

АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Nd^{3+} СВИНЦОВОБОРАТНЫЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ СТЕКЛА И ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2011 г. О. Б. Петрова*, канд. хим. наук; А. В. Попов**, канд. физ.-мат. наук;
В. Е. Шукшин**, канд. физ.-мат. наук; Ю. К. Воронько**, доктор физ.-мат. наук

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

** Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

E-mail: petrova@proriv.ru

Исследованы свойства синтезированных свинцовоборатных оксифторидных стекол $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, легированных ионами Nd^{3+} в концентрации от $0,6 \times 10^{20}$ до $25 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Изучена возможность получения на их основе прозрачных стеклокристаллических материалов путем контролируемой кристаллизации с выделением фторидной кристаллической фазы. Изменения в структуре и оптических свойствах стеклокристаллического материала в сравнении с исходными стеклами контролировались методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и исследованием люминесцентных характеристик ионов Nd^{3+} .

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия ионов неодима.

Коды OCIS: 160.5690, 160.4236, 160.2750

Поступила в редакцию 04.05.2011

Введение

Система свинцовоборатных оксифторидных стекол $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ позволяет получать стекла в широком диапазоне составов [1–4]. Такие стекла обладают высокими плотностью и показателем преломления, ионной проводимостью и диэлектрической постоянной, относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных (РЗ) активаторов [4–7].

В работе исследована возможность получения из этих стекол стеклокристаллических материалов (СКМ) путем контролируемой кристаллизации при температурах выше температуры стеклования T_g . Использование в фотонике СКМ, содержащих кубическую кристаллическую фазу $\beta\text{-PbF}_2$, которая образует твердые растворы с фторидами РЗ элементов, может иметь определенные перспективы.

Методика эксперимента

Для синтеза порошков и стекол использовались реактивы V_2O_5 , PbO , PbF_2 и NdF_3 чистотой 99,99%. Стекла системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ с раз-

личным соотношением компонентов и содержанием Nd^{3+} от $0,6 \times 10^{20}$ до $25 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ синтезировались при 850–900 °С в течение 0,5 ч в закрытом корундовом тигле на воздухе. Небольшие количества алюминия, переходящие в расплав в процессе варки, практически не влияют на спектральные свойства стекол, но при этом эффективно удерживают легколетучие фториды [8–9]. Стекла изготавливались отливкой расплава в стеклоглиноуглеродную или алюминиевую форму. Толщина образцов составляла 7–8 мм. После застывания стекла отжигались при температуре стеклования в течение 2 ч. По такой же методике получали стекла, в которые ионы Nd^{3+} вводились в виде отдельно синтезированного сложного фторида $\text{Pb}_3\text{Nd}_2\text{F}_{12}$, кристаллизующегося в искаженной флюоритовой структуре [10].

Методом твердофазного синтеза получены модельные соединения $\beta\text{-PbF}_2 + 1 \text{ мол}\% \text{NdF}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4 + 1 \text{ мол}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$, которые далее использовались для выявления различий в спектрах люминесценции ионов Nd^{3+} , образующих оптические центры в СКМ. Структура этих соединений определялась методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Элементный анализ выполнялся на сканирующем электронном микроскопе “JSM-5910-LV”. Дифференциально-термический анализ (ДТА) – на дериватографе “Setaram”, позволяющем проводить одновременные температурное и гравиметрическое измерения; скорость изменения температуры составляла 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-3М с излучением $\text{CuK}\alpha$.

Свойства стекол определялись следующими методами: плотность – гидростатическим взвешиванием, микротвердость – методом Виккерса, коэффициент теплового расширения (КТР) – дилатометрическим методом, показатель преломления – методом Лодочникова. Электрофизические свойства стекол исследовались с помощью прибора “Измеритель L, C, R цифровой Е7-12” при частоте 1 МГц при использовании высокотемпературной ячейки с графитовыми электродами и серебряных контактов.

