

АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Nd³⁺ 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 PbF₂-PbO-B₂O₃, легированных ионами Nd³⁺ в концентрации от 0,6×10²⁰ до 25×10²⁰ 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 Nd³⁺.

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 PbF₂-PbO-B₂O₃ 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 β -PbF₂, которая образует твердые растворы с фторидами РЗ элементов, может иметь определенные перспективы.

Методика эксперимента

Для синтеза порошков и стекол использовались реактивы B₂O₃, PbO, PbF₂ и NdF₃ чистотой 99,99%. Стекла системы PbF₂-PbO-B₂O₃ с раз-

личным соотношением компонентов и содержанием Nd³⁺ от 0,6×10²⁰ до 25×10²⁰ см⁻³ синтезировались при 850–900 °C 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 стеклоуглеродную 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 Nd³⁺ вводились в виде отдельно синтезированного сложного фторида Pb₃Nd₂F₁₂, кристаллизующегося в искаженной флюоритовой структуре [10].

Методом твердофазного синтеза получены модельные соединения β -PbF₂ + 1 мол% NdF₃ и PbB₂O₄ + 1 мол% Nd₂O₃, которые далее использовались для выявления различий в спектрах люминесценции ионов Nd³⁺, 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”. Дифференциальный термический анализ (ДТА) – на дифференциальном термографе “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 CuK_α .

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 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ($\lambda_{\text{изл}} = 760$ –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-

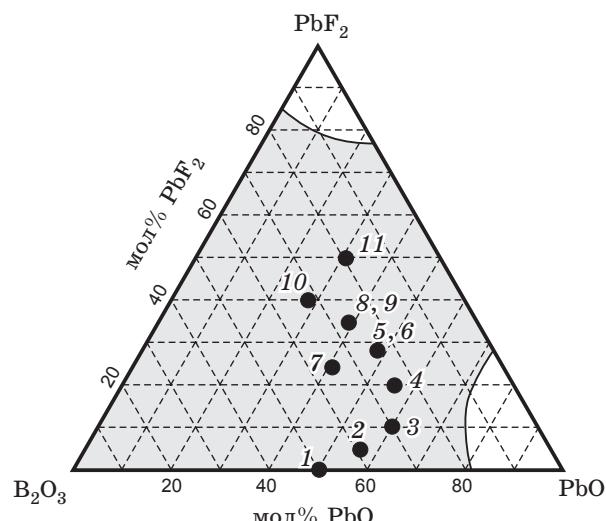


Рис. 1. Область стеклования в системе $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ [1–7], точки – стекла, полученные в данной работе (цифры на схеме соответствуют номерам составов стекол в табл. 1).

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, °C, ± 2		КТР, K ⁻¹ × 10 ⁻⁶ , ± 0,5 × 10 ⁻⁶	Плотность, г/см ³ , ± 0,05	Показатель предломления на $\lambda = 542$ нм, ± 0,05	Микротвердость, кг/мм ² , ± 10	Дизелектрическая постоянная при 20 °C, ± 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

