

Е.Б. МЕРКУЛОВ, Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Ю.В. МАРЧЕНКО

Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла

Синтезирована серия новых висмутфторцирконатных стекол, в которые введены и фосфатные, и фторидные компоненты. На основании проведенных исследований обсуждены стеклообразование, термические, оптические и структурные свойства стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$, $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$, $ZrF_4-BiF_3-PbF_2-BiPO_4$.

Ключевые слова: фторидные стекла, область стеклообразования, ИК-пропускание, температура стеклования, температура кристаллизации.

Bismuth-containing fluorozirconate phosphate glasses. E.B. MERKULOV¹, L.N. IGNATIEVA¹, Yu.V. MARCHENKO^{1,2} (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

A series of new bismuth fluorozirconate glasses has been synthesized, in which both phosphate and fluoride components have been introduced. Based on the studies, glass formation, thermal, optical, and structural properties of glasses in $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$, $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$, $ZrF_4-BiF_3-PbF_2-BiPO_4$ systems are discussed.

Key words: fluoride glasses, area glass formations, IR-transmission, transition temperature, crystallization temperature.

Введение

Фторцирконатные стекла на сегодняшний день продолжают считаться наиболее перспективными материалами для создания оптических элементов. Они представляют интерес для перспективной фотоники вследствие низкочастотного фонованого спектра ($<580 \text{ см}^{-1}$), широкой области пропускания (от 0,3 до 6,0 мкм) и возможности допирования их редкоземельными элементами [8, 10, 16].

Важным свойством систем на основе тетрафторида циркония является возможность введения в состав стекла большого числа различных компонентов, что придает различные функциональные свойства получаемым материалам. В частности, введение во фторцирконатные системы катионов Sn, Pb, Bi позволяет изменять плотность и показатели преломления стекол [14, 15], введение фторидов щелочных металлов в состав стекла системы ZrF_4-BiF_3 приводит к увеличению устойчивости стекол к кристаллизации [3] и даже дает возможность получать стекла с высокой ионной проводимостью [2]. Несколько лет назад при изучении стекол $57ZrF_4-18BiF_3-25BaF_2$ и $45ZrF_4-45BiF_3-10NaF$ была обнаружена

МЕРКУЛОВ Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, *ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МАРЧЕНКО Юрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток).

*E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00034).

люминесценция в области 1300 нм [17]. К сожалению, эти стекла недостаточно устойчивы к кристаллизации.

В последнее время выделилось новое направление: для улучшения оптических и термических свойств фторидные, в том числе и фторцирконатные, стекла легируют оксидами или фосфатами [9, 10, 18]. Фторцирконатное стекло – гибкая система, при этом роль вводимых в стекло компонентов зависит от их соотношения в системе, влияя на ее строение, а следовательно, и свойства. В настоящей работе представлены результаты исследования новых фторцирконатных систем, в которые введены и фосфатные, и формируемые высокополяризуемыми катионами фторидные компоненты: трехкомпонентной $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$ и четырехкомпонентной $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$.

Методика

Стекла изготовили из чистых безводных фторидов металлов. Так как фториды щелочных металлов гигроскопичны, вместо них использовали легко получаемые безводные фторцирконаты M_2ZrF_6 . Коммерческий фосфат висмута марки «ч.д.а.» предварительно просушивали при 250 °С для удаления сорбированной влаги. Для предотвращения пирогидролиза при высокой температуре синтез проводили в закрытом перчаточном боксе, заполненном осушенным аргоном. Соответствующая смесь фторидов плавилась при 700–800 °С в течение 15–40 мин в закрытом стеклоуглеродном тигле в электрической печи. В этих условиях потери на испарение компонентов шихты не превышали 1 вес.%. Стекла получены закалкой между двумя металлическими пластинами или отливкой в латунную форму. Все образцы стекла окрашены в желтый цвет, что обусловлено присутствием восстановленных форм висмута, таких как простые катионы Bi^+ и Bi^{2+} , а также разнообразных кластеров (Bi^{3+} , Bi_5^{3+} и т.д.). При продолжительной варке происходит обесцвечивание стекла, вероятно, за счет окисления восстановленных форм висмута кислородом, содержащимся в атмосфере бокса в виде примеси. Следует отметить, что обесцвечивание стекол, не содержащих $BiPO_4$, происходит заметно быстрее. На устойчивость к кристаллизации наличие окраски не влияет, что свидетельствует о крайне малой концентрации восстановленных форм висмута в стекле. Отсутствие в полученных стеклах кристаллических фаз контролировалось методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE в CuK_{α} -излучении.