Обзорные спектры пропускания стекол получены на спектрофотометрах UNICO 2800 (UV/VIS) (спектральная область 190–1100 нм) и *Specord 75 IR* (2,5–25 мкм). Спектры КРС определялись при комнатной температуре с помощью спектрометра “*Spex-Ramalog 1403*”, возбуждение – аргоновый лазер ILA-120 непрерывного излучения, средняя мощность излучения – 1 Вт, длина волны $\lambda_{\text{возб}} = 488,0$ нм.

Регистрация спектров и кинетики затухания люминесценции ионов Nd^{3+} при $T = 77$ К проводились в кювете на автоматизированной установке с двойным монохроматором СДЛ-1. Для возбуждения люминесценции Nd^{3+} использовались лазерный диод на основе AlGaAs ($\lambda_{\text{изл}} = 803$ нм) и импульсный лазер на кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ($\lambda_{\text{изл}} = 760\text{--}840$ нм, длительность импульса возбуждения – 10 нс). Спектры люминесценции регистрировались под углом 150° к направлению лазерного возбуждения. Приемник излучения – охлаждаемый ФЭУ-83. Образцы СКМ для исследований готовились механическим измельчением с последующим смешиванием с иммерсионной жидкостью (показатель преломления 1,82) и пипетированием на покровные стекла для получения тонкого слоя частиц СКМ.

Результаты и обсуждения

Область стеклования и свойства стекол системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. На рис. 1 показана об-

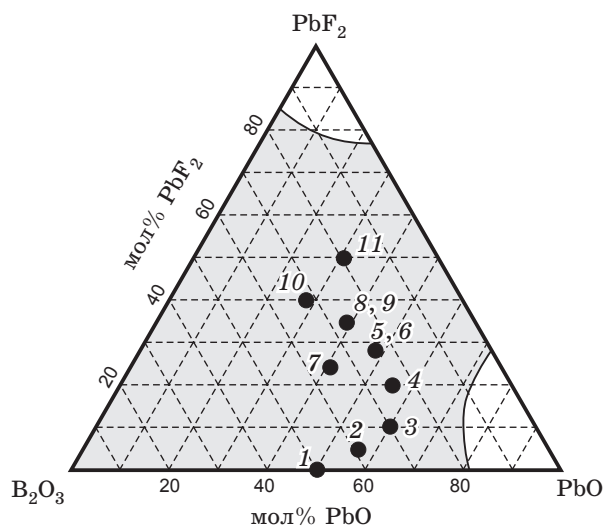


Рис. 1. Область стеклования в системе $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ [1–7], точки – стекла, полученные в данной работе (цифры на схеме соответствуют номерам составов стекол в табл. 1).

ласть стеклования системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ [1–7] и составы синтезированных стекол.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа эти стекла содержат менее 1 мас% Al_2O_3 , общие потери фтора из стекломассы составляют 10% от исходного содержания фтора в шихте. Некоторые свойства стекол после отжига приведены в табл. 1.

Спектры пропускания и люминесценции стекол. На рис. 2 представлены типичные спектры пропускания стекол в области коротковолнового (2а) и длинноволнового (2б) краев пропускания.

Коротковолновый край прозрачности лежит около 400 нм, небольшая полоса поглощения в области 400–450 нм объясняется поглощением ионов Pb^{2+} . Линии поглощения на спектрах (рис. 2) образованы электронными переходами с основного состояния $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} на возбужденные уровни (табл. 2).

Полоса (9) в диапазоне длин волн 2900–3100 нм (рис. 2б) не относится к поглощению ионов Nd^{3+} . По данным работы [11] она связана со структурой стекла и отвечает колебаниям между боратными группировками.

