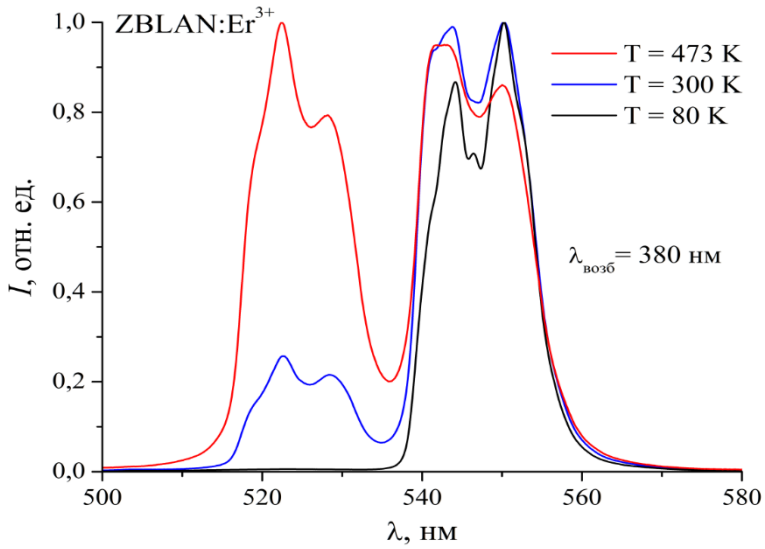


Рис.72. Нормированные спектры люминесценции стекла ZBLAN:Er^{3+} (1 мол.%) при $\lambda_{возб}$ =380 нм, измеренные при температурах 80-473 К

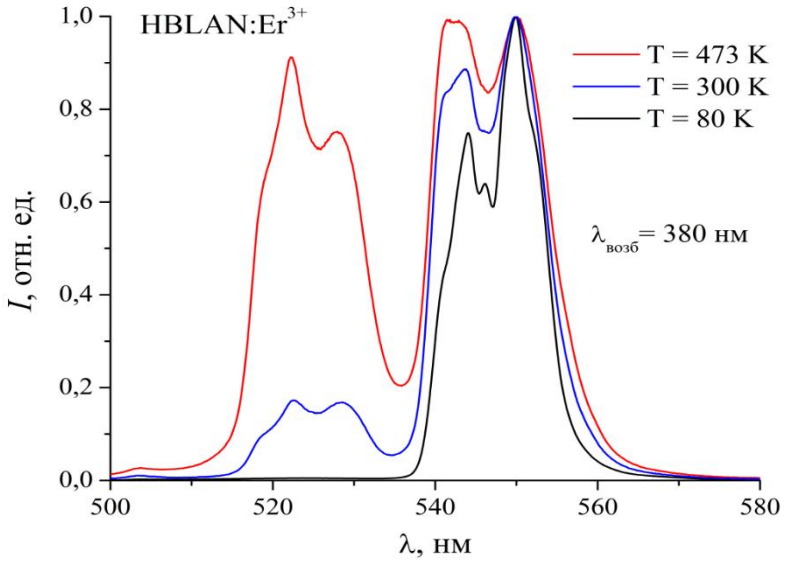


Рис.73. Нормированные спектры люминесценции стекла HBLAN:Er^{3+} (1 мол.%) при $\lambda_{возб}$ =380 нм, измеренные при температурах 80-473 К

На рис.72 и 73 видно, что при температуре жидкого азота интенсивность люминесценции, обусловленной переходами с уровня $^2H_{11/2}$, практически нулевая. Спектры демонстрируют некоторую структуру, более выраженную при низкой температуре, обусловленную переходами на различные штарковские подуровни основного состояния $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}, однако наблюдаемые особенности значительно уширены из-за типичного для стёкол неоднородного уширения линий [116,117]. Ширина и форма спектров для

ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+} в значительной степени похожи, но для стекла ZBLAN:Er^{3+} наблюдается несколько большая относительная интенсивность полосы $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ по отношению к интенсивности полосы $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, чем в стекле HBLAN:$Er^{3+}$. Также в стекле ZBLAN:$Er^{3+}$ по сравнению со стеклом HBLAN:Er^{3+} относительно большую интенсивность имеет более высокоэнергетическая часть для каждой из полос, соответствующая переходам на нижние штарковские подуровни основного состояния $^4I_{15/2}$.

Отношение между интенсивностями люминесценции (I_2 и I_1) с двух уровней, находящихся в тепловом равновесии ($^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$), с энергетическим зазором между ними $\Delta E_{2,1}$ (уровень (2) – более высокоэнергетический) определяется соотношением (13):

$$I_2/I_1 = C \times exp\left(-\Delta E_{2,1}/k_B T\right), \quad (13)$$

где k_B – постоянная Больцмана, C - константа, не зависящая от температуры, поскольку считается, что для случая $4f$ – $4f$ переходов в редкоземельных ионах вероятности излучательных переходов не зависят от температуры [84]. Соответственно, калибровка термодатчика, работающего на основе метода FIR, предполагает определение параметров $\Delta E_{2,1}$ и C в результате аппроксимации этой формулой результатов измерений температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей данных двух полос люминесценции иона Er^{3+}. Интегральная интенсивность полосы люминесценции, обусловленной переходом с определённого возбуждённого энергетического уровня на нижележащий уровень, имеется ввиду интеграл, рассчитана для данной полосы в соответствующем диапазоне длин волн в спектре люминесценции $dI(\lambda)/d\lambda$ по выражению (14):

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[\frac{dI(\lambda)}{d\lambda}\right] d\lambda \quad (14)$$

На рис.74 и рис.75 приведены зависимости от температуры отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции ионов Er^{3+} в матрице ZBLAN и HBLAN соответственно.

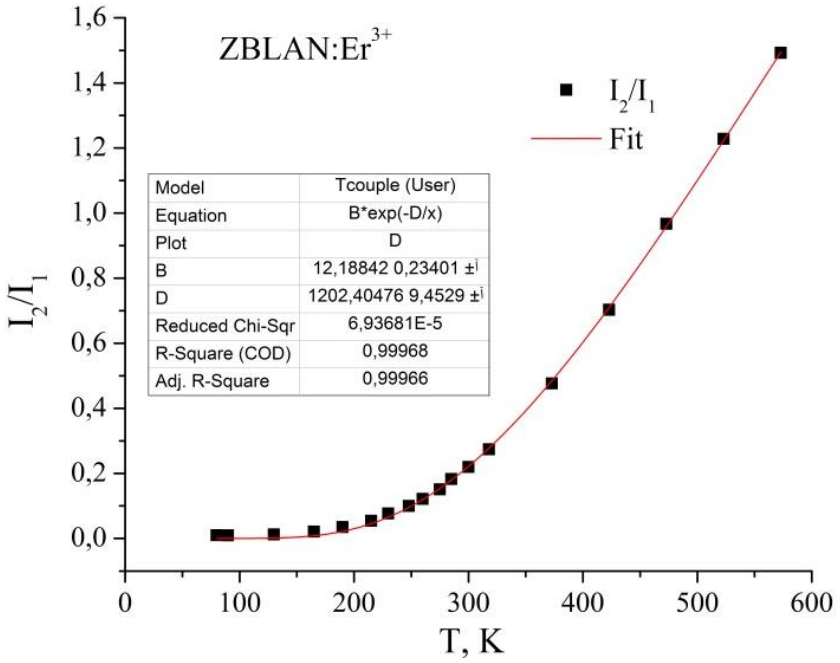


Рис.74. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции, обусловленных переходами ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в стекле ZBLAN:Er^{3+}(1 мол.%). Точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации экспериментальной зависимости выражением (13) с параметрами $\Delta E_{2,1}$ и C, равными 836 $см^{-1}$ и 12.19