Термические свойства стекла изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC-204-F1 (NETZSCH) в алюминиевых тиглях при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона. Для этого использовали тонкие пластинки стекла массой 10–15 мг. Экспериментальная ошибка измерения температуры 0,2 °С.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрометре IFS VERTEX 70 (область 4000–350 cm^{-1} , точность регистрации волнового числа 0,5 cm^{-1}). Исследуемые образцы перетирали до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложки из KBr.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили с использованием конфокального Raman микроскопа WiTec alpha 500 (длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 1 с, с усреднением по 100 спектрам).

Результаты и обсуждение

Результаты термических измерений стекол представлены в табл. 1 и на рис. 1–4.

Процесс кристаллизации висмутфторцирконатных стекол в системе $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$ исследовался ранее в работе [12], в которой были выявлены тенденция снижения температур стеклования и кристаллизации по мере возрастания содержания в стекле BiF_3 и наличие в стеклах более одного пика кристаллизации. Состав кристаллических фаз и

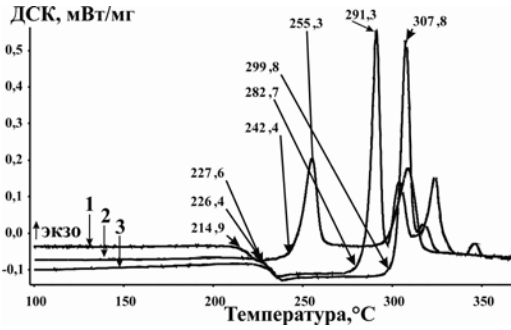


Рис. 1. ДСК-кривые для стекол состава: 1 – $50\text{ZrF}_4-50\text{BiF}_3$, 2 – $50\text{ZrF}_4-45\text{BiF}_3-5\text{BiPO}_4$, 3 – $50\text{ZrF}_4-40\text{BiF}_3-10\text{BiPO}_4$

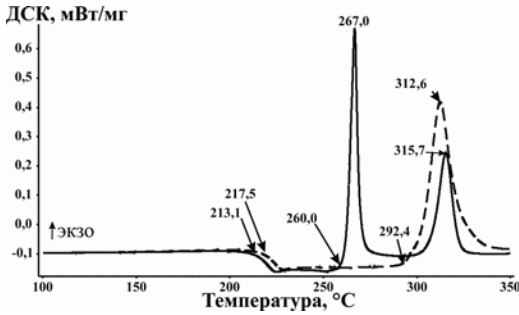


Рис. 2. ДСК-кривые для стекол состава $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{NaF}$ (сплошная линия), $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{NaF}-5\text{BiPO}_4$ (пунктир)

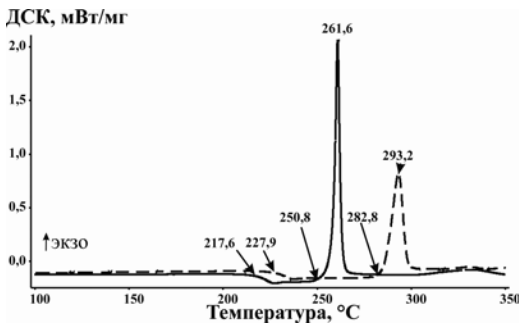


Рис. 3. ДСК-кривые для стекол состава $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{KF}$ (сплошная линия), $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{KF}-5\text{BiPO}_4$ (пунктир)

