УДК 541.14:54-161.6:535

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВО ФТОРОЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ ZBLAN, ДОПИРОВАННЫХ NDF_3

[1]Масленникова И.Г., [1,2]Харченко В.И., [1,2]Гончарук В.К., [1,2]Кавун В.Я., [1]Мамаев А.Ю., [2]Алексейко Л.Н.

[1]ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;
[2]ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

Исследована температурная зависимость интенсивности люминесценции фтороцирконатных стекол ZBLAN, допированных NdF_3, а также рассеяния света фтороцирконатными и теллурсодержащими стеклами состава $90TeO_2–10PbO·P_2O_5$. Максимумы люминесценции (1054 нм для неодима) и рассеянного света (1100 нм) регистрировались при изменении температуры от 25 до 440 °C для стекол ZBLAN и от 25 до 530 °C для теллурсодержащего стекла. Установлена корреляция между температурными изменениями оптических характеристик и данными дифференциально-термического анализа стекол. Показано, что на оптических температурных зависимостях наблюдаются изменения в области температур стеклования T_g, начала кристаллизации T_x и максимума кристаллизации T_c стекол. Обсуждена возможность использования температурных зависимостей оптических кривых в качестве контроля термообработки стеклообразных образцов в процессе получения стеклокерамики.

Ключевые слова: фтороцирконатные стекла, теллурсодержащие стекла, люминесценция, рассеяние света, ДТА

TEMPERATURE DEPENDENCE OF LUMINESCENCE INTENSITY AND LIGHT SCATTERING IN THE FLUOROZIRCONATE ZBLAN GLASSES DOPED WITH NDF_3

[1]Maslennikova I.G., [1,2]Kharchenko V.I., [1,2]Goncharuk V.K., [1,2]Kavun V.Y., [1]Mamaev A.Y., [2]Alexeiko L.N.

[1]Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru;
[2]Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: alexeiko.ln@mail.ru

The temperature dependence of luminescence intensity of the fluorozirconate ZBLAN glasses doped with NdF_3, as well as light scattering of the fluorozirconate glasses and the tellurium-containing glass of the composition $90TeO_2–10PbO·P_2O_5$. The maxima of luminescence (1054 nm for Nd) and scattered light (1100 nm) were recorded at temperature variations from 25 to 440°C for the ZBLAN glasses and from 25 to 530°C for the tellurium-containing glass. The correlation was found between temperature changes in the optical characteristics and the data of differential thermal analysis of the glasses. It is shown that in the optical temperature dependences there are observed changes in the glass transition temperature T_g, the onset of crystallization T_x and maximum crystallization T_c of the glasses. The possibility was discussed of a use of the temperature dependences of optical curves as a control for the heat treatment of vitreous samples in the process of glass ceramics obtaining.

Keywords: fluorozirconate glasses, tellurium-containing glasses, luminescence, light scattering, DTA

Стеклообразные материалы, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ), используются в качестве активной среды при создании лазеров, волоконных усилителей, люминесцентных датчиков. Наиболее перспективными являются активированные стеклокерамики [3, 4, 8]. Обычно стеклокерамику получают методом спонтанной кристаллизации, то есть при выдержке при температурах несколько выше температуры стеклования T_g получают в объеме стекла кристаллическую наноразмерную фазу [5, 6, 9]. В качестве центров нуклеации выступают РЗЭ, которые входят в состав кристаллов [7, 10]. Стеклокерамика занимает промежуточное положение между кристаллами и стеклами и объединяет в себе лучшие свойства кристаллов – высокую механическую и термическую прочность – и лучшие характеристики стекол – возможность прессования и формования, возможность вытяжки оптического волокна и проведения ионного обмена для создания волноводных структур [5].

Для получения стеклокерамики необходим контроль протекающей внутри образца кристаллизации непосредственно в процессе термообработки, чтобы остановить нагрев на необходимой стадии. Поэтому целью настоящей работы является исследование температурной зависимости спектров люминесценции и рассеянного света от термических свойств стекла.

Материалы и методы исследования

Для синтеза стекол использовали тетрафторид циркония ZrF_4, фториды бария BaF_2, алюминия AlF_3, лантана LaF_3, натрия NaF марки «ч», оксид теллура

TeO_2 марки «ч», метафосфат свинца $Pb(PO_3)_2$ марки «чда», фториды неодима NdF_3 и иттербия YbF_3 марки «ч». Осушенные исходные реагенты измельчали в рассчитанных пропорциях в вибромельнице ММ 301 фирмы Retsch в течение 30 минут с частотой 20 ударов в минуту.

