

УДК 539.264; 535.372

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИТТРИЕВЫХ СВИНЦОВО-ФТОРИДНЫХ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИК, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМА

А.Ю. Бибик, А.О. Трофимов, Р.К. Нурьев, В.А. Асеев, Е.В. Колобкова, Н.В. Никоноров

Исследованы физико-химические и люминесцентные свойства иттриевых свинцово-фторидных стекол, активированных неодимом, и наностеклокерамик на их основе. Изучено выделение кристаллических фаз после термообработки стекол, рассчитаны размеры кристаллов и определены параметры элементарной ячейки.

**Ключевые слова:** активированная стеклокерамика, рентгенофазовый анализ, кристаллическая фаза, люминесценция.

#### Введение

Одним из перспективных материалов является наностеклокерамика, представляющая собой стекло с распределенными в его объеме нанокристаллами. Особый интерес представляет разработка и исследование стеклокристаллических материалов на основе фторсиликатных стекол, активированных редкоземельными ионами. Такие материалы сочетают в себе лучшие свойства низкофононных фторидных кристаллов, а также имеют высокую механическую прочность и химическую устойчивость [1]. Наностеклокерамики, активированные ионами неодима, представляют большой интерес в качестве лазерных материалов, работающих в ближнем ИК-диапазоне (1,06 и 1,3 мкм) на переходах  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  соответственно. Настоящая работа посвящена исследованию структурных и люминесцентных свойств иттрий-свинцово-оксифторидных наностеклокерамик, активированных ионами неодима.

#### Экспериментальная часть

В работе были исследованы стекла состава  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}18\text{PbF}_2\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}x\text{NdF}_3\text{-}(3-x)\text{YF}_3$ , где  $x=3,0; 2,9; 2,5; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0$ , а также наностеклокерамики на их основе [2]. Синтез проводился в течение 30 мин. при температуре  $T=1050^\circ\text{C}$  в открытых корундовых тиглях в атмосфере воздуха. Далее стекла подвергали термической обработке в течение  $t_{\text{терм.}}=30, 60, 120$  мин. при температуре начала кристаллизации  $T_{\text{н.к.}}=500^\circ\text{C}$  для получения наностеклокерамик. Температура начала кристаллизации определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 1, а, представлена рентгенограмма исходного и термообработанного стекла.

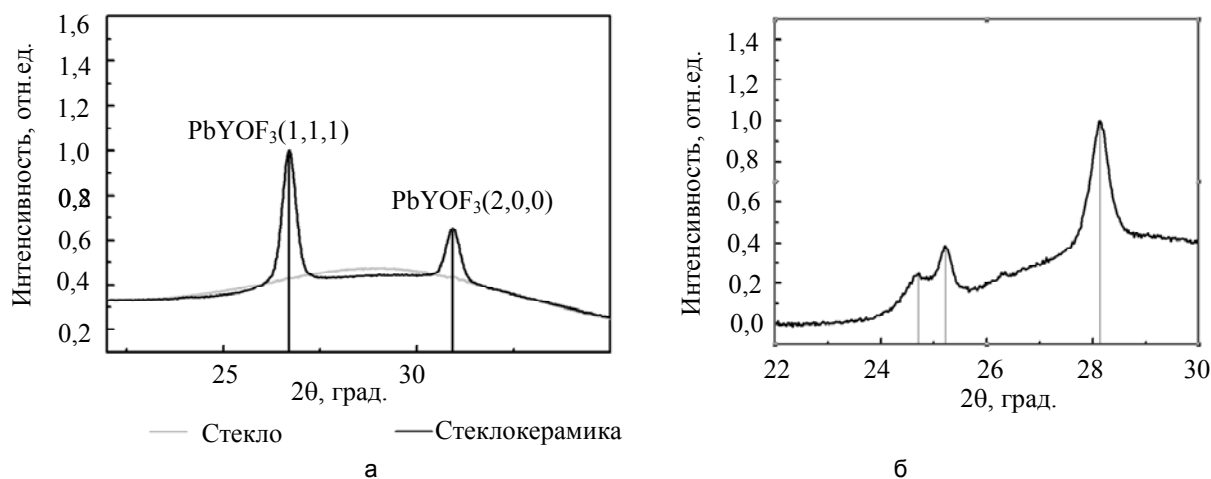


Рис. 1. Дифрактограммы стекла и наностеклокерамики, термообработанной в течение 60 мин, концентрация  $\text{NdF}_3$  – 0 мол.% (а); концентрация  $\text{NdF}_3$  – 3 мол.% (б)

В исходном стекле кристаллические фазы отсутствуют, а в результате вторичной термообработки стекла с 3 мол.%  $\text{YF}_3$  образуется кристаллическая фаза, в кристаллографическом отношении соответствующая иттриевому оксифториду свинца  $\text{PbYOF}_3$  [2]. Выделяющаяся фаза – флюоритоподобная кубическая гранцентрированная элементарная ячейка с размером  $5,74 \text{ \AA}$ .

При концентрации ионов неодима 3 мол.%, т.е. полном замещении ионов иттрия, формируется гексагональная кристаллическая фаза. В кристаллографическом отношении структура выделяющейся фазы соответствует кристаллу  $\text{NdF}_3$  (рис. 1, б). Размер элементарной ячейки равен  $5,84 \text{ \AA}$ .

В ходе исследования был проведен рентгенофазовый анализ стекол и наностеклокерамик на их основе. На основе интенсивности и полуширины дифракционных отражений был сделан вывод, что процесс объемной кристаллизации в неодимовых наностеклокерамиках завершается после двух часов термообработки. Для всех исследованных концентраций фторида неодима объем кристаллической фазы в результате термообработки не зависит от концентрации ионов-активаторов.