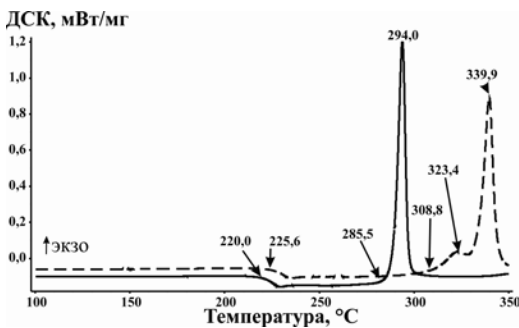


Рис. 4. ДСК-кривые для стекол состава $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{PbF}_2$ (сплошная линия), $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{PbF}_2-5\text{BiPO}_4$ (пунктир)

процесс кристаллизации зависят от содержания в стекле трифторида висмута, и при его высоких концентрациях кристаллизация начинается с формирования фаз, содержащих висмут. Как видно из табл. 1, введение в состав стекла BiPO_4 (5–10 мол.%) для всех изученных систем приводит к увеличению температуры стеклования. При этом также увеличиваются температура начала кристаллизации, диапазон термической устойчивости и устойчивость стекол к кристаллизации. Кроме того, наблюдается уширение пиков кристаллизации (рис. 2–4), что свидетельствует об уменьшении скорости кристаллизации в системах, содержащих BiPO_4 .

Таким образом, из анализа термического поведения обсуждаемых систем следует, что введение в состав висмутфторцирконатных стекол небольших количеств (5–10 мол.%) BiPO_4 улучшает стеклообразование, что позволит получать заготовки стекла больших размеров, чем в случае с исходными чисто фторидными стеклами. Характерно, что стекла проходят кристаллизацию в несколько этапов (рис. 1).

Положительным моментом добавления трифторида висмута является заметное расширение области пропускания стекла [4, 5]: у $50\text{ZrF}_4-25\text{BiF}_3-25\text{PbF}_2$ край пропускания находится намного дальше в длинноволновой области спектра, чем у классического фторцирконатного стекла $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-20\text{NaF}-3\text{LaF}_3-4\text{AlF}_3$ (ZBLAN) [4].

Значения частот полос в ИК-спектрах висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол представлены в табл. 2, ИК-спектры – на рис. 5.

Анализ изменений частот полос в ИК-спектрах фторцирконатных стекол в системах разного состава [1, 3] показал, что, независимо от компонентов, в строении сетки стекла определяющим является содержание тетрафторида циркония. Спектры имеют большое сходство, и максимумы положения полосы, характеризующей валентные колебания (Zr-F), находятся в области $450-500\text{ см}^{-1}$. Например, в ИК-спектре стекла

45ZrF₄-30BiF₃-25PbF₂ полоса, соответствующая валентным колебаниям Zr-F, располагалась при 472 см⁻¹ [3]. Сравним стекло близкого состава 45ZrF₄-30BiF₃-20PbF₂-5BiPO₄: максимум положения полосы, характеризующей валентные колебания (Zr-F), располагается при 427 см⁻¹. Столь заметный сдвиг можно было бы объяснить взаимодействием

Таблица 1

Температуры (°C) стеклования (t_g), начала и максимума экзотермических эффектов (t_x и t_c соответственно), интервал термической стабильности (Δt) и устойчивость к кристаллизации, определенная по критерию Саади-Пуле S, стекол в системах ZrF₄-BiF₃-BiPO₄, LiF-BiF₃-ZrF₄, ZrF₄-BiF₃-MF-BiPO₄ (M = Li, Na, K), ZrF₄-BiF₃-PbF₂-BiPO₄