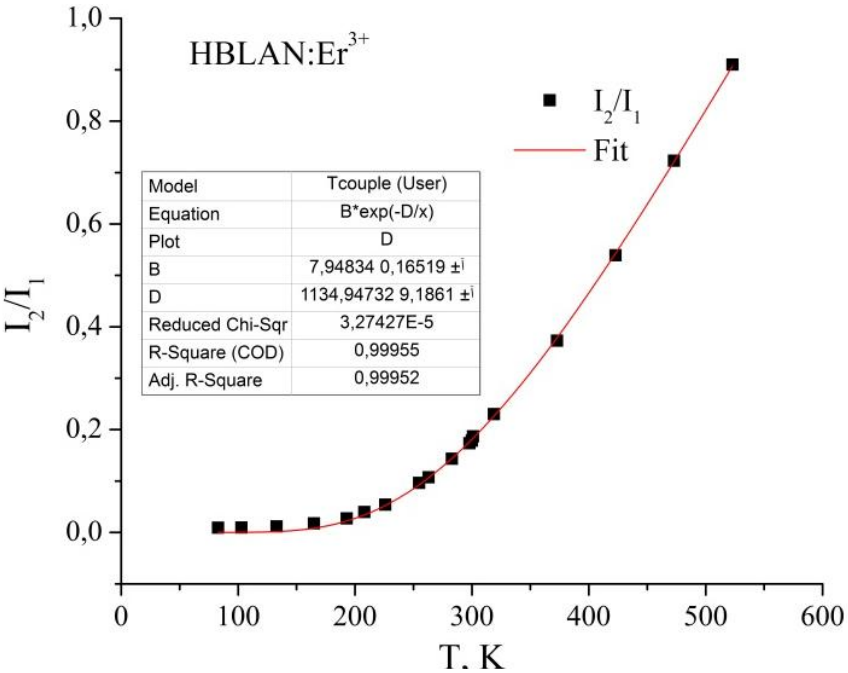


Рис.75. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции, обусловленных переходами ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в стекле HBLAN:Er^{3+}(1 мол.%). Точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимации экспериментальной зависимости выражением (13) с параметрами $\Delta E_{2,1}$ и C, равными 787 $см^{-1}$ и 7.95.

Как видно на рис.74 и рис.75, полученные экспериментальные зависимости достаточно хорошо моделируются выражением (15) со значениями параметров $\Delta E_{2,1}$ и C, равными 835 см$^{-1}$ (0.104 эВ) и 12.19 для ZBLAN:Er^{3+} и 789 см$^{-1}$ (0.098 эВ) и 7.95 для HBLAN:Er^{3+}.

На рис.76 и рис.77 и приведены температурные зависимости отношения интегральных интенсивностей люминесценции для образцов стёкол ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+}, представленные в координатах $1/T$ - Ln(I_2/I_1), полученных в результате логарифмирования выражения (15):

$$\mathrm{Ln}\,(I_2/I_1) = C - \Delta E_{2,1}/k_B \times 1/T \qquad (15)$$

Также на графиках нанесены наклонные прямые линии с соответствующими коэффициентами, полученными при аппроксимации температурных зависимостей в обычных координатах.

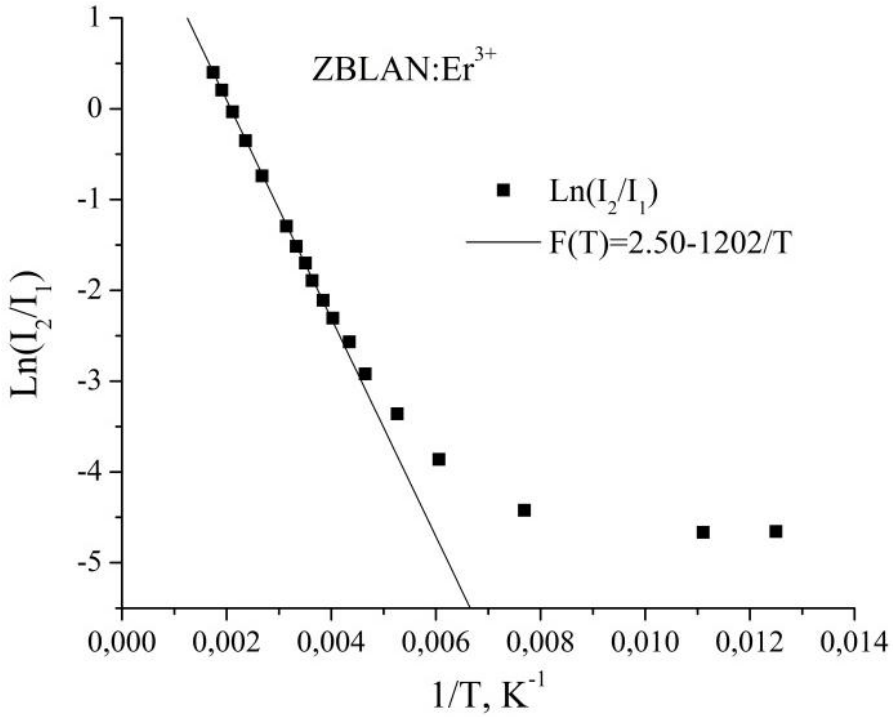


Рис.76. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции, обусловленных переходами $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в стекле ZBLAN:Er^{3+} (1 мол.%), в координатах $1/T$ - Ln(I_2/I_1). Точки – экспериментальные данные, линия – функция $F(T)$ = 2.50 -1202/T.

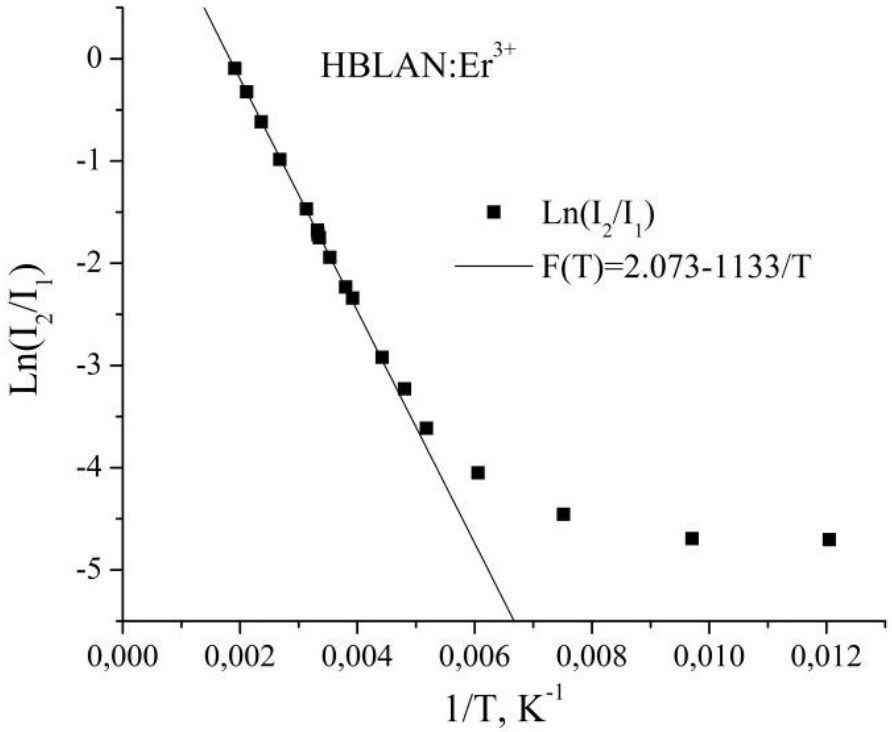


Рис.77. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции, обусловленных переходами ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в стекле HBLAN:Er^{3+} (1 мол.%), в координатах $1/T$ - $\mathrm{Ln}(I_2/I_1)$. Точки – экспериментальные данные, линия – функция $F(T) = 2.073 - 1133/T$

Из рис.76 и 77 видно, что температурные зависимости и полученные значения параметров $\Delta E_{2,1}$ и C хорошо соответствуют Больцмановскому закону (выражение 16) только при достаточно высокой температуре, а именно при $T > 250$ K для ZBLAN:Er^{3+} и $T > 225$ K для HBLAN:Er^{3+}. Это обусловлено тем, что скорости безызлучательных фононных переходов, обеспечивающих Больцмановское температурное равновесие между уровнями 1 и 2, зависят от температуры и при достаточно низкой температуре становятся сравнимыми со скоростью излучательного распада этих уровней. В результате закон Больцмановского типа (выражение 16) более не выполняется. Таким образом, использованные в расчётах приближения применимы для данных типов люминофоров, легированных ионами Er^{3+}.

При оценке применимости какого-либо люминофора для термометрии рассматриваются несколько параметров. Основной количественной

характеристикой любого датчика температуры является его чувствительность (S), которая определяется как наклон (производная) изменения сигнала (т.е. отношения интенсивностей) с температурой T: $S = \Delta(I_2/I_1)/\Delta T$, но часто более практичным параметром является относительная чувствительность ($S_R = S/(I_2/I_1)$), измеряемая в процентах на градус Кельвина (%·K^{-1}). В методе отношения интенсивностей люминесценции с двух уровней, находящихся в тепловом равновесии, используется значение $S_R = \Delta E_{1,2}/k_B \cdot T^2$ [83].

