

УДК 544.236.2:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ФТОРИДНЫЕ СТЕКЛА

С.А. Полищук¹, Л.Н. Игнатьева¹, Ю.В. Марченко¹, В.М. Бузник²¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

Статья поступила 19 июня 2015 г.

На примере висмутсодержащих стекол на основе InF_3 и ZrF_4 рассмотрено влияние висмута на стеклообразование, свойства, строение стекол, а также возникновение широкополосной люминесценции в низковолновой области ИК спектра фторцирконатных стекол.

DOI: 10.15372/JSC20160508

Ключевые слова: фториды индия, циркония, висмута, бария, фторидные, фторцирконатные стекла, ИК, КР, ЯМР ^{19}F , фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе фторидов тяжелых металлов привлекли внимание благодаря их уникальным оптическим свойствам и связанным с этим возможностям применения в таких областях, как волоконная оптика, квантовая электроника, лазерные устройства [1]. Анализ развития современной фотоники в различных странах показал, что в ближайшие годы в этой области важную роль будут играть устройства на основе фторидных соединений. Основаниями для такого утверждения является: прозрачность фторидов в широкой спектральной области (от 2 до 6 мкм); легкость введения в состав фторидов значительных количеств активных добавок, в том числе активных редкоземельных ионов; лучшие механические свойства и более высокая влагостойкость по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, таких как хлориды и халькогениды; высокая теплопроводность фторидов [2]. Уникальные электрофизические свойства ряда фторсодержащих стекол являются предпосылкой для их использования в качестве твердых электролитов в химических источниках тока, сенсорных материалов для определения фтора и др. [3, 4]. Повышенная склонность фторидных стекол к кристаллизации устраняется введением в состав стекла стабилизирующих компонентов. Этим путем можно увеличить химическую устойчивость стекла, расширить прозрачность в ИК диапазоне (ИК инфракрасное поглощение), область практического температурного использования и другие свойства.

В последние годы большое внимание привлекают фторидные стекла, содержащие висмут, добавка которого расширяет возможности использования этих материалов [4]. Висмут считается "удивительным металлом" из-за способности менять окислительные состояния, способности образовывать висмутовые кластеры и благодаря легкости включения в химические комбинации электронов, находящихся на p -орбитали [5, 6].

Остановимся на хорошо известных стеклах, а именно стеклах на основе ZrF_4 и InF_3 [7], проиллюстрировав возможность образовывать висмутсодержащие системы и особенности, которые появляются в присутствии в системе фторвисмутовой компоненты.

Т а б л и ц а 1

Состав, температуры (К) стеклования T_g и кристаллизации T_c , показатель преломления n_D , спектроскопические характеристики и оценочные значения энергии активации E_a (кДж/моль) локальных движений в стеклах в системе $\text{InF}_3\text{—BiF}_3\text{—BaF}_2$

№	Состав стекла, мол. %	T_g	T_c	n_D	ν , см^{-1}	δ^* , м.д.	E_a
1	60 $\text{InF}_3\text{—}40\text{BaF}_2$				474	575	52,6
2	50 $\text{InF}_3\text{—}10\text{BiF}_3\text{—}40\text{BaF}_2$	563	627	1,530	468	560	49,5
3	40 $\text{InF}_3\text{—}20\text{BiF}_3\text{—}40\text{BaF}_2$	550	615	1,561	457	545	48,0
4	30 $\text{InF}_3\text{—}30\text{BiF}_3\text{—}40\text{BaF}_2$	558	593	1,590	450	530	46,4
5	35 $\text{InF}_3\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}30\text{BaF}_2$	544	613	1,611	446	525	45,6

* Химические сдвиги ЯМР измерены относительно C_6F_6 и пересчитаны относительно F_2 [$\delta(\text{F}_2) = 0$].

ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фторидные стекла на основе трифторидов индия и висмута. Внимание, проявляемое к стеклам на основе InF_3 , вызвано, с одной стороны, более широкой (по сравнению с наиболее известными фторцирконатными стеклами [7]) областью прозрачности в ИК диапазоне и, с другой — возможностью их использования в качестве ионопроводящих материалов [8]. Устойчивые к кристаллизации стекла были получены в системе $\text{InF}_3\text{—BiF}_3\text{—BaF}_2$ [9]. Область стеклообразования в данной системе ограничена составами (мол.%) (25—60) $\text{InF}_3\text{—}(0\text{—}40)\text{BiF}_3\text{—}(35\text{—}45)\text{BaF}_2$. Некоторые составы и их характеристики приведены в табл. 1 [10].

Из приведенных данных следует, что введение в систему трифторида висмута изменяет термические характеристики стекла: уменьшаются температуры стеклования и начала кристаллизации и увеличивается показатель преломления, так что стекла могут оказаться перспективными для получения сердцевины оптических волокон с высокой апертурой.