Длинноволновый край пропускания стекол существенно смещается в инфракрасную область с увеличением содержания свинца и фтора: от 2,75 мкм (стекло 33 PbO -67 B_2O_3 [11]) и 3,1 мкм (стекло 50 PbO -50 B_2O_3 -1 NdF_3) до 3,5 мкм (стекло 50 PbF_2 -30 PbO -20 B_2O_3 -1 NdF_3).

Таблица 1. Некоторые свойства стекол

№	Состав	Характеристические температуры, °С, ± 2		КТР, К ⁻¹ ×10 ⁻⁶ , ±0,5×10 ⁻⁶	Плотность, г/см ³ , ±0,05	Показатель преломления на $\lambda = 542$ нм, ±0,05	Микротвердость, кг/мм ² , ±10	Диэлектрическая постоянная при 20 °С, ±1
		T_g	T_x					
1	50 PbO-50 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	382	456	1,8	5,56	1,89	374	11
2	5 PbF ₂ -65 PbO-30 B ₂ O ₃ -5 NdF ₃	302	410	2,0	5,61	1,95	325	15
3	10 PbF ₂ -60 PbO-30 B ₂ O ₃ -5 NdF ₃	305	415	2,3	5,78	1,92	332	17
4	20 PbF ₂ -55 PbO-25 B ₂ O ₃ -15 NdF ₃	305	428	3,3	5,63	2,06	230	22
5	27 PbF ₂ -49 PbO-24 B ₂ O ₃ -0,5 Pb ₃ Nd ₂ F ₁₂	290	372, 430	2,9	5,80	2,03	235	25
6	28 PbF ₂ -48 PbO-24 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	292	370, 431	2,8	5,83	2,05	240	25
7	25 PbF ₂ -40 PbO-35 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	245	380, 438	2,9	5,75	1,95	345	25
8	35 PbF ₂ -37 PbO-28 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	271	410, 502	3,5	5,94	1,80	312	25
9	35 PbF ₂ -37 PbO-28 B ₂ O ₃ -0,33 NdF ₃	270	410, 502	3,5	5,93	1,80	310	25
10	40 PbF ₂ -27 PbO-33 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	280	435, 510	2,6	6,02	1,79	365	26
11	50 PbF ₂ -30 PbO-20 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	257	390, 461	3,1	6,08	1,81	227	27