На рис.78 и 79 приведены температурные зависимости чувствительности и относительной чувствительности предполагаемых термодатчиков на основе синтезированных люминофоров ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+}. Значения чувствительности (S) и относительной чувствительности (S_R) в биологически важном диапазоне T ≈ 320 K составили S = 0.0033 K^{-1}, S_R = 1.16 %·K^{-1} для ZBLAN:Er^{3+} и S = 0.0025 K^{-1}, S_R = 1.11 %·K^{-1} для HBLAN:Er^{3+}.

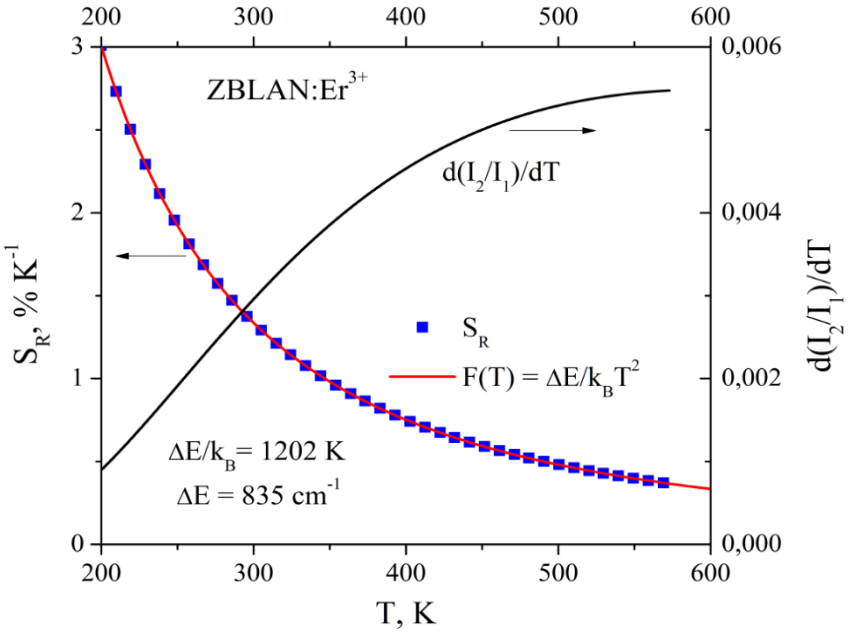


Рис.78. Температурные зависимости чувствительности d(I_2/I_1)/dT (правая ордината) и относительной чувствительности S_R (левая ордината) термодатчика на основе зеленой люминесценции ст`кол ZBLAN:Er^{3+} (1 мол.%).

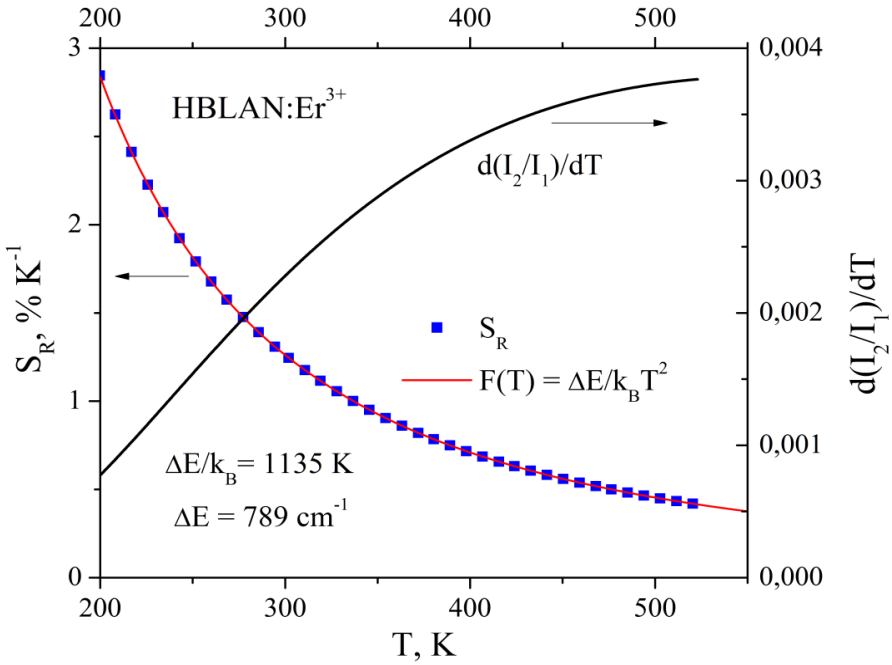


Рис.79. Температурные зависимости чувствительности $d(I_2/I_1)/dT$ (правая ордината) и относительной чувствительности S_R (левая ордината) термодатчика на основе зеленой люминесценции стёкол HBLAN:Er^{3+} (1 мол.%).

Значения температурной чувствительности, полученные для стёкол, легированных ионами Er^{3+}, имеют тот же порядок величины, что и приведённые в большинстве работ, в которых рассматривался метод FIR для переходов из состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ в ионах Er^{3+} [118-126]. Например, относительная температурная чувствительность для кристаллов β-$NaYF_4$:20%Yb^{3+}, 2%Er^{3+} составляет 1,20% K^{-1} при 300 К [127]; для германата $BaY_{1.75}Yb_{0.225}Er_{0.025}Ge_3O_{10}$ значения чувствительности: S = 0.0045 K^{-1} и S_R = 1.3% K^{-1} при 320 К [124]; для фтортеллуритных стекол $85TeO_2 \cdot 10PbF_2 \cdot 4AlF_3 \cdot 1ErF_3$ температурные чувствительность и относительная чувствительность при 320 К составляют 0.0038 K^{-1} и 1.05% K^{-1} соответственно [128]; для халькогенидных стекол $70Ga_2S_3$:$30La_2O_3$, легированных Er^{3+} S = 0.0053 K^{-1} при 320 К [129].

Оптимальным диапазоном температур, в котором достигаются наилучшие характеристики термодатчика (температурный отклик и чувствительность), является: $\Delta E_{1,2}/3.41k_B < T < \Delta E_{1,2}/2k_B$ [83]. С учётом

полученных значений $\Delta E_{1,2}$, минимальная температура, при которой можно наиболее эффективно использовать в качестве термодатчиков данные люминофоры, составляет $T \approx 353$ и 332 К для ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+} соответственно. Максимальная температура возможного использования данных термодатчиков ограничивается термической стабильностью фторидных стекол, что определяется температурой стеклования T_g и находится в диапазоне 530-560 К.

Заключение по разделу 3.4

1. Синтезированы новые люминофоры на основе фторцирконатных и фторгафнатных стёкол, легированных ионами эрбия, для использования в оптической термометрии методом FIR. Измерены температурные зависимости (в диапазоне 80 - 550 К) отношения интенсивности люминесценции ионов Er^{3+}, обусловленной соседними переходами $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 нм) и $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525 нм) при прямом возбуждении ионов Er^{3+} на переходе $^4I_{15/2} - {}^4G_{11/2}$ светодиодом с длиной волны 380 нм.

2. Показано, что экспериментальные температурные зависимости хорошо моделируются стандартным выражением на основе Больцмановского распределения электронов между соседними излучательными уровнями, находящимися в тепловом равновесии, со значениями параметров $\Delta E_{2,1}$ и C, равными 836 $см^{-1}$ и 12.19 для ZBLAN:Er^{3+} и 787 $см^{-1}$ и 7.95 для HBLAN:Er^{3+} при температуре $T > 250$ К для ZBLAN:Er^{3+} и $T > 225$ К для HBLAN:Er^{3+}.

3. Величины чувствительности (S) и относительной чувствительности (S_R) в биологически важном диапазоне Т ≈ 320 К, полученные для потенциальных термодатчиков на основе синтезированных фторидных стекол, составляют $S = 0.0033$ $К^{-1}$, $S_R = 1.16$ %·$К^{-1}$ для ZBLAN:Er^{3+} и $S = 0.0025$ $К^{-1}$, $S_R = 1.11$ %·$К^{-1}$ для HBLAN:Er^{3+}. Оптимальные характеристики таких термодатчиков реализуются при температурах $T > 353$ К и 332 К для ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+} соответственно.

Выводы

1. Разработаны методики высокотемпературного синтеза стёкол на основе тетрафторида циркония и модифицированных ионами гафния, хлора и брома стёкол, легированных ионами марганца, хрома и эрбия. Изучены оптические и люминесцентные свойства синтезированных стекол. На их основе получены люминофоры, перспективные в светодиодной технике в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, а также для люминесцентных термометров.