Синтез стекол ZBLAN проводили в платиновых закрытых тиглях по схеме «тигель в тигле» в печи электросопротивления с регулируемым нагревом при температуре 900–950 °C в течение 25–30 минут. Методика синтеза теллурсодержащих стекол описана в [1]. Расплав выливали в подогретые до 220–300 °C стальные кольца, находящиеся на никелевой подложке, быстро выравнивали поверхность горячим прессом, убирая излишки стеклообразной массы, и охлаждали до комнатной температуры.

Для исследований использовали порошки стекол, спрессованные в таблетки толщиной 2 мм, и прозрачные образцы стекол, залитых в стальные кольца с внешним диаметром $d_{внешн.} = 1{,}2$ см и толщиной 1–3 мм. Поверхность стекол была достаточно гладкой, поэтому их дополнительно не полировали.

Температурные зависимости люминесценции были получены путем облучения образца, помещенного в термоячейку, ксеноновой лампой ДКсШ-150 в диапазоне 340–700 нм, выделенном комбинированным фильтром СЗС23 + СЗС25. Исследование влияния нагрева на рассеяние света образцом проводилось при облучении последнего светом от 800 нм, выделенного фильтром ИКС1. Угол возбуждающего потока света на поверхность образца во всех экспериментах составлял 45°, регистрируемого потока – 25°. Измерение интенсивности люминесценции и рассеянного света проводилось с непрерывной регистрацией на спектрометре СДЛ-1 на длинах волн 1054 и 1110 нм соответственно. Температура образца изменялась от 25 до 440 °C для стекол ZBLAN и от 25 до 530 °C для теллурсодержащих стекол. Скорость нагревания образцов была близка к скорости нагревания в дифференциально-термическом анализе (ДТА) и составляла 5 ± 1 град./мин. Спектры люминесценции снимали непосредственно во время эксперимента при нагревании образцов.

Спектры ДТА порошков стекол снимали в закрытых платиновых тиглях со скоростью 5 град./мин. в атмосфере воздуха на модернизированном дериватографе Q-1500 фирмы МОМ.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования проводили на образцах фтороцирконатных и теллурсодержащих стекол, составы которых приведены в таблице.

Составы исследуемых образцов стекол

Образец	Состав стекла, мол. %								
	ZrF_4	BaF_2	LaF_3	AlF_3	NaF	NdF_3	YbF_3	TeO_2	$Pb(PO_3)_2$
ZBLAN–1NdF_3	53	20	3	3	20	1	-	-	-
ZBLAN–1YbF_3	53	20	3	3	20	-	1	-	-
ZBLAN	53	20	4	3	20	-	-	-	-
TeO_2–$Pb(PO_3)_2$	-	-	-	-	-	-	-	90	10

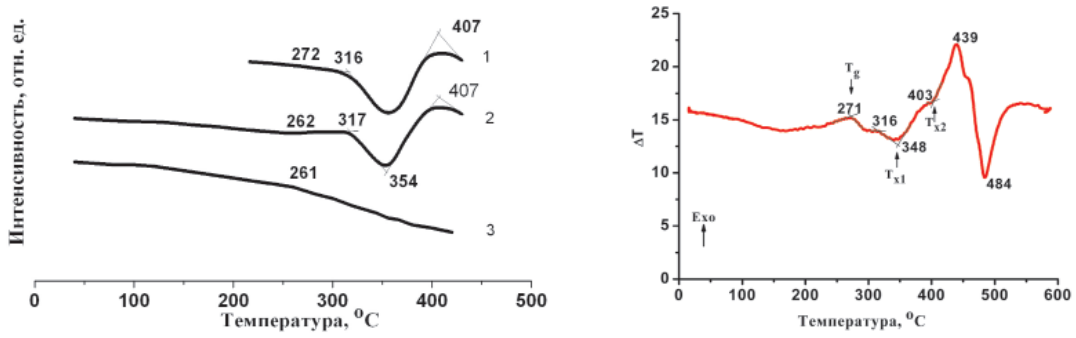
На рис. 1 показана температурная зависимость интенсивности люминесценции ($\lambda = 1054$ нм) фтороцирконатного стекла, допированного NdF_3, при различной толщине образца. Вид кривых несколько напоминает кривые ДТА стекла при нагревании. В области 261–272 °C на кривых наблюдаются небольшие изломы. При этих значениях температур во фтороцирконатных стеклах начинается размягчение, что характеризуется появлением небольшой подвижности структурных слоев и соответствует температуре стеклования T_g.