Спектроскопические исследования стекол на основе трифторида индия показали, что структуры стекол формируются полиэдрами InF_6 [11], которые объединены фторными мостиками в стеклообразные сетки различной степени связанности в зависимости от природы остальных компонентов стекла. На это указывает наличие в ИК спектрах стекол полос в области $500\text{—}400\text{ см}^{-1}$, аналогичных полосам, присутствующим в ИК спектрах фторидных кристаллических комплексных соединений и характеризующих валентные колебания In—F октаэдрического полиэдра InF_6 [12]. Введение в состав стекла трифторида висмута приводит к изменениям в ИК спектрах, проявляющихся в смещении в низкочастотную область и изменения формы полосы в области $500\text{—}400\text{ см}^{-1}$, за счет появления в структуре стекла фторвисмутовых полиэдров [13, 14], в результате чего происходит перекрытие полос колебаний In—F и Bi—F . В ИК спектре соединения BiF_3 валентным колебаниям Bi—F соответствует интенсивная полоса 450 см^{-1} . Аналогичная тенденция наблюдается и в поведении химических сдвигов (ХС) спектров ЯМР ^{19}F : по мере возрастания в стекле концентрации BiF_3 уменьшается значение δ (см. табл. 1), приближаясь к величине ХС, характерной для ромбической фазы BiF_3 ($\delta(\text{BiF}_3) \approx 510$ м.д.) [10]. Появление во фторидных стеклах фторсодержащих группировок висмута подтверждается данными КР (КР — комбинационное рассеяние света). На КР спектрах были четко выделены полосы, характеризующие валентные колебания фториндатного ($497\text{—}466\text{ см}^{-1}$) и фторвисмутового (312 см^{-1}) полиэдров [15].

Анализ низкочастотной области спектров КР, в которых обычно наблюдается бозонный пик, как известно [16, 17], связанный со структурой аморфного материала, в частности с размером области среднего порядка в стекле, показал интересную особенность: частота бозонного пика не зависит от соотношения $\text{InF}_3/\text{BiF}_3$. При этом не только частота, но и интенсивность

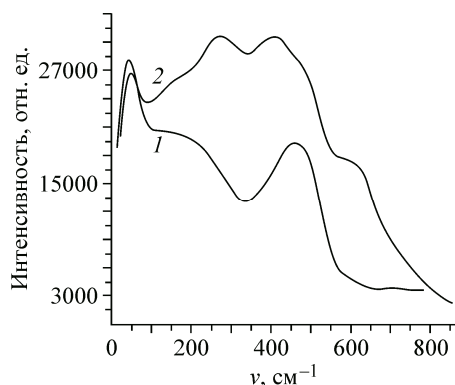


Рис. 1. Спектры НРС стекол: 30InF₃—30BaF₂—25BiF₃—15ZnF₂ (1) и 29InF₃—30BaF₂—25BiF₃—15ZnF₂—1TmF₃ (2)

бозонного пика в спектрах КР стекол в системе InF₃—BiF₃—BaF₂ практически постоянна [18]. Это свидетельствует о том, что полиэдры, формируемые в стекле трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка, т.е. эта область включает фториндатные полиэдры, взаимодействующие с модификаторами, и не связанные напрямую с полиэдрами, формируемыми в стекле трифторидом висмута.

Для увеличения интервала термической устойчивости InBiBa(Pb) стекол и возможности получения объемных образцов в стекла вводили дифторид цинка, который изменил строение этих стекол. Исследования выявили уменьшение интенсивности бозонного пика, что указывает на уменьшение количества немоستيковых связей и ухудшение динамических свойств стекол в системе InF₃—BiF₃—ZnF₂—BaF₂ [19]. Последнее, видимо, связано с тем, что цинк частично замещает позиции модификатора (Ba или Pb), но в отличие от Ba и Pb формирует собственные группировки ZnF_n. Фактором, подтверждающим образование группировок ZnF_n, является выявленное заметное уширение полосы, соответствующей колебаниям ν₃(In—F) в ИК спектрах стекол, содержащих дифторид цинка, связанное с наложением полос, характеризующих колебания Zn—F, располагающихся в области 400 см⁻¹. Таким образом, в отличие от висмута в область среднего порядка стекол обсуждаемой системы помимо фториндатных полиэдров и модификаторов входят полиэдры, формируемые ZnF₂.

При введении в стекло LnF₃ (Ln = Tm, Eu) в спектрах КР стекол системы InF₃—BiF₃—ZnF₂—BaF₂ наблюдались существенные изменения (рис. 1).