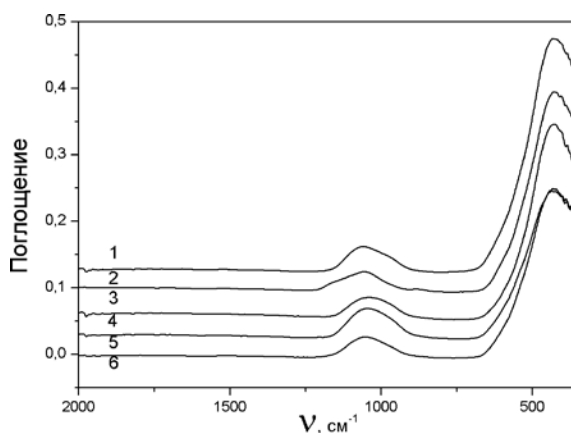
Состав	t _g	t _x	t _c	Δt	S
50ZrF ₄ -50BiF ₃	214,9	242,4	255,3	27,5	0,67
50ZrF ₄ -45BiF ₃ -5BiPO ₄	226,4	282,7	291,3	56,3	0,85
50ZrF ₄ -40BiF ₃ -10BiPO ₄	227,6	299,8	307,8	72,2	0,99
50LiF-40BiF ₃ -10ZrF ₄	140,9	155,5	158,5	14,6	0,10
50LiF-40BiF ₃ -10BiPO ₄	155,8	184,2	190,9	28,4	0,41
45ZrF ₄ -35BiF ₃ -20LiF	191,4	243,9	257,3	52,5	1,33
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20LiF-5BiPO ₄	198,9	274,1	281,2	75,2	0,96
45ZrF ₄ -35BiF ₃ -20NaF	213,1	260	267	46,6	0,60
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20NaF-5BiPO ₄	217,5	292,4	312,6	74,9	2,58
45ZrF ₄ -35BiF ₃ -20KF	217,6	250,8	261,6	33,2	0,67
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20KF-5BiPO ₄	227,9	282,8	293,2	54,9	1,01
45ZrF ₄ -35BiF ₃ -20BaF ₂	243,7	336,1	354,1	92,4	2,65
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20BaF ₂ -5BiPO ₄	254	356,6	379,9	102,6	3,66
45ZrF ₄ -35BiF ₃ -20PbF ₂	220	285,5	294	65,5	0,98
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20PbF ₂ -5BiPO ₄	225,6	308,8	323,4	83,2	2,04

Таблица 2

Значения частот полос (см⁻¹) в ИК- и КР-спектрах висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол

Состав	ИК		КР		
	ν (Zr-F)	ν (P-O)	ν (Bi-F)	ν (Zr-F)	ν (P-O)
40ZrF ₄ -50BiF ₃ -10BiPO ₄	420	1032-963	412	599	1101
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20NaF-5BiPO ₄	427	1053	411	584	1101
45ZrF ₄ -25BiF ₃ -20NaF-10BiPO ₄	430	1066	417	587	1105
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20KF-5BiPO ₄	427	1057-868	412	584	1106
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20LiF-5BiPO ₄	427	1059	411	587	1118
45ZrF ₄ -30BiF ₃ -20PbF ₂ -5BiPO ₄	427	1038	417	587	Нет данных

Рис. 5. ИК-спектры поглощения висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол: 1 - 45ZrF₄-30BiF₃-20LiF-5BiPO₄, 2 - 45ZrF₄-30BiF₃-20KF-5BiPO₄, 3 - 45ZrF₄-30BiF₃-20PbF₂-5BiPO₄, 4 - 45ZrF₄-25BiF₃-20NaF-10BiPO₄, 5 - 45ZrF₄-30BiF₃-20NaF-5BiPO₄, 6 - 40ZrF₄-50BiF₃-10BiPO₄