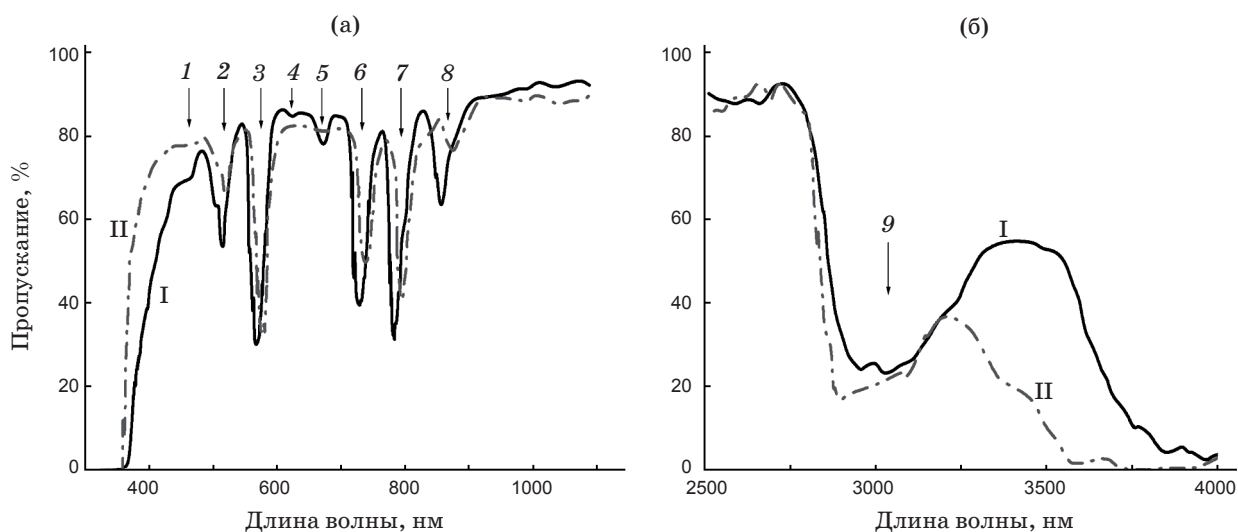


Рис. 2. Спектры пропускания стекол 50 PbF₂-30 PbO-20 B₂O₃-1 NdF₃ (I) и 50 PbO-50 B₂O₃-1 NdF₃ (II) в диапазонах 330–1100 нм (а) и 2500–4000 нм (б). Толщина образцов 1,5 мм. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 – номера полос поглощения.

Контуры линий спектров люминесценции (рис. 3), как и поглощения, ионов Nd³⁺ имеют стандартный для “неодимовых” стекол вид [5, 7]. С добавлением фтора в оксидную матрицу стекла линия “0–0” межштарковского перехода ⁴F_{3/2}–⁴I_{9/2} ионов Nd³⁺ сдвигается в коротковолновую область как в спектрах люминесценции (рис. 3, спектры 1 и 4), так и поглощения (кривая II, рис. 2).

Результаты термообработки исследуемых стекол. Режим термообработок (ТО) выбирался по результатам определения температур кристаллизации, а время обработок подбиралось экспериментально. Для стекол, у которых в дериватограмме наблюдались два пика кристаллизации, ТО проводилась при обеих температурах. Кристаллические фазы, выделяющиеся в стеклах различных составов, приведены в табл. 3.

Таблица 2. Электронные переходы в стекле, активированном Nd^{3+}

№ полосы поглощения (рис. 2а)	Максимум полосы поглощения стекла 50 PbF_2 -30 PbO - 20 B_2O_3 -1 NdF_3	Переход на уровни
1	463	$^4G_{9/2} + ^4G_{11/2} + ^2D_{3/2}$
2	515	$^4G_{7/2} + ^2G_{9/2}$
3	567	$^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$
4	622	$^2H_{11/2}$
5	674	$^4F_{9/2}$
6	728	$^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$
7	786	$^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$
8	860	$^4F_{3/2}$

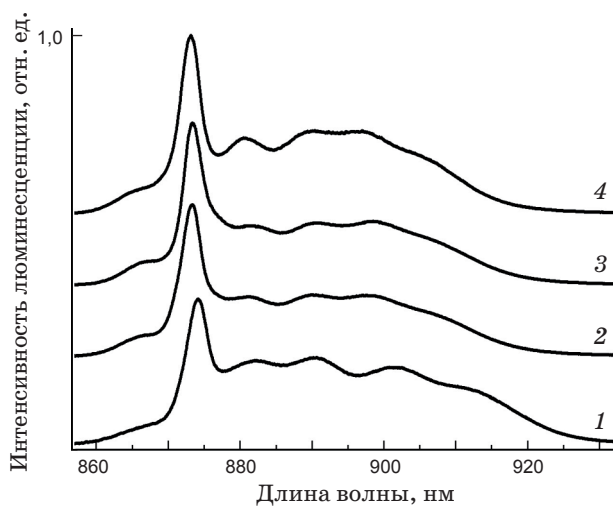


Рис. 3. Спектры люминесценции на переходе $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в стеклах (в скобках указана длина волны межштарковского перехода "0-0"). 1 – 50 PbO -50 B_2O_3 -1 NdF_3 (874,1 нм), 2 – 27 PbF_2 -49 PbO -24 B_2O_3 -0,5 $\text{Pb}_3\text{Nd}_2\text{F}_{12}$ (873,4 нм), 3 – 28 PbF_2 -48 PbO -24 B_2O_3 -1 NdF_3 (873,4 нм), 4 – 50 PbF_2 -30 PbO -20 B_2O_3 -1 NdF_3 (873,0 нм).