Поскольку количество вводимого РЗЭ (до 1 мол.%) не может столь заметно изменить строение сетки стекла (ИК спектры допированных стекол не изменяются), причины наблюдаемых в КР спектрах изменений были связаны в работе [20] с появлением фотолуминесцентного вклада в спектр неупругого рассеяния света (НРС). Об этом свидетельствует заметное уменьшение данного вклада при замене лазера с длиной волны λ₀ = 532 нм на лазер с λ₀ = 550 нм, вследствие чего появляется возможность наблюдать пики КР при 500 см⁻¹. Позиция пика в области 500 см⁻¹ не зависит от длины волны возбуждения, но его ширина и интенсивность зависят от состава стекол, а именно: от количества InF₃ в стеклах, поскольку этот пик, несомненно, относится к колебанию ν₁(In—F) полиэдра InF₆. Интересно, что в работе [20] выявлено: чем больше в стекле BiF₃, тем меньше заметен относительный вклад пика ν₁(In—F) в спектр НРС. Если связать наблюдаемый вклад с люминесценцией присутствующего в стекле европия, можно полагать, что во фториндатных стеклах BiF₃ усиливает интенсивность люминесценции, поскольку при увеличении его количества возрастает интенсивность вклада люминесценции, на фоне которого пик КР становится менее заметным [20, 21].

2. Фторидные стекла на основе тетрафторида циркония и трифторида висмута. Самые разнообразные фторцирконатные системы изучались спектроскопическими и дифракционными методами [22, 23]. Обобщение исследований разных авторов показало, что структуры этих стекол формируются координационными полиэдрами с высоким координационным числом (КЧ) и характеризуются наличием в них мостиковых и немоستيковых атомов фтора. Основными стеклообразующими фрагментами во фторцирконатных стеклах предположены 7- и 8-координированные полиэдры, в то время как при определенных условиях могут также существовать комплексные ионы ZrF₅⁻ и ZrF₆²⁻, но собственную полимерную сетку они не формируют [1, 24].

Введение соединений висмута во фторцирконатные стекла влияет на ряд параметров стекол, в том числе на их строение. В работах [25, 26] показано, что фторцирконатные стекла с трифторидом висмута в системе ZrF₄—PbF₂—BiF₃ характеризуются более низкими температурами стеклования (1 мол.% Bi снижает температуру стеклования на 7 °С, а 10 мол.% — на

Т а б л и ц а 2

Температуры стеклования (T_g), начала (T_x) и максимума (T_c) пика кристаллизации, интервал термической стабильности ($T_x - T_g$) и величина устойчивости к кристаллизации $S = (T_c - T_x)(T_x - T_g)/T_g$

№	Состав шихты, мол. %	T_g , °C	T_x , °C	T_c , °C	$T_x - T_g$	S , К
1	55ZrF ₄ —15BiF ₃ —30LiF	199,5	255	260,3	55,5	0,682
2	45ZrF ₄ —25BiF ₃ —30LiF	183,5	253	265,3	69,5	2,204
3	35ZrF ₄ —35BiF ₃ —30LiF	170,6	222	229,3	51,4	0,966
4	45ZrF ₄ —25BiF ₃ —30NaF	209,2	261,9	267,9	52,7	0,730
5	45ZrF ₄ —25BiF ₃ —30KF	221,8	257	265,2	35,2	0,719
6	45ZrF ₄ —45BiF ₃ —10LiF	197	250,5	253,7	53,5	0,386
7	45ZrF ₄ —45BiF ₃ —10NaF	179,6	273,9	277,8	94,3	0,846
8	45ZrF ₄ —30BiF ₃ —15PbF ₂ —10NaF	212,5	282,2	292,6	69,7	1,493
9	60ZrF ₄ —10BiF ₃ —10PbF ₂ —20NaF	230,2	286,4	293,8	56,2	0,83

17 °C), более высокими коэффициентами преломления, более низкой плотностью стекла, а изучение систем ZrF₄—BiF₃—MF (M = Li, Na, K) показало влияние природы щелочного металла на устойчивость стекол к кристаллизации (табл. 2).

Стабилизационный эффект в ряду фторидов щелочных металлов изменяется следующим образом: LiF > NaF > KF. Наиболее устойчивым к кристаллизации стеклом в системе ZrF₄—BiF₃—BaF₂ оказалось стекло состава 45ZrF₄—35BiF₃—20BaF₂ [27].

При введении в системы даже заметного количества BiF₃ стекла по-прежнему состоят из ZrF_n полиэдров, о чем свидетельствует наличие колебаний Zr—F в области 500—600 см⁻¹ как в ИК, так и в КР спектрах (рис. 2) [27].