2. Показано, что термообработка шихты во фторокислительной атмосфере сопровождается расширением диапазона пропускания полученных стёкол за счёт сдвига краев пропускания в коротковолновую и длинноволновую области.

3. Синтезированы новые люминофоры на основе фторидных, фторидхлоридных и фторидбромидных стёкол ZBLAN, легированные ионами марганца, цвет люминесценции которых смещается от зелёного (с максимумом 550 нм) для фторидных, до оранжевого (максимум 595 нм) для фторидбромидных и до красного (максимум 615 нм) для фторидхлоридных. Величина смещения зависит как от концентрации ионов марганца, так и от концентрации хлорида или бромида бария, изменяющего локальное окружение ионов Mn^{2+} по сравнению с полностью фторидным окружением.

4. Исследование температурной зависимости люминесценции фторидхлоридных стёкол, легированных ионами марганца, показало, что в диапазоне температур от 21 °C до 225 °C не происходит температурного тушения основной части спектра люминесценции с пиком 615 нм. Это свидетельствует о том, что полученные люминофоры могут применяться в комбинации с жёлтым люминофором YAG:Ce для светодиодных источников теплого белого света.

5. Синтезированы новые люминофоры на основе легированных ионами хрома фторцирконатных, фторидхлоридных и фторидбромидных цирконатных стёкол, люминесцирующих в области 800-1000 нм.

Установлено, что введение в состав стекла ионов хлора или брома приводит к существенному изменению локального окружения ионов Cr^{3+}, которое сопровождается длинноволновым смещением спектра люминесценции ионов Cr^{3+} в ряду: $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$.

6. Синтезированы люминофоры на основе фторцирконатных и фторгафнатных стёкол, легированных ионами эрбия, для применения в оптической термометрии методом FIR. Рассчитаны величины чувствительности (S) и относительной чувствительности (S_R) в биологически важном диапазоне около T=320 К для потенциальных термодатчиков на основе синтезированных фторидных стёкол для контроля температуры в биомедицине (S = 0.0033 $К^{-1}$, S_R = 1.16 %·$К^{-1}$ для ZBLAN:Er^{3+} и S = 0.0025 $К^{-1}$, S_R = 1.11 %·$К^{-1}$ для HBLAN:Er^{3+}). Показано, что такие термодатчики обладают оптимальной чувствительностью при T > 353 К и 332 К для стёкол ZBLAN:Er^{3+} и HBLAN:Er^{3+} соответственно.

Публикации, в которых изложены основные результаты диссертации

Статьи:

1. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., **Глушкова В.В.**, Махов В.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Туманский Б.Л. Оптическая и ЭПР-спектроскопия ионов марганца во фторцирконатных стеклах // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491-1496. doi: 10.31857/S0044457X21100020

2. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Васильев П.Н., **Глушкова В.В.,** Ефимов Н.Н. Синтез, оптические свойства и ЭПР спектроскопия фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 11. С. 1672-1677. doi: 10.31857/S0044457X2260061X

3. 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

4. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., **Винокурова В.В.,** Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Оптические свойства фторцирконатных стекол, легированных ионами хрома // ЖНХ. 2023. Т. 68. № 8. С. 1119–1125. doi: 10.31857/S0044457X23600603

5. Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh., **Vinokurova V.V.,** Vaimugin L.A., Kirikova N.Y., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Modified fluorozirconate glasses doped with 4f- and 3d-cations // Optical Materials. 2025. V. 158. 116456. doi: 10.1016/j.optmat.2024.116456

6. М.Н. Бреховских, Л.В. Моисеева, Л.А. Ваймугин, **В.В. Винокурова,** Н.Ю. Кирикова, В.А. Кондратюк, В.Н. Махов. Оптическая термометрия на основе метода отношения интенсивностей люминесценции ионов Er^{3+} во фторидных стеклах при прямом возбуждении УФ-светодиодом // Неорганические материалы. 2025. Т. 61. № 7–8. С. 477–487. doi:10.7868/S3034558825040111

Патент Российской Федерации на изобретение:

Бреховских М.Н., Ваймугин Л.А., Моисеева Л.В., Винокурова В.В., Демина Л.И., Никонов К.С. Способ получения безводного тетрафторида церия. Приоритет изобретения: 27.12.2023. Дата государственной регистрации: 08.08.2024. Бюллетень изобретений №22. Патент на изобретение RU 2824509 от 08.08.2024.

Тезисы профильных научных мероприятий:

Тезисы докладов:

1. Красные люминофоры на основе фторхлорцирконатных стекол, легированных ионами марганца / С. Х. Батыгов, М. Н. Бреховских, **В. В. Глушкова,** Л. В. Моисеева // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : Программа и материалы 18-й международной научной конференции-школы. Конференция посвящается памяти академиков РАН Е. М. Дианова и В. В. Осико, Саранск, 15–18 сентября 2020 года. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2020. – С. 156. – EDN ASIXNP

2. Красные люминофоры на основе фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца / М. Н. Бреховских, С. Х. Батыгов, Л. В. Моисеева, **В. В. Глушкова** // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сборник материалов конференции viii международная конференция с элементами научной школы для молодежи, Суздаль, 05–09 октября 2020 года. – ИМЕТ РАН: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 2020. – С. 278-279. – EDN GLCCZC

3. Глушкова В.В., Мастрюков М.В., Бреховских М.Н. Синтез и оптические свойства фторцирконатных стекол, активированных K_2MnF_6 // Сборник тезисов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Том 1. Москва. 2020. С.139

4. **Глушкова В.В.,** Моисеева Л.В., Бреховских М.Н. Красные люминофоры на основе модифицированных фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца // Сборник тезисов XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2021

5. **Глушкова В. В.,** Бреховских М.Н., Никонов К.С., Мастрюков М.В. Фторцирконатные стёкла, легированные марганцем // Сборник тезисов XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2022

6. Винокурова В.В., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. Фторбромцирконатные стёкла, легированные соединениями марганца // XIII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии. 2023. Сборник тезисов XIII Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. С. 87

7. Винокурова В.В., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Оптическое поглощение фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца // Сборник тезисов XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2024

8. Винокурова В.В., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Новые люминофоры для белых светодиодных источников света на основе фторцирконатных стёкол, легированных ионами Eu^{3+} и Er^{3+}// Сборник тезисов XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии химии ИОНХ РАН, Москва, 2025

9. Моисеева Л. В., Батыгов С. Х., Бреховских М. Н., **Глушкова В. В**. Синтез и исследование новых красных люминофоров на основе фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «IV байкальский материаловедческий форум» 1–7 июля 2022 г. Улан-Удэ – оз. Байкал. С. 373-374

10. Бреховских М. Н., Батыгов С. Х., Моисеева Л. В., **Глушкова В. В.,** Никонов К. С. Синтез и исследование оптических свойств фторцирконатного стекла, легированного гексафторманганатом калия // Материалы

всероссийской научной конференции с международным участием «IV байкальский материаловедческий форум» 1–7 июля 2022 г. Улан-Удэ – оз. Байкал. С. 377-378

11. Бреховских М.Н., Ваймугин Л.А., **Винокурова В.В**., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Влияние фторокислителя XeF_2 на оптическое пропускание фторидных стекол // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием "Термодинамика и материаловедение«. 3–7 июля 2023 г. Новосибирск: ИНХ СО РАН. С. 254. DOI: 10.26902/THERM_2023_244

12. Бреховских М.Н., **Винокурова В.В.,** Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Синтез и оптические свойства фторцирконатных стекол, легированных ионами хрома // Тезисы докладов Научно-практической конференции “Фторидные материалы и технологии” 15-19 апреля 2024 г. Москва: ИОНХ РАН. С. 161

13. М.Н. Бреховских, **В.В. Винокурова**, Л.В. Моисеева, С.Х. Батыгов, Н.Ю. Кирикова, В.А. Кондратюк, В.Н. Махов. Синтез и оптические свойства фторцирконатных стекол, легированных ионами хрома // Сборник тезисов Всероссийской конференции по люминесценции “LUMOS-2024” 23-26 апреля 2024 г. Москва: МГУ. С. 260

14. М.Н. Бреховских, С.Х. Батыгов, Л.В. Моисеева, **В.В. Винокурова**, Л.А. Ваймугин. Люминесценция фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами церия // Сборник тезисов Всероссийской конференции по люминесценции “LUMOS-2024” 23-26 апреля 2024 г. Москва: МГУ. С.259