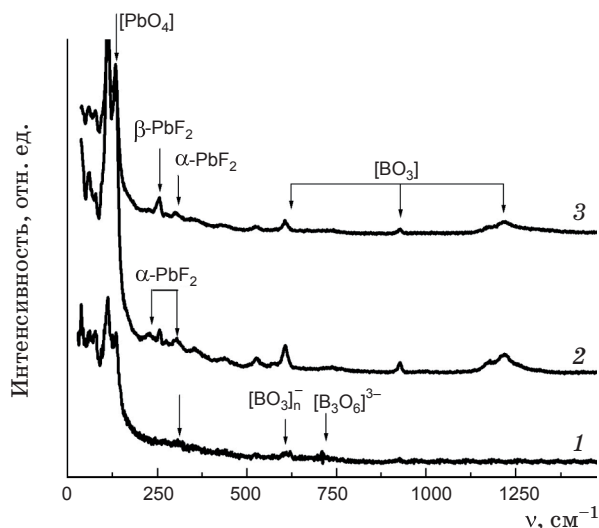


Рис. 4. Спектры КРС стеклокристаллических образцов. 1 – 28 PbF_2 -48 PbO -24 B_2O_3 -1 NdF_3 , ТО 370 °С, 5 ч, 2 – 35 PbF_2 -37 PbO -28 B_2O_3 -1 NdF_3 , ТО 420 °С, 2 ч, 3 – 50 PbF_2 -30 PbO -20 B_2O_3 -1 NdF_3 , ТО 390 °С, 2 ч.

В стеклах с двумя температурными пиками кристаллизации с ростом температуры ТО увеличивается доля оксидных кристаллизующихся фаз, т. е. низкотемпературный пик отвечает за кристаллизацию фторидных, а высокотемпературный – боратных фаз. Размеры кристаллитов как $\alpha\text{-PbF}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$, оцененные по формуле Шерера, составили 30–40 нм.

Спектры КРС частично закристаллизованных стекол (рис. 4) содержат интенсивные узкие линии на частотах 112 и 135 cm^{-1} . Линия 135 cm^{-1} связана с симметричными колебаниями Pb-O в группе PbO_4 с пирамидальной конфигурацией [6, 12]. Линия 256 cm^{-1} связана с колебаниями F_2 в $\beta\text{-PbF}_2$, линии 230 и 300 cm^{-1} – с колебаниями в $\alpha\text{-PbF}_2$, линия 620 cm^{-1} – с колебаниями метаборатных цепочек.

Таблица 3. Кристаллические фазы, выделяющиеся в стеклах при ТО

№ состава	Температура ТО, °С	Кристаллическая фаза
1	450–460	
2, 3	410–420	PbB_2O_4
4	430–440	
5, 6, 7	370–380 430–440	$\alpha\text{-PbF}_2$ $\alpha\text{-PbF}_2$ и PbB_2O_4
8, 9	410–420 500–510	$\alpha\text{-PbF}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$, немного PbB_4O_7 PbB_4O_7 , $\alpha\text{-PbF}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$
10	430–440 510–520	$\alpha\text{-PbF}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$, немного PbB_4O_7 PbB_4O_7 , $\alpha\text{-PbF}_2$ и $\beta\text{-PbF}_2$
11	390–400 460–470	преимущественно $\beta\text{-PbF}_2$, немного $\alpha\text{-PbF}_2$, PbB_4O_7 преимущественно PbB_4O_7 , немного $\alpha\text{-PbF}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$