Исследования методом ЯМР и колебательной спектроскопии стекол в системах ZrF₄—BiF₃—MF₂ (M = Sr, Ba, Pb), а также системы ZrF₄—BiF₃—LiF показало, что при содержании в стекле менее 10% ZrF₄ (система 5ZrF₄—50BiF₃—45LiF) стекло формируется полиэдрами висмута, аналогичными полиэдрам висмута в кристаллах. Спектр ЯМР ¹⁹F данного стекла состоит из одиночного слабо асимметричного сигнала гауссовой формы с химическим сдвигом (ХС) $\delta = 113$ м.д. (220 К), параметры которого близки параметрам резонансной линии в спектре ЯМР ¹⁹F соединения BiF₃ ($\delta(\text{BiF}_3) = 112$ м.д., $T = 300$ К) с КЧ $\text{Bi}^{3+} = 8$ [28]. Поскольку катионы-модификаторы M^{n+} во фторцирконатных стеклах не образуют своих координационных полиэдров [1, 24], эта линия отнесена к группировкам BiF_m . Данное заключение подтверждается результатами анализа колебательных спектров этого стекла и ряда других стекол (например, ZrF₄—BiF₃—BaF₂(PbF₂)) [27].

В работе [29] отмечается, что в КР спектрах фторцирконатных стекол с заметным содержанием трифторида висмута сильно уменьшается интенсивность полосы $\nu_1(\text{Zr—F})$ и возрастает интенсивность бозонного пика (область 40 см⁻¹). Первое соответствует уменьшению количества немостиковых атомов фтора —Zr—F—Zr—, и это может быть связано с образованием мостиков —Zr—F—Bi—. Анализ результатов исследования висмут фторцирконатных стекол [27—30] позволил заключить, что в зависимости от состава стекло формируется фторцирконатной, висмутфторцирконатной или смешанной сеткой, в которой кроме фторцирконатной сетки присутствуют фторвисмутитовые кластеры, что согласуется с выявленным в работе [29] составом продуктов кристаллизации ряда

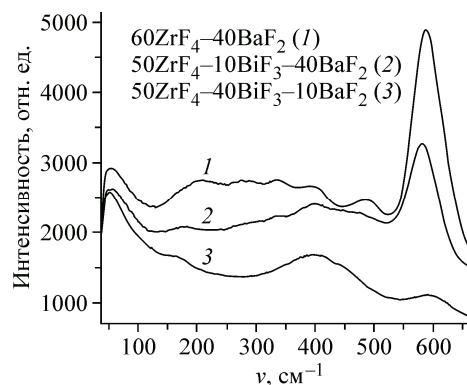


Рис. 2. Спектры КР висмутсодержащих фторцирконатных стекол

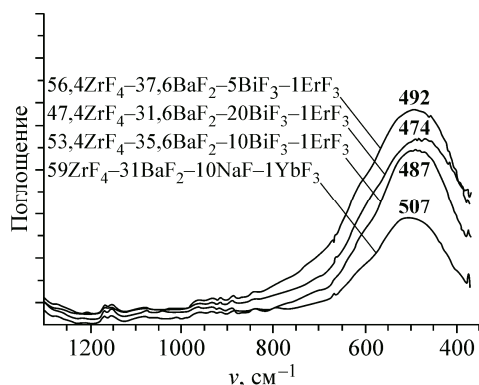


Рис. 3. ИК спектры стекол в системе $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$ ($Ln = Er, Yb$)

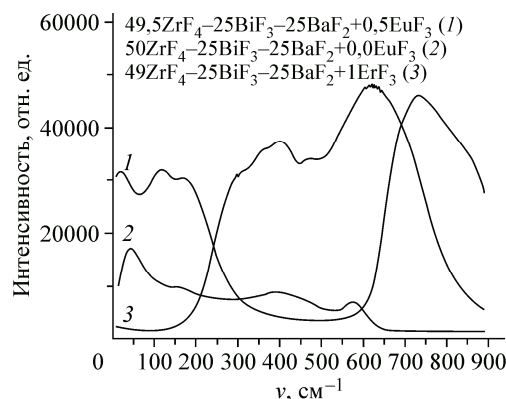


Рис. 4. Спектры неупругого рассеяния света фторцирконатных стекол, содержащих в составе трифториды висмута и РЗЭ

висмутсодержащих фторцирконатных систем. Тогда отмеченное выше увеличение интенсивности бозонного пика объясняется тем, что висмут в таких стеклах входит в область среднего порядка и формируемые фторвисмутовые полиэдры, в силу их высокой координации, увеличивают число немоستيковых атомов фтора в системе.

Большой интерес вызывают фторцирконатные стекла, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ) [31, 32]. В некоторых работах трифториды РЗЭ вводились для улучшения характеристик стекла [33], но в большинстве работ такие стекла рассматривают как материалы-матрицы для получения световодов, оптических деталей и устройств, работающих в ИК диапазоне. Благодаря низкофононным энергиям матриц индуцируется высокая квантовая эмиссия РЗЭ и ряд переходов, которых нет в силикатном стекле, наблюдается во фторидном, в частности фторцирконатном стекле.

Исследование ряда допированных РЗЭ (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) висмутсодержащих стекол проведено в работе [30]. Судя по отсутствию заметных изменений в ИК спектрах стекол системы $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$ (рис. 3), допирование не приводит к существенным изменениям структуры стекол.