15. М.Н. Бреховских, **В.В.Винокурова**, Л.А. Ваймугин. Синтез и люминесцентные свойства эрбий-содержащих фторидных стекол в системе ZBLAN // Сборник тезисов Всероссийской конференции по люминесценции “LUMOS-2024” 23-26 апреля 2024 г. Москва: МГУ. С.259

16. **В.В. Винокурова,** С.Х. Батыгов, Л.В. Моисеева, М.Н. Бреховских. Люминесценция ионов Eu^{3+} в фторгафнатных стеклах // Сборник тезисов Конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» 8–10 сентября 2025 г, Нижний Новгород С.157-158

Список литературы

1. *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 / Sawston: Woodhead Publishing. 2021. P. 47-109.
2. *Tressaud A.* Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization & Properties of Nanostructured Solids // N.Y.: Jonn Wiley & Sons, Ltd. 2010. P. 331-346. doi 10.1002/9780470660768
3. *Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф.* Волоконные световоды на основе высокочистых фторидных стекол // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 80–127.
4. *Adam J.-L.* Fluoride Glass Research in France: Fundamentals and Applications // J. Fluor. Chem. 2001. V. 107. P. 265–270.
5. *Lucas J., Smektala F., Adam J-L.* Fluorine in Optics // J. Fluor. Chem. 2002. V. 114. P. 113–118. doi 10.1016/S0022-1139(02)00016-7
6. *Ehrt D.* Fluoroaluminate Glasses for Lasers and Amplifiers // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. V. 7. P. 135–141. doi 10.1016/s1359-0286(03)00049-4
7. *Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнатьева Л.Н., Бузник В.М.* Фториндатные стекла // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 8. С. 767-779.
8. *Sorokin N.I.* et al. Ionic conductivity of fluoroaluminoindate glasses //Inorganic materials. 2000. V. 36. No. 8. P. 842-843.
9. *M.Poulain.* Heavy metal fluoride glasses: A tutorial review // APL Photonics. 2024. V. 9. No. 9. 091103.
10. *Ю.М. Сорокин, В.С. Ширяев.* Оптические потери в световодах. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. 2000. 344 с.
11. *Carter S.F., Moore M.W., Szebesta D., Williams J.R., Ranson D., France P.W.* Low Loss Fluoride Fibre by Reduced Pressure Casting // Electron. Lett. 1990. V. 26. 2115-2117. doi 10.1049/el:19901361
12. *Poulain M.* New Trends in Halide Glass Compositions // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V .184. P. 103-108. doi 10.1016/0022-3093(95)80027-1

13. *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. Express. 2013. V. 3. № 5. P. 574-583. doi 10.1364/OME.3.000574,
14. *Гончарук В.К., Михтеев С.Ш., Михтеева Е.Ю., Гуменюк П.В.* Оптические свойства фторидных стекол // Тр. ДВГТУ. 2003. № 135. С. 132-136.
15. *Arat M.A., Djordjevic A., Moser H.A., Schwuchow A., Stepniewski G., Buczynski R., Rao S.D.S., Petersen C.R., Bang O., Wei Y., Wu K., Ebendorff-Heidepriem H.* Space-Based Fabrication of ZBLAN Optical Fibers: A Breakthrough in Microgravity Manufacturing // Space Sci. Technol. 2026. V. 6. P. 0572. doi 10.34133/space.0572
16. *Moser H. A., Botor-Probierz A., Wagner A., Djordjevic A., Croucher B., Bales C., Bang O.* Flawless Space Fibers 1 – Challenges and successes of glass fibre fabrication in space // Acta Astronautica. 2026. V. 246. P. 956-967. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2026.04.058
17. *Poulain M.* Overview of crystallization in fluoride glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 140. P. 1-9. doi 10.1016/S0022-3093(05)80731-8
18. *Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С.* Кристаллизация как причина фазовой неоднородности фторцирконатных стекол // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 30-49.
19. *Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б., Проворова А.М., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Иоахим П.Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И.* Разработка высокочистых фторидных стекол и световодов для приборостроения // Рос. хим. ж. 2001. Т. 45. № 5-6. С. 51-57.
20. *Полищук С.А., Игнатьева Л.Н., Марченко Ю.В., Бузник В.М.* Оксифторидные стекла (обзор) // Физ. и хим. стекла. 2011. Т. 37. № 1. С. 3-27.
21. *Ратникова И.Д., Коренев Ю.М., Федоров. П.П., Соболев Б.П.* Фазовые диаграммы систем BaF_2-RF_4 (R = Zr, Hf) // Журн. неорг. хим. 1997. Т. 42. № 2. С. 302-307.

22. *Закалюкин Р.М., Федоров П.П.* Классификация фторалюминатных стекол. // Неорган. материалы. 2003. Т.39. №6. С.756-760.
23. *Аппен А.А.* Химия стекла // Л.: Химия. 1970. 352 с.
24. *Сорокин Н.И.* Анионпроводящие фторидные и оксифторидные стекла // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 9. С. 801–807.
25. *Dejneka M., Riman R.E., Snitzer E.* Sol-Gel Synthesis of High-Quality Heavy-Metal Fluoride Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. No. 12. P. 3147-3150. doi 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06621.x
26. *Saad M., Poulain M.* Fluoride Glass Synthesis by Sol-Gel Process // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. P. 352-355. doi 10.1016/0022-3093(94)00655-5
27. *Fujiura K., Ohishi Y., Sakaguchi S., Terunuma Y.* Synthesis of High-Purity Zirconium Fluoride for Fluoride Glass Fibers by Chemical Vapor Deposition // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72 P. 1368-1372. doi 10.1111/j.1151-2916.1989.tb07654.x
28. *Folweiler R.C., Guenther D.E.* Chemical Vapor Purification of Fluorides // Proceedings of the Third International Symposium on Halide Glasses. Rennes. France. June 24-28 1985. Universite de Rennes. Rennes. France. 1985. P. 34-38
29. *Folweiler R.C., Guenther D.E.* Purification and Analytical Techniques for Fluoride Glass Starting Materials // Proceedings of the Fourth International Symposium on Halide Glasses. Monterey. USA. Jan. 26-29. 1987. Haghs Research Laboratories. Malibu. USA. 1987.P. 533-543.
30. *Fujiura K., Ohishi Y., Takahashi S.* Organometallic Chemical Vapor Deposition of ZrF_4-Based Fluoride Glasses // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L147-L149. doi 10.1143/JJAP.28.L147
31. *Meyer J., Collins G., Harbison B., Aggarwal I.* // Abstract Book of 1991 MRS Fall Meeting. Boston. Dec. 2-6. 1991. Materials Research Society. Pittsburgh. USA. 1992. P. 366.
32. *Fujiura K., Nishida Y., Sato H., Sugawara S., Kobayashi K., Terunuma Y., Takahashi S.* Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition of ZrF_4-based Fluoride

Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 161. P. 14-17. doi 10.1016/0022-3093(93)90660-P

33. *Bruce A.J., Zydzik G., Chui-Sabourin M.* Heavy Metal Fluoride Glass Films and Planar Waveguide Structures // Mater. Sci. Forum. 1991. V. 67. P. 377-384. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.67-68.377

34. *Jacoboni C., Perrot O., Boulard B.* Vapour-phase Deposition of Rare-earth-Doped PZG Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. P. 184-189. doi 10.1016/0022-3093(95)00004-6

35. *Liu R., Hu L., Wang Z., Zhao W., Zhang L., Jiang Y., Zhang L.* Evolutionary Behavior of Thermal and Optical Properties of Fluoride Fiberglass with Er^{3+} Doping // J. Am. Ceram. Soc. 2024. V. 107. P. 7384-7396. doi 10.1111/jace.19992

36. *Dieudonné B., Boulard B., Alombert-Goget G., Gao Y., Chiasera A., Varas S., Ferrari M.* Pr^{3+}-Yb^{3+}-codoped Lanthanum Fluorozirconate Glasses and Waveguides for Visible Laser Emission // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 2695-2700. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.030

37. *Péron O., Boulard B., Jestin Y., Ferrari M., Duverger-Arfuso C., Kodjikian S., Gao Y.* Erbium Doped Fluoride Glass–Ceramics Waveguides Fabricated by PVD // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 30. P. 3586-3591. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.049

38. Патент РФ № 2102346 C1 A. *И. Болталин, И. В. Власова, М. К. Ильин*. Способ получения фторцирконатных стекол опубл. 20.01.1998.