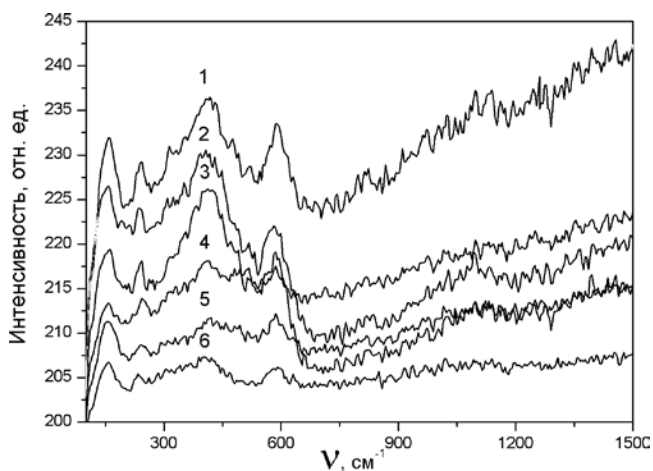


Рис. 6. Спектры КР висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол: 1 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{LiF-}5\text{BiPO}_4$, 2 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}5\text{BiPO}_4$, 3 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF-}5\text{BiPO}_4$, 4 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}5\text{BiPO}_4$, 5 – $45\text{ZrF}_4\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}10\text{BiPO}_4$, 6 – $40\text{ZrF}_4\text{-}50\text{BiF}_3\text{-}10\text{BiPO}_4$

с оксидными компонентами, в частности BiPO_4 , которые формируют фосфатные полиэдры и на присутствие которых указывает наличие в спектре полос в области $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Однако, учитывая количество BiPO_4 , это сомнительно. Можно предположить возрастание в системе содержания фторвисмутовых полиэдров, формирующихся в расплаве из компонент BiPO_4 и фторидов-модификаторов. Обычно в стеклах роль модификатора играют фториды щелочных металлов, равно как и PbF_2 . Отметим, что замена PbF_2 на фториды щелочных металлов положения обсуждаемой полосы (Zr-F) не изменяет.

Полоса $\nu_3(\text{Zr-F})$, отражающая колебания немостиковых фторов во фторцирконатном полиэдре, проявляется в спектрах КР в области $570\text{--}590\text{ см}^{-1}$ [3, 13]. Именно в этой области наблюдается интенсивная полоса в спектрах КР обсуждаемых стекол, причем, как видно из табл. 2, при одном и том же содержании тетрафторида циркония полоса нечувствительна к изменению природы или содержанию остальных компонентов. Помимо этой полосы, в спектрах КР хорошо видны полосы (рис. 6), указывающие на колебания фторвисмутовых полиэдров ($411\text{--}417\text{ см}^{-1}$) [3] и фторфосфатных группировок (вблизи 1100 см^{-1}) [7].

Формирование последних в стекле неудивительно: оксид фосфора является классическим стеклообразователем, в стекле возникают преимущественно группировки PO_4 , объединенные кислородными мостиками [6, 11]. Следствием этого является появление в ИК-спектрах полос в области 1100 см^{-1} даже при небольших содержаниях фосфатной

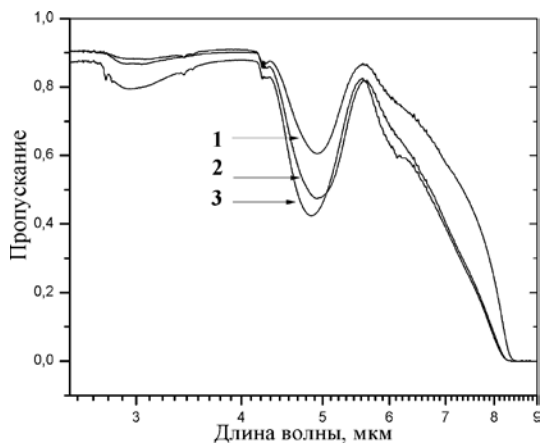


Рис. 7. Спектры пропускания висмутфторцирконатфосфатных стекол: 1 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}5\text{BiPO}_4$, 2 – $40\text{ZrF}_4\text{-}50\text{BiF}_3\text{-}10\text{BiPO}_4$, 3 – $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}5\text{BiPO}_4$

компоненты в стекле. А это, в свою очередь, ведет к тому, что диапазон ИК-пропускания при этом уменьшается примерно до 4 мкм за счет поглощения, обусловленного фосфатными группировками (рис. 7).