Однако кардинально меняется вид спектров КР с введением в состав стекла трифторидов РЗЭ (рис. 4).

В работе [30] так же, как и в работах [20, 21], отмеченные изменения были связаны с вкладом люминесценции РЗЭ в спектры НРС исследуемых фторцирконатных стекол. В пользу этого свидетельствует чувствительность этих спектров к природе РЗЭ и изменение спектров при использовании лазеров с разной длиной волны (532 и 488 нм). В ряде случаев вклад фотолюминесценции в спектр НРС ниже 900 см^{-1} настолько велик, что маскирует КР спектр, тем не менее определенная информация о фотолюминесценции РЗЭ в стеклах системы $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$ была получена. Обнаружено, что Nd^{3+} и Yb^{3+} не дают вклад люминесценции в рассматриваемой частотной области (при использовании лазера с длиной волны 532 нм), в то время как можно наблюдать эмиссию Eu^{3+} , соответствующую переходам 543 и 552 нм. Прослежено влияние содержания BiF_3 в стекле на фотолюминесценцию Er^{3+} , причем характер влияния зависит от содержания ErF_3 в стекле (рис. 5).

Оказалось, что BiF_3 может как увеличивать, так и уменьшать интенсивность фотолюминесценции, причем эффективность влияния зависит от концентрации РЗЭ: при содержании Er^{3+} 0,1 мол.% интенсивность достигает максимума при 10 мол.% BiF_3 , а при содержании 1 мол.% Er^{3+} — при 5 мол.% BiF_3 . При больших значениях содержания трифторида висмута в стекле наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции.

Для выявления наличия вклада собственной фотолюминесценции висмута в спектры НРС фторцирконатных стекол авторами [29] были исследованы стекла с различным содержанием

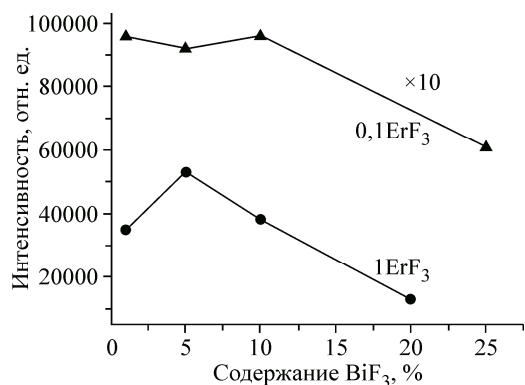


Рис. 5 (слева). Зависимость интенсивности спектров НРС фторцирконатных стекол, допированных Er^{3+} , от содержания в системе BiF_3

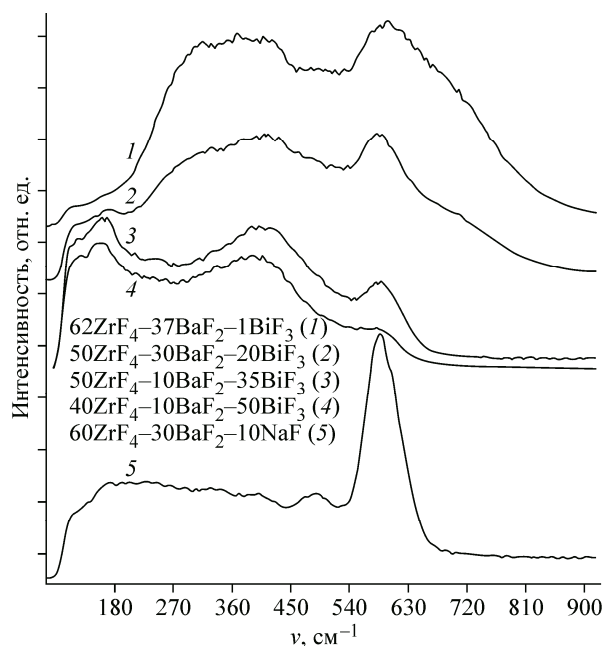


Рис. 6 (справа). Спектры неупругого рассеяния света стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—BaF}_2$

висмута: $40\text{ZrF}_4\text{—}50\text{BiF}_3\text{—}10\text{BaF}_2$, $50\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}15\text{BaF}_2$ и $62\text{ZrF}_4\text{—}1\text{BiF}_3\text{—}37\text{BaF}_2$. Использовали лазеры с длинами волн 532 и 465 нм. В спектрах систем с высоким содержанием BiF_3 изменений не выявлено, что указывает на отсутствие искажения спектров наличием фотолюминесценции в данной области. В данном случае мы имеем дело со спектрами неупругого рассеяния света. Спектры НРС систем, допированных 1 мол.% BiF_3 , различаются при облучении лазерами с разной длиной волны (рис. 6). Авторы [29] связывают данное явление с вкладом в спектр КР фотолюминесценции висмута. Рассчитанный эмиссионный переход составляет 540 нм. Дополнительным подтверждением сделанного предположения является отсутствие чувствительности к длине волны лазера формы спектра стекла $60\text{ZrF}_4\text{—}30\text{BaF}_2\text{—}10\text{NaF}$, в котором BiF_3 нет (см. рис. 6). Выявленный переход не соответствует широко обсуждаемой люминесценции висмутовых кластеров в стеклах, люминесцирующих в широкой полосе 950—1600 нм [34, 35]. Более того, только по имеющимся данным нельзя с уверенностью сказать какова природа выявленной люминесценции и почему она проявляется только в допированном висмутом стекле. Возможно, как предположено в работе [28], висмут при малом содержании в стекле играет роль модификатора. В этом случае не исключено присутствие в стекле восстановленной формы висмута.