39. *Полякова И.Г.* Строение стекол в окрестностях эвтектик фазовых диаграмм на примере бариевоборатной системы по данным ДТА // Физ. и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 71-78.

40. *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.

41. *Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Ярошенко Р.М.* Стеклообразование во фторидной системе ZrF_4-BiF_3-BaF_2 //Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. №. 3. С. 359-363.

42. *Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Алексейко Л.Н., Гончарук В.К., Меркулов Е.Б., Ярошенко Р.М.* ЯМР спектроскопия фторсодержащих стекол с щелочными катионами. // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54. №. S1. С. 32-45

43. *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. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.025

44. *Михтеева Е.Ю., Михтеев С.Ш.* Фторидные стекла – перспективные ИК-материалы для оптико-электронных приборов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2017. № 4. С. 15-19.

45. *Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Демина Л.И., Жидкова И.А., Солодовников С.П., Федоров В.А.* Оптические свойства активированных европием стекол на основе фторида гафния // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 785-789.

46. *S´ojka Ł., Starzyk B., Sujecki S., Pajewski Ł., Miluski P., Z˙mojda J., Pisarski W.A., Pisarska J., Kochanowicz M., Dorosz D., Benson T.M., Furniss D., Farries M.C., Seddon A.B.* Mid-infrared Emission from Dy^{3+} Doped Fluoroindate Glass Fiber // Ceramics International. 2023. V. 49. P. 41210–41216. doi 10.1016/j.ceramint.2023.03.075

47. *Popov A.V., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N.* Fluorochlorohafnate Glasses with OH-groups Reduced Concentration Doped by Tm^{3+}, Er^{3+} - Promising Mid-IR Laser Medium // Proc. Int. Conf. Laser Opt. 1. 2022. P. 44. doi 10.1109/ICLO54117.2022.9839719.

48. *Shiryaev V.* Chalcogenide Glasses and Fibers for Middle Infrared Sensing // Generis Publishing. 2026. P. 67-118

49. *Zhu X., Peyghambarian N.* High-power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect // Adv. Optoelectron. 2010. V. 2010. P. 1–23. doi 10.1155.2010.501956.

50. *Mortier M., Goldner P., Féron P., Stephan G.M., Xu H., Cai Z.* New Fluoride Glasses for Laser Applications // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 505–509. doi 10.1016/S0022-3093(03)00461-7

51. *Neili E., Maalej O., Boulard B.* Optical Response of Mn^{2+}/Yb^{3+} Co-doped Fluoride Glasses // Mater. Lett. 2026. V. 424. P. 141497. doi 10.1016/j.matlet.2026.141497

52. Narrow Red Phosphor Technology // Lumileds White Paper WP32. 2016. https://lumileds.com/wp-content/uploads/files/WP32.pdf

53. *Li Y., Qi S., Li P., Wang Z.* Research Progress of Mn Doped Phosphors // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38318-38334. doi 10.1039/c7ra06026b

54. *Zhydachevskii Ya., Kamińska I., Fronc K., Reszka A., Paszkowicz W., Warchol S., Berkowski M., Elbaum D., Suchocki A.* Thermoluminescent Properties of Mn-doped YAP Synthesized by the Solution Combustion Method // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 125-131. doi 10.1016/j.optmat.2014.05.011

55. *Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н.* ЭПР-спектроскопия катионов Mn^{2+} в матрице халькопирита $CuGaSe_2$ // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103-106. doi 10.31857/S0044457X2101013X

56. *Tramšek M., Žemva B.* Synthesis, Properties and Chemistry of Xenon (II) Fluoride // Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 105–116.

57. *Hu T., Lin H., Cheng Y., Huang Q., Xu J., Gao Y., Wang J., Wa Y.* A Highly-distorted Octahedron with a C_{2v} Group Symmetry Inducing an Ultra-intense Zero Phonon Line in Mn^{4+}-activated Oxyfluoride $Na_2WO_2F_4$ // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 10524-10532. doi 10.1039/C7TC03655H

58. *Sijbom H.F., Joos J.J., Martin L. I. D. J., Van den Eeckhout K., Poelman D., Smet P.F.* Luminescent Behavior of the K_2SiF_6:Mn^{4+} Red Phosphor at High Fluxes and at the Microscopic Level // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. P. R3040–R3048. doi 10.1149/2.0051601jss

59. *Verstraete R., Sijbom H.F., Korthout K., Poelman D., Detavernierc C., Smet P.F.* K_2MnF_6 as a Precursor for Saturated Red Fluoride Phosphors: the Struggle for Structural Stability // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 10761–10769. doi 10.1039/C7TC02992F

60. *Sijbom H.F., Verstraete R., Joos J.J., Poelman D., Smet P.F.* $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ as a Red Phosphor for Displays and Warm-white LEDs: a Review of Properties and Perspectives // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 3332–3365. doi 10.1364/OME.7.003332

61. *Adachi S., Abe H., Kasa R. Arai T.* Synthesis and Properties of Hetero-Dialkaline Hexafluorosilicate Red Phosphor $KNaSiF_6:Mn^{4+}$// J. Electrochem. Soc. 2012 V. 159. P. J34–J37. doi 10.1149/2.064202jes

62. *Zhou Q., Zhou Y.Y., Liu Y., Luo L.J., Wang Z.L., Peng J.H., Yan J., Wu M.M.* A New Red Phosphor $BaGeF_6$: Mn^{4+}: Hydrothermal Synthesis, Photo-Luminescence Properties, and its Application in Warm White LED Devices // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 3055–3059. doi 10.1039/C4TC02956A

63. *Tanabe Y., Sugano S.* On the Absorption Spectra of Complex Ions II // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. № 5. P. 776-779. doi 10.1143/JPSJ.9.766

64. *Buñuel M.A., Alcalá R., Cases R.* Optical Study of Mn^{2+} Ions Environtments in Fluorochlorozirconate and Fluorobromozirconate Glasses // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9343–9358. doi 10.1063/1.476854

65. *Da N., Peng M., Krolikowski S., Wondraczek L.* Intense Red Photoluminescence from Mn^{2+}-doped (Na^+; Zn^{2+}) Sulfophosphate Glasses and Glass Ceramics as LED Converters // Opt. express. 2010. V. 18. № 3. P. 2549-2557. doi 10.1364/OE.18.002549

66. *Lei B., Liu Y., Ye Z., Shi C.* Luminescence Properties of $CdSiO_3:Mn^{2+}$ Phosphor // J. Lumin. 2004. V. 109. № 3-4. P. 215-219. doi 10.1016/j.jlumin.2004.02.010

67. *Fang Z., Peng W., Zheng S., Qiu J., Guan B.-O.* Controllable Modulation of Coordination Environments of Mn^{2+} in Glasses and Glass-Ceramics for Tunable Luminescence // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1658-1664. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.025

68. *Song E., Chen Z., Wu M., Ding S., Ye S., Zhou S., Zhang Q.Y.* Room-Temperature Wavelength-Tunable Single-Band Upconversion Luminescence from Yb^{3+}/Mn^{2+} Codoped Fluoride Perovskites ABF_3 // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. P. 798-806. doi 10.1002/adom.201500732

69. *Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С.* Люминесценция марганца во фторфосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. Т. 6. С. 26-39
70. *Zheng H., Shao Z., Ling F., Li L., Xiang G., Wang Y., Zhou X.* Broadband Near-Infrared Phosphor $SrGe_4O_9:Cr^{3+}$ for NIR-pc-LED Applications // Ceram. Int. 2025. V. 51. № 14. P. 18513-18519. doi 10.1016/j.ceramint.2025.02.031
71. *Yuan J., Zhang Y., Xu J. Tian T., Luo K., Huang L.* Novel Cr^{3+}-doped Double-Perovskite Ca_2MNbO_6 (M=Ga, Al) Phosphor: Synthesis, Crystal Structure, Photoluminescence and Thermoluminescence Properties // J. Alloys Compd. 2020. V. 815 P. 152656. doi 10.1016/j.jallcom.2019.152656
72. *Zhao F., Shao Y., Liu Q., Zhong J.* Blue-Light-Excitable Broadband $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Cr^{3+},Ni^{2+}$ Phosphor for the Applications in NIR-II Window // Laser Photon. Rev. 2024. V. 11. № 11. P. 2400447. doi 10.1002/lpor.202400447
73. *Bai Q., Zhao S., Guan L., Wang Z., Li P., Xu Z.* Design and Control of the Luminescence of Cr^{3+}-doped Phosphors in the Near Infrared I Region by Fitting the Crystal Field // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3178−3186. doi 10.1021/acs.cgd.8b00273
74. *Hayashi D., van Dongen A. M., Boerekamp J., Spoor S., Lucassen G., Schleipen J.* A Broadband LED Source in Visible to Short-Wave-Infrared Wavelengths for Spectral Tumor Diagnostics // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 233701. doi 10.1063/1.4985015
75. *Kowalska K., Kuwik M., Polak J., Pisarska J., Pisarski W.A.* EPR and Optical Spectroscopy of Cr^{3+} Ions in Barium Gallo-Germanate Glasses Containing B_2O_3/TiO_2 // J. Lumin. 2022. V. 245. P. 118775. doi10.1016/j.jlumin.2022.118775
76. *Ramadevudu G., Chary M.N., Shareefuddin M.* Physical and Spectroscopic Studies of Cr^{3+} Doped Mixed Alkaline Earth Oxide Borate Glasses // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 186. P. 382-389. doi 10.1016/j.matchemphys.2016.11.009
77. *Maalej O., Taktak O., Boulard B., Kammoun S.* Study with Analytical Equations of Absorption Spectra Containing Interference Dips in Fluoride Glasses Doped with