При концентрациях фторида неодима от 0,1 до 2,9 мол.% в результате термообработки формируется кубическая гранцентрированная элементарная ячейка  $PbY_{(1-x)}Nd_xOF_3$ . Это связано с тем, что ионы неодима встраиваются в кристалл, замещая иттрий, поскольку иттрий и неодим имеют близкие по значению размеры ионного радиуса. Размер элементарной ячейки зависит от концентрации фторида неодима и колеблется в диапазоне 5,74–5,83 Å.

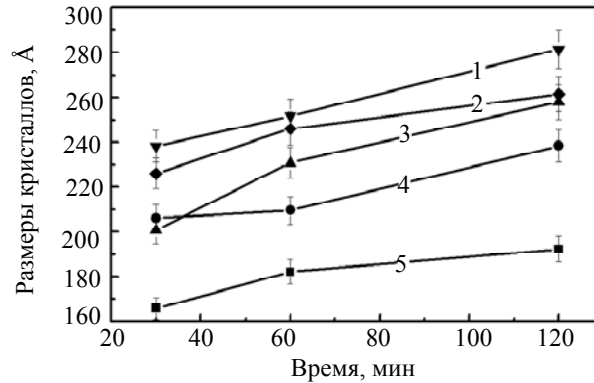


Рис. 2. Зависимость размера кристаллов от времени и концентрации  $NdF_3$  для стеклокерамик, термообработанных в течение 30, 60 и 120 мин.  $NdF_3$  мол. %: 0,2 (кривая 1); 0,5 (кривая 2); 1,0 (кривая 3); 2,5 (кривая 4); 3 (кривая 5)

Размеры кристаллов рассчитывались по методу Шеррера. При увеличении времени термообработки размер кристаллов увеличивается, но, как видно из графика (рис. 2), изменения незначительны. Например, для концентрации 0,2 мол.%  $NdF_3$  размер кристаллов изменяется с 238 Å до 282 Å.

Вхождение иона неодима в кристаллическую фазу влияет на его спектрально-люминесцентные свойства (рис. 3). Так, изменяется форма спектра люминесценции и относительные интенсивности полос для различных времен термообработок. При термообработке также проявляется штарковская структура, обусловленная вхождением неодима в кристаллическую фазу  $PbY_xNd_{(1-x)}OF_3$ .

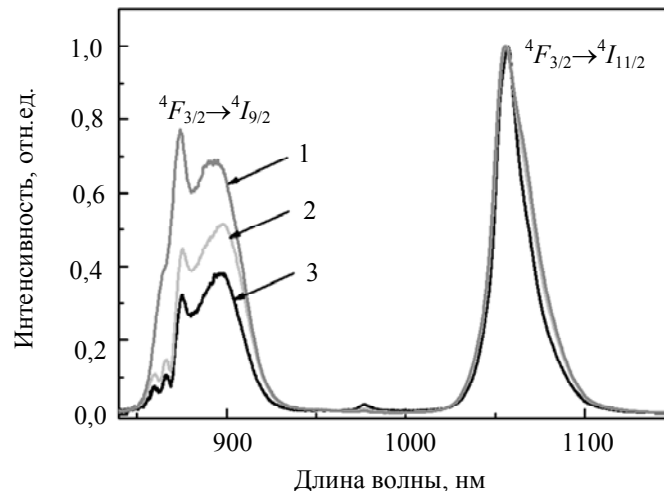


Рис. 3. Спектры люминесценции для образцов с концентрацией  $NdF_3$  1 мол.%;  $\lambda_{накачки} = 808$  нм. Время термообработки: исходное (кривая 1); 30 мин (кривая 2); 120 мин (кривая 3)

### Выводы

В работе были исследованы люминесцентные свойства иттрий-свинцово-оксифторидных наностеклокерамик, активированных ионами неодима. В результате вторичной термообработки выделяются кристаллические фазы, зависящие от концентрации фторида неодима и иттрия. Размеры элементарной ячейки выделяющихся кристаллов составили от 5,74 Å до 5,84 Å в зависимости от содержания фторида неодима в исходном стекле.

Размер кристаллов изменяется в диапазоне 200–300 Å в зависимости от времени термообработки. Показано, что увеличение времени термообработки для наностеклокерамик приводит к изменению формы спектра и относительных интенсивностей люминесценции, что говорит о вхождении редкоземельного иона в кристалл.

#### **Заключение**

Таким образом, прозрачные иттриевые свинцово-фторидные наностеклокерамики, активированные ионами неодима, представляют интерес в качестве лазерных материалов и других перспективных приложений фотоники.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы» (Соглашение № 14.В37.21.0169, Минобрнауки РФ).

#### **Литература**

1. Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенигин А.Н. Оптическая стеклокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 1. – С. 12–19.
2. Асеев В.А., Голубков В.В., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В. Лантаноидные оксифториды свинца в стеклообразной матрице // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 2. – С. 238–246.

- Бибик Анастасия Юрьевна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Anastasiya.bibik@list.ru
- Трофимов Александр Олегович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Exertional777@mail.ru
- Нуриев Рустам Какабаевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, Nuryev@oi.ifmo.ru
- Асеев Владимир Анатольевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru
- Колобкова Елена Вячеславовна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, Kolobok106@rambler.ru
- Никоноров Николай Валентинович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonorov@oi.ifmo.ru