Природа фотолюминесценции висмута в стеклах до сих пор находится в стадии обсуждения. Интерес к висмуту в области фотоники возник в связи с наличием у этого удивительного материала широкого ряда оптических активных центров со спектральной областью УФ, видимой до низковолновой ИК [5]. Традиционные оптические материалы и устройства приближаются к пределу физических возможностей, поэтому привлекают внимание материалы, активированные тяжелыми *p*-элементами, в число которых входит висмут. Особое значение имеют Bi -допированные стекла как среда активных оптических волокон, являющихся основой волоконных лазеров [36].

Вплоть до 2005 г. все волоконные лазеры, нашедшие применение в оптических коммуникациях, медицине, обработке материалов и ряде других областей, были основаны на волокнах, допированных РЗЭ. Область 1150—1500 нм не закрывается РЗЭ лазерами. Эту проблему решают допированные висмутом стекла, обладающие люминесценцией в широкой области 1100—1600 нм, при этом полосы люминесценции имеют ширину 200—300 нм. В табл. 3 представлены люминесцентные свойства некоторых Bi -допированных стекол [5, 36, 37]. В 2005 г. из алюмосиликатного стекла с использованием метода химического осаждения из газовой фазы были получены Bi -допированные волокна и впервые продемонстрирован висмутовый волокон-

Люминесцентные свойства Вi-дотированных стекол

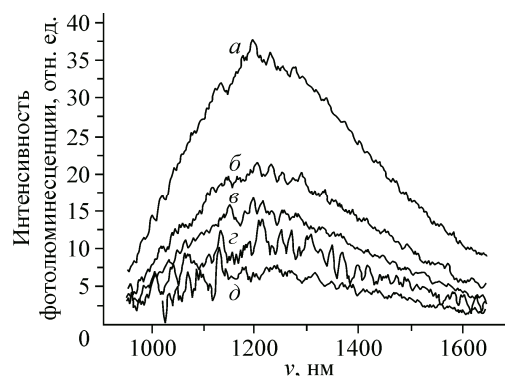
№	Состав, мол. %	λ_p , нм	λ_e , нм	FWHM, нм	τ , мкс
1	95,7SiO ₂ —2,2Al ₂ O ₃ —0,3Bi ₂ O ₃	500	750	140	3,62
			1140	220	630
			700	160	—
			800	300	—
2	96GeO ₂ —3(Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , B ₂ O ₃)—1Bi ₂ O ₃	800	1300	320	255
			808	400	>200
3	96GeO ₂ —3Ta ₂ O ₅ —1Bi ₂ O ₃	808	1310	400	>200
4	75GeO ₂ —20(MgO, CaO)—5Al ₂ O ₃ —1Bi ₂ O ₃	980 (808)	1150 (1290)	315 (330)	264
5	75GeO ₂ —20SrO—5Al ₂ O ₃ —1Bi ₂ O ₃	980 (808)	1150 (1290)	510 (225)	1725
6	82P ₂ O ₅ —17Al ₂ O ₃ —1Bi ₂ O ₃	405	1210	235	—
			514	207	—
			808	300	500
7	70Ga ₂ S ₃ —23Za ₂ S ₃ —6Za ₂ O ₃ —1Bi ₂ O ₃	480—1300	1500	850	175
			980	—	—
8	60ZnCl ₂ —38AlCl ₃ —2BiCl	532	580	—	—
			1080	—	—
			1300	—	—
9	57ZrF ₄ —25BaF ₂ —18BiF ₃	532	1200	—	145
			400—700	—	—
10	45ZrF ₄ —10NaF—45BiF ₃	532	1200	—	—

Пр и м е ч а н и е. λ_p — длина волны возбуждения, λ_e — длина волны излучения, FWHM — полная ширина на половине максимума люминесценции, τ — время жизни люминесценции.