В области 354 °C кривые проходят через минимум и выходят на максимум при 407 °C. На кривой ДТА стекла ZBLAN-1NdF_3 этим значениям близки температуры начала первой кристаллизации $T_{x1} = 348$ °C и второй кристаллизации $T_{x2} = 403$ °C (рис. 1, б). Необходимо отметить, что при повторном нагреве охлажденного закристаллизованного образца стекла ZBLAN–1NdF_3 интенсивность люминесценции уменьшается монотонно и не соответствует параболическому характеру (рис. 1, кривая 3). Следовательно, сложный вид кривых люминесценции исходных стекол связан со структурными изменениями в процессе нагревания, поскольку для стекол ZBLAN характерна необратимая кристаллизация.

Нагрев образцов заканчивали при 440 °C во избежание начала плавления и вытекания размягченной массы стекла из кольцеобразных форм. При охлаждении интенсивность люминесценции монотонно повышалась, при этом наблюдался небольшой излом в области 360 °C, что соответствует процессу кристаллизации (экзотермический эффект при 367 °C) на ДТА кривой охлаждения. Форма сигнала люминесценции Nd^{3+} незначительно изменяется в процессе нагревания образца, тогда как интенсивность в охлажденном (закристаллизованном) образце увеличивается приблизительно в 2 раза (рис. 2).

Температурные кривые рассеяния света образцами стекол состава ZBLAN и TeO_2–$Pb(PO_3)_2$ показаны на рис. 3. Ход кривых фтороцирконатных стекол (рис. 3, кривые 1–3) имеет похожий характер, что

объясняется одинаковым строением стекла ZBLAN. В области 265–268 °C так же, как и на кривых люминесценции, наблюдаются небольшие изломы, что на дифференциальной кривой соответствует температуре размягчения стекла T_g.



а б

Рис. 1. а – температурная зависимость интенсивности полосы люминесценции неодима (1054 нм) в стекле состава ZBLAN–1NdF$_3$: 1 – толщина стекла 3 мм, 2 – толщина стекла 2 мм, 3 – повторный нагрев образца (2) толщиной стекла 2 мм; б – ДТА кривая порошка стекла состава ZBLAN–1NdF$_3$, снятая со скоростью 5 град/мин в атмосфере воздуха

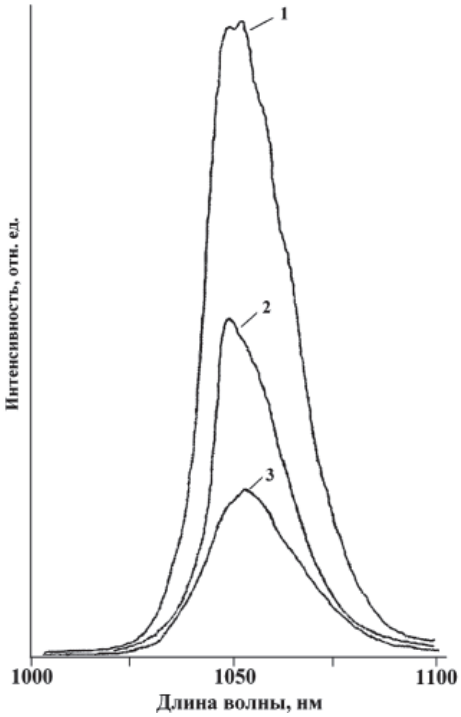


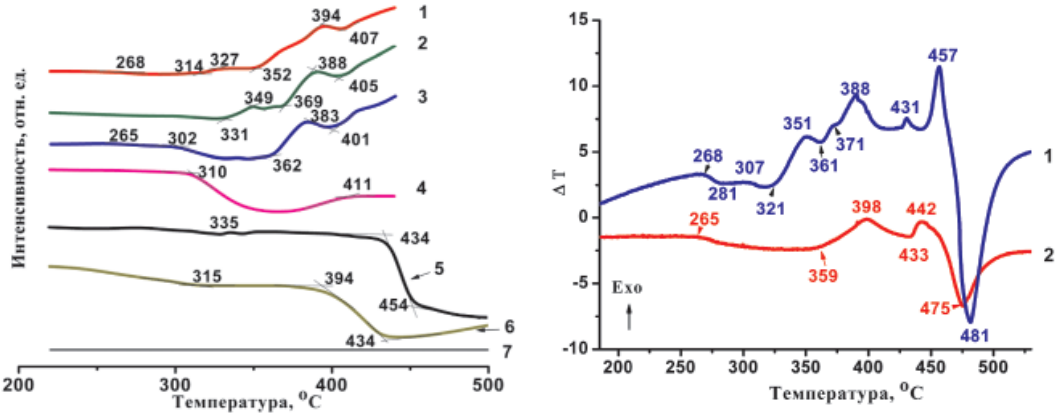
Рис. 2. Трансформация формы сигнала люминесценции Nd^{3+} в зависимости от температуры: 1 – после нагревания до 440 °C и охлаждения до 23 °C; 2 – до нагревания, исходный образец; 3 – при температуре 440 °C