Заклучение

Получены стекла в системах $ZrF_4-BiF_3-MF-PbF_2$ с добавлением малых количеств (5–10 мол.%) $BiPO_4$. Введение в систему $BiPO_4$ сопровождается увеличением температур стеклования и изменением других кристаллизационных характеристик, вплоть до заметного увеличения устойчивости стекол к кристаллизации, иными словами, улучшает стеклообразование. Это позволит получить заготовки стекла больших размеров, нежели из исходных чисто фторидных. Сетки стекол строятся из фторцирконатных, фторвисмутовых и фосфатных полиэдров. Наличие последних, даже в малых количествах, уменьшает область пропускания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н. Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
2. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электропроводность стекол состава $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li, Na, K$) по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 358–365.
3. Марченко Ю.В. Структура и свойства висмутосодержащих стекол на основе InF_3, ZrF_4 и $MnNbOF_5$, допированных редкоземельными элементами: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2011. 148 с.
4. Меркулов Е.Б., Лукиянчук Г.Д., Марченко Ю.В. Влияние BiF_3 на стеклообразование во фторцирконатных системах // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 34–38.
5. Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Логовеев Н.А., Ярошенко Р.М. Стеклообразование во фторидных системах ZrF_4-BiF_3-MeF ($Me = Li, Na, K$) // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 2. С. 149–153.
6. Тихонова Е.Л., Гришин И.А., Будруев А.В., Илютина А.М., Лякаев Д.В., Маркин А.В. Стеклообразующая система $TeO_2-(NaPO_3)_6$ // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. С. 13–16.
7. Chen Q., Wang Y., Wang H. Synthesis and properties of nanocrystal $BiPO_4$ in diamagnetic $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ glass // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 85–93.
8. Edgar A., Williams G.V.M., Sagar P.K.D., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M., Hu X., Newman P.J., MacFarlane D.R. A new fluorozirconate glassceramic X-ray storage phosphor // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 326/327. P. 489–493.
9. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate-phosphate systems $ZrF_4-BaF_2(SnF_2)-NaPO_3$ // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 431. P. 118–125.
10. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G. Crystallization and luminescence properties of Eu^{3+} -doped $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3$ glass and glass ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 480. P. 61–69.
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Maslennikova I.G., Zverev G.A., Goncharuk V.K. Glasses in the system $TeO_2-PbO-P_2O_5-PbF_2:EuF_3$. Peculiarities of structure, crystallization and luminescence // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 450. С. 103–108.
12. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Marchenko Y.V., Zverev G.A., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Bouznik V.M. Glasses in the system $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$: Thermal and spectroscopic properties // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 426. P. 7–12.
13. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. N.Y.: Acad. Press, 1991. 416 p.
14. MacFarlane D.R., Newman P.J., Downes H. Preparation and properties of glasses based on the ZrF_4-SnF_2 binary // J. Non-Cryst. Solids. 1997. Vol. 213–214. P. 116–120.
15. Merkulov E.V., Goncharuk V.K., Logoveev N.A., Tararako E.A., Michteeva E.Y. New lead-fluorozirconate glasses containing BiF_3 // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 3607–3609.
16. Pei Z., Wang Y., He D., Meng X. Luminescence property of Eu-doped fluorochlorozirconate glass-ceramics // J. Rare Earths. 2009. Vol. 27, N 2. P. 338–340.
17. Romanov A.N., Hayla E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // Opt. Mater. 2011. Vol. 34. P. 155–158.
18. Santos F.A., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Andrade L.H.C., Lima S.M. Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. P. 2907–2910.