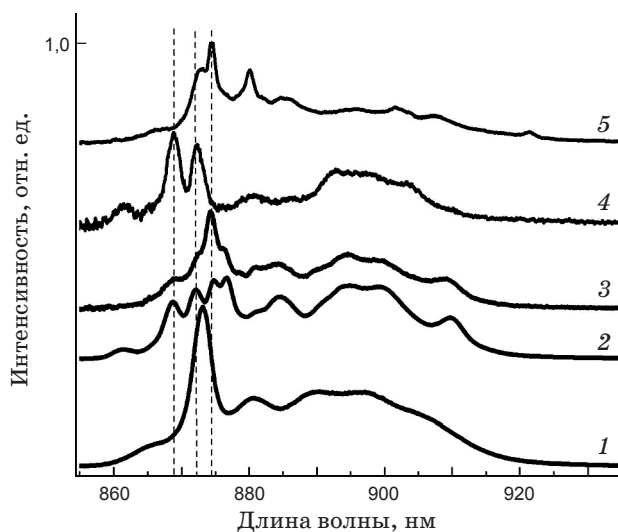


Рис. 5. Спектры люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в стеклах и СКМ (штриховыми линиями обозначены 868,8 нм, 872,3 нм, 874,5 нм. 1 – исходное стекло 50 PbF_2 -30 PbO -20 V_2O_5 -1 NdF_3 , 2 – СКМ из исходного стекла (ТО 390 °С, 2 ч), 3 – СКМ из исходного стекла (ТО 450 °С, 1 ч), 4 – $\beta\text{-PbF}_2:\text{Nd}$ (поликристалл), 5 – $\text{PbV}_2\text{O}_4:\text{Nd}$ (поликристалл).

чечных групп $[\text{VO}_3]_n$ и линия 710 см^{-1} – с колебаниями бороксольного кольца $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ [13] – типичного для свинцово-боратных фаз. Три характерные линии 605 , 927 и 1220 см^{-1} связаны с колебаниями изолированных треугольников $[\text{VO}_3]$.

Эволюция спектров и кинетики затухания люминесценции при термообработке стекол. Спектры люминесценции Nd^{3+} в стеклах, поликристаллах и СКМ существенно различаются. Линия “0–0” межштарковского перехода ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ в Nd^{3+} при $T = 77 \text{ К}$ в частично закристаллизованных стеклах представляет собой, по-видимому, суперпозицию двух типов

центров люминесценции Nd^{3+} . На рис. 5 приведены спектры люминесценции стекол и СКМ, полученных в результате ТО в режимах, указанных в подписи к рис. 5 (спектры 1–3). Для удовлетворительной идентификации на рис. 5 приведены также спектры люминесценции поликристаллических образцов $\beta\text{-PbF}_2:\text{Nd}$ (рис. 5, спектр 4) и $\text{PbV}_2\text{O}_4:\text{Nd}$ (рис. 5, спектр 5).

Сравнение спектров люминесценции Nd^{3+} в стеклах и СКМ со спектрами поликристаллических образцов подтверждает, что при низких температурах ТО преимущественно кристаллизуется фаза $\beta\text{-PbF}_2$. С повышением температуры ТО основной кристаллической фазой становится борат свинца, а ионы Nd^{3+} с большой вероятностью входят как во фторидную, так и в боратную кристаллические фазы.

Эти выводы позволяют надеяться, что подбором состава стекла и условий ТО удастся получить СКМ с одной кристаллической фазой $\beta\text{-PbF}_2$.

Времена жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} , оцененные по кривым затухания люминесценции с этого уровня при $T = 77 \text{ К}$ в стеклах и СКМ, приведены в табл. 4.

Времена жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ в одних и тех же стеклах, но с отличающимися в 3 раза концентрациями Nd^{3+} , различны (например, табл. 3, п. 5–6). Это связано с концентрационным тушением люминесценции Nd^{3+} в результате процесса кросс-релаксации, эффективность которого, например, в стекле 35 PbF_2 -37 PbO -28 V_2O_5 составляет около 20% уже при 1 мол% NdF_3 (табл. 3, п. 5–6).