ный лазер [38]. Как видно из табл. 3, широкополосное люминесцентное излучение в ближней ИК области спектра, индуцируемое Вi-активными центрами, было обнаружено в целом ряде стекольных систем, в том числе и во фторидном стекле. Имеются несколько предположений о существовании различных люминесцентных центров [39, 40], известны соединения субвалентного висмута, обнаружена у некоторых из них (Вi⁺, Вi₅³⁺, Вi₈²⁺) способность к фотолюминесценции в ИК диапазоне [41—44]. Поскольку предполагается, что низковолновая ИК люминесценция зависит от состава стекла, его структуры и способа приготовления, можно считать, что при определенных условиях самые различные центры могут образоваться в стекле [36].

Впервые широкополосную люминесценцию во фторцирконатных стеклах в ближней ИК области спектра обнаружил А.В. Романов [34]. Ранее было показано, что этот вид излучения возникает от субвалентных частиц висмута (СВЧ), в которых формальное окислительное состояние ниже обычного 3+. Предполагается, что СВЧ стабилизируется за счет того, что фториды (ZrF₃, AlF₃, InF₃), в данном случае ZrF₄, являются кислотами Льюиса. В изученных системах достаточно только частичного восстановления Вi до СВЧ, чтобы превратить такие стекла в эффективные материалы с перспективой применения в области телекоммуникационной и лазерной техники. В работе [34] стекла состава 45ZrF₄—45BiF₃—10NaF были приготовлены плавлением исходных компонентов 750 °С, 15 мин., в закрытых стеклоуглеродных тиглях с добавлением NH₄HF₂ (10 % по весу). Бифторид аммония не только обеспечивает фторирующую атмосферу в закрытом тигле и снижает пиролиз ZrF₄ и BiF₃ парами воды из атмосферы, но также частично восстанавливает висмут в расплаве до субвалентного состояния. Для приготовления стекол системы ZrF₄—BiF₃—BaF₂ был использован метод двухстадийного плавления. За счет частичного восстановления висмута стекло имеет желтовато-зеленую окраску.

Рис. 7. Спектры низковолновой ИК люминесценции для частично восстановленных фторидных стекол системы $57\text{ZrF}_4\text{—}18\text{BiF}_3\text{—}25\text{BaF}_2$ при возбуждающей длине волны лазера (нм): $\lambda_0 = 430$ (а), 400 (б), 535 (в), 655 (г), 700 (д)



Спектры низковолновой ИК люминесценции для различных фторидных стекол, снятые на возбуждающей волне 532 нм при температурах 300 и 77 К, подобны и имеют максимум при 1200 нм (рис. 7).

Такой же максимум при 1200 нм зарегистрирован на спектрах, полученных от частично восстановленных фторидных стекол системы $57\text{ZrF}_4\text{—}18\text{BiF}_3\text{—}25\text{BaF}_2$ при различных возбуждающих длинах волн (400, 430, 535, 655, 700 нм). Предполагается, что в этом случае преобладает одна субвалентная частица висмута, в отличие, например, от стекол на основе SiO_2 , допированных Bi, чьи излучательные спектры варьируют в зависимости от возбуждающей длины волны, и предполагается несколько вариантов излучательных центров [35, 39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор имеющихся литературных данных показал, что использование трифторида висмута во фторидных и фторцирконатных стеклах улучшает их свойства: уменьшает температуру стеклования, увеличивает стабильность к кристаллизации, смещает край пропускания в длинноволновую область спектра. Несмотря на отсутствие радикальных изменений в структуре стекла, трифторид висмута может модифицировать стеклообразную сетку, в зависимости от природы стеклообразователя входить или не входить в область среднего порядка, в зависимости от количественного содержания в стекле выполнять роль стеклообразователя или модификатора. Впервые обнаруженная в висмутсодержащих фторцирконатных стеклах люминесценция в низковолновой области ИК спектра предполагает возможность их использования в качестве новых фотонных материалов наряду с рядом других стекловых систем, обладающих подобной люминесценцией. Большое количество систем, активированных висмутом, находится еще в стадии исследования и можно надеяться, что интересные явления, равно как и их природа, будут поняты, и новые перспективные материалы получены в ближайшем будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы 0265-2014-0001, гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 15-03-01626 и гранта ДВ № 15-I-3-016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishwar D., Arrawal Yrant Lu.* Fluoride glass fiber optics. – San Diego: Acad. Press, 1991.
2. *Кузнецов С.В., Осиво В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 12. – С. 1193.
3. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010.
4. *Кавун В.Я., Сергиенко В.И.* Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы. – Владивосток: Дальнаука, 2004.
5. *Hong-Tao Sun, Jiajia Zhou, Jianrong Dio* // Progress in Material Science. – 2014. – **64**. – Р. 1.
6. *Габуда С.П., Козлова С.К., Эренбург С.Б. и др.* // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – **76**, № 1. – С. 57.
7. *Lucas J.* // J. Fluorine Chem. – 1995. – **72**. – Р. 177.
8. *Сорокин Н.И.* // Успехи химии. – 2001. – **70**. – С. 901.
9. *Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. и др.* // Физ. и хим. стекла. – 2000. – **26**. – С. 414.
10. *Кавун В.Я., Гончарук В.К., Слободюк А.Б., Алексейко Л.Н.* Твердые растворы и стекла на основе фторидов свинца(II) и висмута(III). – Владивосток: Из-во ДВФУ, 2013.
11. *Игнатьева Л.Н., Закамокина Р.М., Федоров П.П., Бузник В.М.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 4. – С. 677.
12. *Молекулярные константы неорганических соединений* / Ред. К.С. Краснов. – Л.: Химия, 1979.
13. *Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Plotnichenko V.G. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – **353**. – Р. 1238.