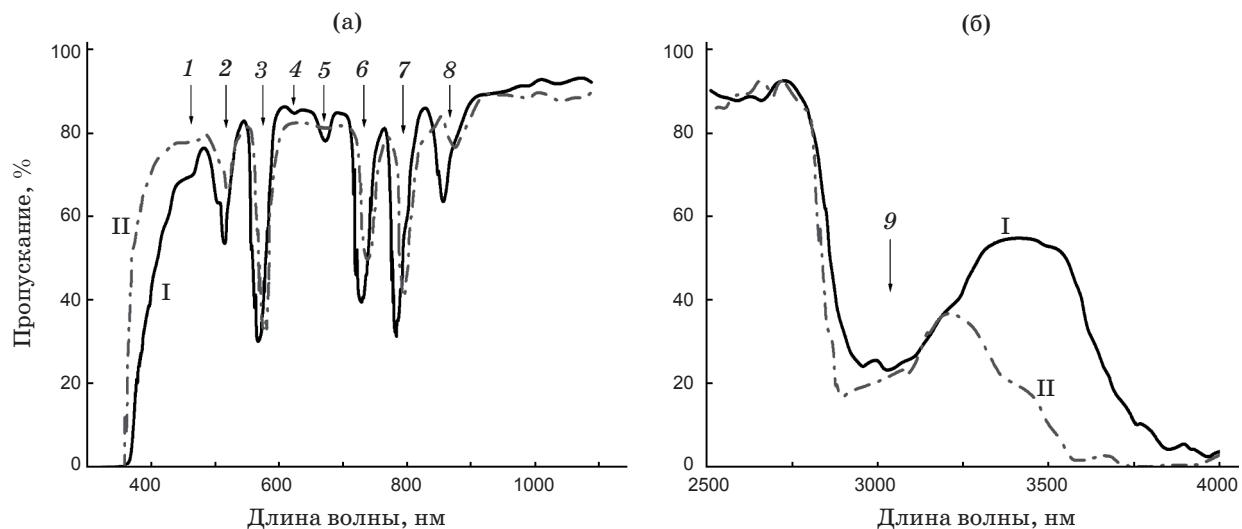


Рис. 2. Спектры пропускания стекол 50 PbF₂-30 PbO-20 B₂O₃-1 NdF₃ (I) и 50 PbO-50 B₂O₃-1 NdF₃ (II) в диапазонах 330–1100 нм (а) и 2500–4000 нм (б). Толщина образцов 1,5 мм. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 – номера полос поглощения.

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 дифрактограмме 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 Nd³⁺

№ полосы поглощения (рис. 2а)	Максимум полосы поглощения стекла 50 PbF ₂ -30 PbO-20 B ₂ O ₃ -1 NdF ₃	Переход на уровне
1	463	⁴ G _{9/2} + ⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2}
2	515	⁴ G _{7/2} + ² G _{9/2}
3	567	² G _{7/2} + ⁴ G _{5/2}
4	622	² H _{11/2}
5	674	⁴ F _{9/2}
6	728	⁴ S _{3/2} + ⁴ F _{7/2}
7	786	² H _{9/2} + ⁴ F _{5/2}
8	860	⁴ F _{3/2}

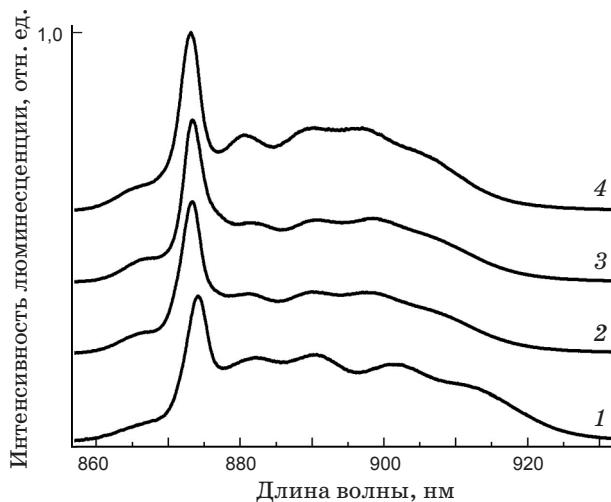


Рис. 3. Спектры люминесценции на переходе ⁴F_{3/2}-⁴I_{9/2} ионов Nd³⁺ в стеклах (в скобках указана длина волны межштарковского перехода “0–0”). 1 – 50 PbO-50 B₂O₃-1 NdF₃ (874,1 нм), 2 – 27 PbF₂-49 PbO-24 B₂O₃-0,5 Pb₃Nd₂F₁₂ (873,4 нм), 3 – 28 PbF₂-48 PbO-24 B₂O₃-1 NdF₃ (873,4 нм), 4 – 50 PbF₂-30 PbO-20 B₂O₃-1 NdF₃ (873,0 нм).

Таблица 3. Кристаллические фазы, выделяющиеся в стеклах при ТО

№ состава	Температура ТО, °C	Кристаллическая фаза
1	450–460	
2, 3	410–420	PbB ₂ O ₄
4	430–440	
5, 6, 7	370–380 430–440	α -PbF ₂ α -PbF ₂ и PbB ₂ O ₄
8, 9	410–420 500–510	α -PbF ₂ и β -PbF ₂ , немного PbB ₄ O ₇ PbB ₄ O ₇ , α -PbF ₂ и β -PbF ₂
10	430–440 510–520	α -PbF ₂ и β -PbF ₂ , немного PbB ₄ O ₇ PbB ₄ O ₇ , α -PbF ₂ и β -PbF ₂
11	390–400 460–470	преимущественно β -PbF ₂ , немного α -PbF ₂ , PbB ₄ O ₇ преимущественно PbB ₄ O ₇ , немного α -PbF ₂ , β -PbF ₂