Время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ возрастает в СКМ по сравнению с исходным стеклом (например, табл. 3, п. 3–4), при этом время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ в стекле несколько больше, чем в поликристаллическом борате свинца, а в СКМ – близко к $\beta\text{-PbF}_2:\text{NdF}_3$. Это также подтверждает

Таблица 4. Время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в стеклах и стеклокристаллических материалах

№ пункта	Состав	Концентрация Nd , $\times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\tau ({}^4F_{3/2})$, мкс
1	$\beta\text{-PbF}_2:\text{NdF}_3$, твердофазный синтез	1,9	115
2	$\text{PbV}_2\text{O}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$, твердофазный синтез	1,9	90
3	28 PbF_2 -48 PbO -24 V_2O_5 -1 NdF_3	1,9	95
4	28 PbF_2 -48 PbO -24 V_2O_5 -1 NdF_3 , ТО 370 °С, 5 ч	1,9	115
5	35 PbF_2 -37 PbO -28 V_2O_5 -1 NdF_3	1,8	105
6	35 PbF_2 -37 PbO -28 V_2O_5 -0,33 NdF_3	0,6	125

ет предположение об эффективном вхождении ионов Nd^{3+} в кристаллическую фазу при термообработке.

Заклучение

Показано, что в стеклах системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ при контролируемой кристаллизации ионы Nd^{3+} эффективно входят в образующие-

ся как фторидные, так и боратные кристаллические фазы. Стекла $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ и СКМ на их основе могут найти применение в фотонике и лазерной технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 02.740.11.0139) и Гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых (№ МК-105.2010.2).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pisarska J., Pisarski W.A.* Synthesis and properties of multicomponent lead fluoroborate glasses containing rare earth ions // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005. V. 7. № 5. P. 2667–2669.
2. *Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А.* Электрические свойства и строение галогенсодержащих свинцовоборатных стекол. II. Система $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ // *Физика и химия стекла*. 2002. Т. 28. № 5. С. 433–439.
3. *Hager I.Z.* Elastic moduli of boron oxyfluoride glasses: experimental determinations and application of Makishima and Mackenzie's theory // *Mater. Sci.* 2002. V. 37. № 7. P. 1309–1313.
4. *Souza Filho A.G., Mendes J., Melo F.E.A., Custodio M.C.C., Lebullenger R., Hernandez A.C.* Optical properties of Sm^{3+} doped lead fluoroborate glasses // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. V. 61. P. 1535–1542.
5. *Courrol L.C., Kassab L.R.P., Cacho V.D.D., Tatumi S.H., Wetter N.U.* Lead fluoroborate glasses doped with Nd^{3+} // *J. Lum.* 2003. V. 102–103. P. 101–105.
6. *Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A.* Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications // *J. All. Comp.* 2008. V. 451. P. 223–225.
7. *Kassab L.R.P., Courrol L.C., Seragioli R., Wetter N.U., Tatumi S.H., Gomes L.* Er^{3+} laser transition in $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 348. P. 94–97.
8. *Киприянов А.А., Карпухина Н.Г.* Оксигалогенидные силикатные стекла // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32. № 1. С. 3–40.
9. *Петрова О.Б., Дмитрук Л.Н., Попов А.В., Шукиин В.Е.* Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная $\text{Pb}_4\text{Lu}_2\text{YbF}_{17}$ // *Опт. и спектр.* 2009. Т. 107. № 3. С. 372–377.
10. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* Дифторид свинца и системы с его участием // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404–434.
11. *Simon V., Ardelean I., Milea I., Peteanu M., Simon S.* Spectroscopic properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Nd}_2\text{O}_3$ glasses // *Modern Physics Letters B*. 1999. V. 13. № 24. P. 879–884.
12. *Pan Z., Henderson D.O., Morgan S.H.* Raman investigation of lead haloborate glasses // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 1767–1774.
13. *Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M.* Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 321. P. 157–168.