Cr^{3+} // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. №. 30. P. 7538-7545. doi 10.1021/acs.jpcb.6b03230

78. *Taktak O., Souissi H., Souha K.* Electronic Structure and Fano Antiresonance of Chromium Cr (III) Ions in Alkali Silicate Glasses // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 368-373. doi 10.1016/j.jlumin.2015.01.047

79. *Koepke C., Wisniewski K., Grinberg M.* Excited State Spectroscopy of Chromium Ions in Various Valence States in Glasses // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. № 1-2. P. 19-27. doi 10.1016/S0925-8388(02)00091-9

80. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* Lanthanide-Based Thermometers: at the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. P. 1-30. doi 10.1002/adom.201801239

81. *Курпешев О.К.* Пороговые тепловые дозы локальной гипертермии при термолучевой терапии опухолей // Мед. радиол. и радиац. безопас. 2023. Т. 68. № 1. С. 58-71. doi 10.33266/1024-6177-2023-68-1-58-71

82. *Wade S.A., Collins S.F., Baxter G.W.* Fluorescence Intensity Ratio Technique for Optical Fiber Point Temperature Sensing // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 4743–4756. doi 10.1063/1.1606526

83. *Suta M., Meijerink A.* A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers - Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance // Adv. Theory Simul. 2020. V. 3. P. 1-32. doi 10.1002/adts.202000176

84. *Berthou H., Jörgensen C.K.* Optical-Fiber Temperature Sensor Based on Upconversion-Excited Fluorescence // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 1100-1102. doi 10.1364/OL.15.001100

85. *Herrmann A., Ehrt D.* Green and Red Er^{3+} Photoluminescence Behavior in Various Fluoride glasses // Int. J. Appl. Glass Sci. 2010. V. 1. № 4. P. 341-349. doi 10.1111/j.2041-1294.2010.00031.x

86. *Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А.* Стеклообразование и кристаллизация хлор- и бромсодержащих стекол на

основе фторида гафния // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 1023-1026. doi 10.7868/S0002337X13090042

87. *Абакумов А.М., Розова М.Г., Ардашникова Е.И, Антипов Е.В.* Высокотемпературные сверхпроводники а основе сложных слоистых оксофторидов меди // Успехи химии. 2002. №71. С.442-460.

88. *Sebastian S., Khadar M.A.* Optical Properties of $60B_2O_3$-(40-x)PbO-xMCl_2 and $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xMCl_2 (M = Pb, Cd) glasses // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. № 2. P. 207-212.

89. *Tauc J., Grigorovici R. Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Physica Status Solidi (b). 1966. Vol. 15. № 2. P. 627-637.

90. *Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Шукшин В.Е., Жидкова И.А., Егорышева А.В., Федоров В.А.* Кристаллизация стекол в системах ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF и HfF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF, модифицированных ионами хлора и брома // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 194-201. doi 10.1134/S0002337X19020015

91. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Закалюкин Р.М.* Кристаллизация и спектроскопические свойства легированных эрбием хлорзамещённых фторцирконатных стекол // Неорган. Материалы.2020. Т. 56. №12. С. 1362-1370

92. *Федоров В.А., Бреховских М.Н., Пашинкин А.С., Малкова А.С., Чернов А.П.* Изучение процесса пирогидролиза стеклообразующих фторидных систем методом диаграмм парциальных давлений // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. №1. С. 192-194.

93. *Brechovskich M.N., Popov A.I., Fedorov V.A., Kiselev Yu.M.* The reaction of Fluoroxidizers with Rare Earth Elements, Zirconium and Hafnium Oxides // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1417-1421.

94. *Kristiansson M.K., Chartkunchand K., Eklund G., Hole O.M., Anderson E.K., de Ruette N., Kamińska M., Punnakayathil N., Navarro-Navarrete J.E., Sigurdsson S., Grumer J., Simonsson A., Björkhage M., Rosén S., Reinhed P., Blom M., Källberg*

A., Alexander J.D., Cederquist H., Zettergren H., Schmidt H.T., Hanstorp D. High-precision electron affinity of oxygen // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 5906. doi 10.1038/s41467-022-33438-y

95. *Ronda C.R., Amrein T.* Evidence for Exchange-Induced Luminescence in Zn_2SiO_4:Mn// J. Lumin. 1996. V. 69. № 5-6. P. 245-248. doi 10.1016/S0022-2313(96)00103-2

96. *Vink A.P., De Bruin M.A., Roke S., Peijzel P.S., Meijerink A.* Luminescence of Exchange Coupled Pairs of Transition Metal Ions // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. E313–E320. doi 10.1149/1.1375169

97. *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. № 31. P. 8452–8460. doi 10.1021/acs.jpca.5b04105

98. *Khaidukov N., Pirri A., Brekhovskikh M., Toci G., Vannini M., Patrizi B., Makhov V.* Time- and Temperature-Dependent Luminescence of Manganese Ions in Ceramic Magnesium Aluminum Spinels // Materials. 2021. Vol. 14. № 2. P. 1-13. doi 10.3390/ma14020420

99. *Dale B.W., Buckley J.M., Pope M.T.* Heteropoly-Niobates and -Tantalates Containing Manganese(IV) // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 301-304. doi 10.1039/J19690000301

100. *Abramov P.A., Akhmetova M.M., Romanova T.E. Bogomyakov A.S., Matvey V. Fedin M.V., Sokolov M.N.* Behavior of Mn^{IV} in the Hexaniobate, Telluropentaniobate and Hexatantalate Solutions // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 268-274. doi 10.1016/j.ica.2018.01.012

101. *Erdem E., Drahus M., Eichel R.A. Ozarowski A., Van Tol J., Brunel L.C.* Microstructural Characterization of the Manganese Functional Center Site in $PbTiO_3$ Ferroelectrics—Multi-Frequency Electron Paramagnetic Resonance // Ferroelectrics. 2008. V. 363. № 1. P. 39-49. doi 10.1080/00150190802014396

102. *Ikushima H., Hayakawa S.* Electron Spin Resonance of Mn^{2+} in Lead Titanate // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. № 2. P. 414-419. doi 10.1143/JPSJ.27.414

103. *Hennings D., Pomplun H.* Evaluation of Lattice Site and Valence of Mn and Fe in Polycrystalline $PbTiO_3$ by Electron Spin Resonance and Thermogravimetry // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 12. P. 527-530. doi 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10802.x

104. *Hayashi K., Ando A., Hamaji Y., Sakabe Y.* Study of the Valence State of the Manganese Ions in $PbTiO_3$ Ceramics by Means of ESR // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. № 4S. P. 5237 doi 10.1143/JJAP.37.5237

105. *Klotzsche G., Windsch W., Wojcik K.* Electron Paramagnetic Resonance Investigations on Manganese Doped $PbTiO_3$, Ceramics and Single Crystals // Ferroelectr. Lett. Sect. 1993. V. 15. № 5-6. P. 115-120. doi 10.1080/07315179308204247

106. *Molak A., Wojcik K.* Optic Properties and EPR Spectra of $PbTiO_3$: Mn Crystals // Ferroelectrics. 1992. V. 125. № 1. P. 349354. doi 10.1080/00150199208017092

107. *Senden T., van Dijk-Moes R. J. A., Meijerink A.* Quenching of the Red Mn^{4+} Luminescence in Mn^{4+}-doped Fluoride LED Phosphors // Light Sci. Appl. 2018. V. 7. P. 8. doi 10.1038/s41377-018-0013-1