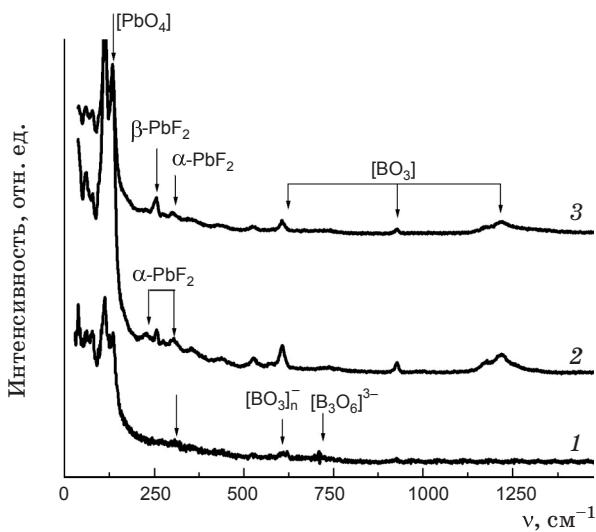


Рис. 4. Спектры КРС стеклокристаллических образцов. 1 – 28 PbF₂-48 PbO-24 B₂O₃-1 NdF₃, ТО 370 °C, 5 ч, 2 – 35 PbF₂-37 PbO-28 B₂O₃-1 NdF₃, ТО 420 °C, 2 ч, 3 – 50 PbF₂-30 PbO-20 B₂O₃-1 NdF₃, ТО 390 °C, 2 ч.

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 α -PbF₂ и β -PbF₂, оцененные по формуле Шерера, составили 30–40 нм.

Спектры КРС частично закристаллизованных стекол (рис. 4) содержат интенсивные узкие линии на частотах 112 и 135 см⁻¹. Линия 135 см⁻¹ связана с симметричными колебаниями Pb-O в группе PbO₄ с пирамидальной конфигурацией [6, 12]. Линия 256 см⁻¹ связана с колебаниями F₂ в β -PbF₂, линии 230 и 300 см⁻¹ – с колебаниями в α -PbF₂, линия 620 см⁻¹ – с колебаниями метаборатных цепей.

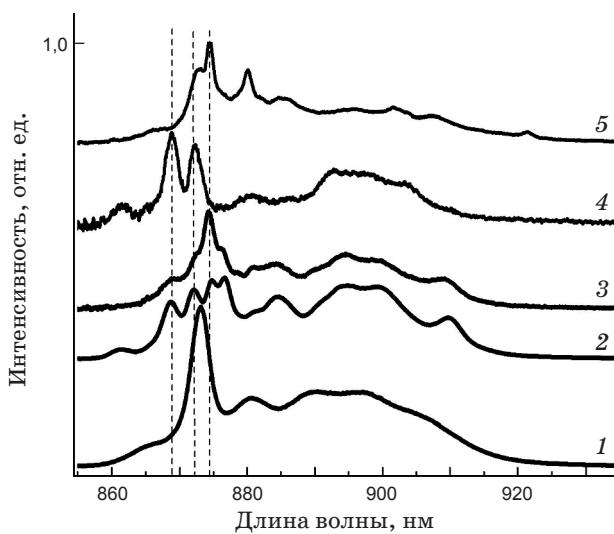


Рис. 5. Спектры люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$ ионов Nd $^{3+}$ в стеклах и СКМ (штриховыми линиями обозначены 868,8 нм, 872,3 нм, 874,5 нм). 1 – исходное стекло 50 PbF $_2$ -30 PbO-20 B $_2$ O $_3$ -1 NdF $_3$, 2 – СКМ из исходного стекла (ТО 390 °С, 2 ч), 3 – СКМ из исходного стекла (ТО 450 °С, 1 ч), 4 – β -PbF $_2$:Nd (поликристалл), 5 – PbB $_2$ O $_4$:Nd (поликристалл).

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

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 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 β -PbF $_2$:Nd (рис. 5, спектр 4) и PbB $_2$ O $_4$: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 β -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 β -PbF $_2$.

Времена жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd $^{3+}$, оцененные по кривым затухания люминесценции с этого уровня при T = 77 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 B $_2$ O $_3$ 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 β -PbF $_2$:NdF $_3$. Это также подтвержда-

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

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

ет предположение об эффективном вхождении ионов Nd³⁺ в кристаллическую фазу при термообработке.

Заключение

Показано, что в стеклах системы PbF₂-PbO-B₂O₃ при контролируемой кристаллизации ионы Nd³⁺ эффективно входят в образующие-

ся как фторидные, так и боратные кристаллические фазы. Стекла PbF₂-PbO-B₂O₃ 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 PbF₂-PbO-B₂O₃ // 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., Custo'dio M.C.C., Lebullenger R., Hernandes A.C. Optical properties of Sm³⁺ 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 Nd³⁺ // 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. Er³⁺ laser transition in PbO-PbF₂-B₂O₃ 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., Шукшин В.Е. Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная Pb₄Lu₂YbF₁₇ // Опт. и спектр. 2009. Т. 107. № 3. С. 372–377.
10. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дильторид 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 B₂O₃-PbO-Nd₂O₃ 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.