14. *Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Merculov E.B. et al.* // Abstract of XII Internat. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids. – Iguacu Falls, Brazil, 2009. – P. 106.
15. *Ignatieva L., Surovtsev N., Savchenko N., Marchenko Yu., Bouzник V.* // Proc. 16th European Symposium on Fluorine chemistry. – Ljubjana, 2010. – P. 202.
16. *Martin A., Brening W.* // Phys. Stat. Solidi B. – 1974. – **64**, № 1. – P. 163.
17. *Malinovsky V., Novikov V., Sokolov A.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – **900**, N 1-3. – P. 485.
18. *Игнатъева Л.Н., Стремоусова Е.А., Плотниченко В.Г. и др.* // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2002. – № 90. – С. 988.
19. *Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Игнатъева Л.Н., Гончарук В.К.* // Физ. и хим. стекла. – 2000. – **26**, № 2. – С. 287.
20. *Игнатъева Л.Н., Суровцев Н.В., Меркулов Е.Б., Савченко Н.Н., Адищев С.В., Марченко Ю.В., Бузник В.М.* // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 2. – P. 179.
21. *Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В., Савченко Н.Н. и др.* // Труды III Международного Сибирского семинара "INTERSIBFLUORINE-2008". – Владивосток: РеЯ, 2008. – С. 175.
22. *Kawamoto Y.* // Mater. Science Forum. – 1985. – **6**. – P. 417.
23. *Lucas J.* // J. Mater. Science. – 1989. – **24**, N 1. – P. 1.
24. *Игнатъева Л.Н.* Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии. Дис. ... докт. хим. наук. – Владивосток: Ин-т химии ДВО РАН, 2000.
25. *Merculov E.B., Goncharuk V.K., Logoveev N.A. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – **351**. – P. 3606.
26. *Меркулов Е.Б., Лукиенчук Г.Д., Марченко Ю.В.* // Вест. ДВО РАН. – 2009. – **144**, № 2. – С. 34.
27. *Марченко Ю.В.* Структура и свойства висмутсодержащих стекол на основе InF_3 , ZrF_4 и MnNbOF_5 , допированных редкоземельными элементами. Дис. ... канд. хим. наук. – Владивосток: Ин-т химии ДВО РАН, 2011.
28. *Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Войт Е.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 5. – С. 862.
29. *Ignatieva L., Surovtsev N., Savchenko N., Adichev S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – **426**. – P. 7.
30. *Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Merculov E.B. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2012. – **358**. – P. 3248.
31. *Juan E. Munoz-Santiuste, Uiser R. Rodrigues-Mendoza, Javier Gonzalez-Platas* // J. Chem. Physics. – 2009. – **130**. – P. 1.
32. *Goldner P., Martier M.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – **284**, N 1-3. – P. 284.
33. *Dwivedi Y., Thakur S., Rai S.* // J. Appl. Physics. – 2007. – **89**. – P. 45.
34. *Romanov A.V., Haula E.V., Fattakhova Z.T. et al.* // Optical Materials. – 2011. – **34**. – P. 155.
35. *Романов А.Н., Хаула Е.В., Фаттахова З.Т. и др.* // Изв. вузов. Приборостроение. – 2012. – **55**, № 7. – С. 91.
36. *Bufetov I.A., Dianov E.M.* // Laser Phys. Lett. – 2009. – **6**, N 7. – P. 487.
37. *Hughes M., Suzuki T., Ohishi Ya., Hewak D.* // Optics Express. – 2009. – **17**, N 22. – P. 19345.
38. *Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М. и др.* // Квантовая электроника. – 2005. – **35**, № 12. – С. 1083.
39. *Mingying Peng, Guoping Dong, Wondraczek L. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – **357**. – P. 2241.
40. *Дианов Е.М.* // Квантовая электроника. – 2010. – **40**, № 4. – С. 283.
41. *Romanov A.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A. et al.* // Opt. Express. – 2012. – **20**, N 7. – P. 2012.
42. *Sun H., Sakka Y., Gao H. et al.* // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**, N 12. – P. 4060.
43. *Sun H., Sakka Y., Shirahata N. et al.* // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**, N 25. – P. 12837.
44. *Sun H., Sakka Y., Fujii M., Shirahata N., Gao H.* // Opt. Lett. – 2011. – **36**. – P. 100.