108. *Zhu H., Isikman S.O., Mudanyali O., Greenbaum A. Ozcan A.* Optical Imaging Techniques for Point-of-Care Diagnostics // Lab Chip. 2013. V. 13. P. 51–67. doi 10.1039/C2LC40864C

109. *Salamati N., Sadeghipoor Z., Süsstrunk S.* Analyzing Near-Infrared Images for Utility Assessment // Proc. SPIE: Human Vision and Electronic Imaging XVI. 2011, V. 7865, P. 62-70. doi 10.1117/12.876494

110. *Shao Q., Ding H., Yao L., Xu J., Liang C., Jiang J.* Photoluminescence Properties of a $ScBO_3$:Cr^{3+} Phosphor and Its Applications for Broadband Near-Infrared LEDs // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 12035−12042. doi 10.1039/C8RA01084F

111. *Huyen N.T., Tu N., Tung D.T., Trung D.Q., Anh D.D., Duc T.T., Huy P.T.* Photoluminescent Properties of Red-Emitting Phosphor $BaMgAl_{10}O_{17}$: Cr^{3+} for Plant Growth LEDs // Opt. Mater. 2020. V. 108. P. 110207. doi 10.1016/j.optmat.2020.110207

112. *Fang M.H., Huang P.Y., Bao Z., Majewska N., Lesniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarek S.M., Yang C.-W., Lu K.-M., Sheu H.-S., Lu R.-S.* Penetrating Biological Tissue Using Light-Emitting Diodes with a Highly Efficient Near-Infrared $ScBO_3$: Cr^{3+} Phosphor // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 5. P. 2166-2171. doi 10.1021/acs.chemmater.0c00101

113. *Adachi S.* Mn^{4+} and Cr^{3+} Ions in Red and Deep Red-Emitting Phosphors: Spectral Analysis and Racah Parameter Determination // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117217. doi 10.1016/j.jlumin.2020.117217

114. *Struve B., Huber G.* The Effect of the Crystal Field Strength on the Optical Spectra of Cr^{3+} in Gallium Garnet Laser Crystals // Appl. Phys. B. 1985. V. 36. P. 195–201. doi 10.1007/BF00704574

115. *Adachi S.* Photoluminescence Properties of Cr^{3+}-Activated Oxide Phosphors // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. № 2. P. 026001. doi 10.1149/2162-8777/abdc01

116. *Jaba N., Mansour H.B., Kanoun A., Brenier A., Champagnon B.* Spectral Broadening and Luminescence Quenching of 1.53 mm Emission in Er^{3+}-Doped Zinc Tellurite Glass // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 270-276. doi 10.1016/j.jlumin.2008.10.006

117. *Kesavulu C.R., Kim H.J., Lee S.W., Kaewkhao J., Wantana N., Kothan S., Kaewjaeng S.* Influence of Er^{3+} Ion Concentration on Optical and Photoluminescence Properties of Er^{3+}-doped Gadolinium-Calcium Silica Borate Glasses // J. Alloys Compd. 2016. V. 683. P. 590-598. doi 10.1016/j.jallcom.2016.04.314

118. *Dos Santos P.V., De Araujo M.T., Gouveia-Neto A.S., Medeiros N.J.A., Sombra A.S.B.* Optical Temperature Sensing Using Upconversion Fluorescence Emission in Er^{3+}/Yb^{3+} Codoped Chalcogenide Glass // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 578–580. doi 10.1063/1.121861

119. *Xu W., Zhang Z.G., Cao W.W.* Excellent Optical Thermometry Based on Short-Wavelength Upconversion Emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} Codoped $CaWO_4$ // Opt. Lett. 2012. V. 37. P. 4865–4867. doi 10.1364/OL.37.004865

120. *Zhou S., Deng K., Wei X., Jiang G., Duan C., Chen Y., Yin M*. Upconversion Luminescence of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} for Temperature Sensing // Opt. Commun. 2013. V. 291. P. 138–142. doi 10.1016/j.optcom.2012.11.005

121. *Jiang S., Zeng P., Liao L., Tian S., Guo H., Chen Y., Duan C., Yin M.* Optical Thermometry Based on Upconverted Luminescence in Transparent Glass Ceramics Containing $NaYF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+} Nanocrystals // J. Alloys Compd. 2014. V. 617. P. 538-541. doi 10.1016/j.jallcom.2014.08.080

122. *Xiang G., Xia Q., Liua X., Wang X*. Optical Thermometry Based on the Thermally Coupled Energy Levels of Er^{3+} in Upconversion Materials // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 17115-17120. doi 10.1039/d0dt03100c

123. *Ćirić A., Gavrilović T., Dramićanin M.D.* Luminescence Intensity Ratio Thermometry with Er^{3+}: Performance Overview // Cryst. 2021. V. 11. № 2. P. 1-19. doi 10.3390/cryst11020189

124. *Липина О.А., Сурат Л.Л., Меленцова А.А., Бакланова Я.В., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.* $BaYb_{2-x}Er_xGe_3O_{10}$ и $BaY_{2-10y}Yb_{9y}Er_yGe_3O_{10}$: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактного определения температуры // ФТТ. 2021. Т. 63, № 7. С. 944-949. doi 10.21883/FTT.2021.07.51046.050 [*Lipina O.A., Surat L.L., Melentsova A.A., Baklanova Ya.V., Chufarov A.Yu., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G*. $BaYb_{2-x}Er_xGe_3O_{10}$ and $BaY_{2-10y}Yb_{9y}Er_yGe_3O_{10}$: luminescent Properties and Prospects for Applications in Remote Temperature Determination // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1036–1041. doi 10.1134/S1063783421070143

125. *Липина О.А., Спиридонова Т.С., Бакланова Я.В., Хайкина Е.Г.* $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$: Yb^{3+}, Er^{3+}: люминесцентные свойства и перспективы использования для бесконтактной термометрии // ЖНХ. 2023. Т. 68. № 5. С. 603-612. doi 10.31857/S0044457X22601973 [*Lipina O.A., Spiridonova T.S., Baklanova Y.V., Khaikina E.G.* $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$: Yb^{3+}, Er^{3+}: Luminescence Properties and Prospects for Non-Contact Thermometry // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 529–537. doi 10.1134/S0036023623600508

126. *Xie J., Cao Q., Su T., Zhong Y., Wang W., Pan Y., Wei X., Li Y.* // Optical Thermometry Based on Up-Conversion Luminescence of Self-Crystallized Glass-Ceramics Containing GdOF: Yb^{3+}, Er^{3+} Nanocrystals. // Appl. Phys. A. 2024. V. 130. P. 1-9. doi 10.1007/s00339-024-08128-9

127. *Zhou S., Deng K., Wei X., Jiang G., Duan C., Chen Y., Yin M.* Upconversion Luminescence of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} for Temperature Sensing // Opt. Commun. 2013. V. 291. P. 138–142. doi 10.1016/j.optcom.2012.11.005

128. *León-Luis S.F., U.R. Rodríguez-Mendoza, E. Lalla, V. Lavín* Temperature sensor based on the Er3+ green upconverted emission in a fluorotellurite glass // Sensors and Actuators B. 2011. V. 158. P. 208–213

129. *Dos Santos P.V., de Araujo M.T., Gouveia-Neto A.S., Medeiros Neto J.A., Sombra A.S.B.* Optical Thermometry Through Infrared Excited Upconversion Fluorescence Emission in Er^{3+}- and Er^{3+}–Yb^{3+}-doped Chalcogenide Glasses // IEEE J. Quantum Electron. 1999. V. 35. P. 395-399.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.х.н. Бреховских М.Н. за чуткое руководство, участие в работе, помощь, и наставления на всех этапах работы, к.х.н. Моисеевой Л.В. (ИОФ РАН) за участие в обсуждении результатов и ценные рекомендации. Автор хотел бы поблагодарить д.ф.-м.н. Махова В.Н. (ФИАН), к.ф.-м.н. Батыгова С.Х. (ИОФ РАН), (ФИАН), к.х.н. Демину Л.И. (ИФХЭ РАН) за помощь в исследованиях оптических и люминесцентных свойств стёкол, к.х.н. Ефимова Н.Н. и к.х.н. Васильева П.Н. за проведение спектроскопических исследований методом ЭПР. Автор выражает благодарность Кондакову Д.Ф. за помощь в проведении дифференциального термического анализа. Автор благодарит сотрудников лаборатории высокочистых веществ за всестороннюю помощь на всех этапах.