Кривые рассеяния света имеют несколько минимумов и максимумов и показывают более сложный характер по сравнению с кривыми люминесценции. Однако можно выявить некоторые закономерности. Вблизи температурной области, соответствующей температуре стеклования T_g, наблюдается снижение интенсивности рассеяния, тогда как для температур, при которых начинается кристаллизация, интенсивность рассеяния света увеличивается (рис. 3). Это хорошо видно на примере образца ZBLAN–1NdF$_3$, спрессованного в таблетку (рис. 3, кривая 4). Влияние температурных характеристик образца на вид температурных кривых рассеяния и люминесценции очевидно. Это подтверждается характером кривых рассеяния теллурсодержащих образцов и оксида алюминия.

Так, для образцов 90TeO$_2$–10Pb(PO$_3$)$_2$, в отличие от образцов ZBLAN, изменения появляются значительно позже – в области 315–335 °C (T_g – начало 324 °C, окончание – 347 °C), и до 400 °C для образца стекла (рис. 3, кривая 5) не отмечено никаких изменений. Для спрессованного образца Al$_2$O$_3$ во всем диапазоне нагрева от 25 до 530 °C какие-либо изменения не зафиксированы, что вполне объяснимо. Это достаточно устойчивое соединение, $T_{пл.}$(Al$_2$O$_3$) = 2010–2050 °C [2].

Выводы

Исследованы температурные зависимости интенсивности люминесценции и рассеяния света на образцах фтороцирконатных и теллурсодержащих стекол в интервале температур 25–440 и 25–530 °C соответственно. Установлена корреляция между температурными изменениями максимумов интенсивности оптических спектров и данными ДТА образцов. Показано, что на оптических температурных зависимостях наблюдаются изменения в области температур стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и максимума кристаллизации (T_c) стекла. Установленная взаимосвязь изменения оптического спектра от термического свойства образца может быть использована для контролируемой термообработки в процессе получения стеклокерамики.



а б

Рис. 3. а – температурные зависимости рассеяния света (λ = 1100 нм) образцами: 1 – стекло ZBLAN, толщина 2,5 мм; 2 – стекло ZBLAN–1YbF$_3$, толщина 2,5 мм; 3 – стекло ZBLAN–1NdF$_3$, толщина 2,0 мм; 4 – таблетка порошка стекла ZBLAN–1NdF$_3$, толщина 2 мм; 5 – стекло 90TeO$_2$–10Pb(PO$_3$)$_2$, толщина 2 мм; 6 – таблетка порошка стекла 90TeO$_2$–10Pb(PO$_3$)$_2$, толщина 2 мм; 7 – таблетка Al$_2$O$_3$, толщина 2 мм; б – ДТА кривые стекла ZBLAN для порошка (1) и монолитного стекла, залитого в кольцо толщиной 2 мм (2), снятые со скоростью 5 град/мин в атмосфере воздуха

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания Дальневосточного федерального университета № 3.8646.2013.

Список литературы

1. Средний порядок и физико-химические свойства стекол (100 – x)(0,5PbO·0,5P$_2$O$_5$) с позиций концепции группировок постоянной стехиометрии / И.Э. Апакова, В.К. Гончарук, И.Г. Масленникова, И.Г. Полякова, А.В. Ананьев, Л.В. Максимов, Т.С. Маркова, О.В. Януш // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 811–827.

2. Справочник химика. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л-М.: ГХИ, Т. 2, 1963. – 1168 с.

3. Neodymium-doped fluorochlorozirconate glasses as an upconversion model system for high efficiency solar cell / B. Ahrens, P. Löper, J.C. Goldschmidt, S. Glunz, B. Henke, P-T. Miclea, S. Schweizer // Phys. Status Solidi A. – 2008. – Vol. 205, № 12. – P. 2822–2830.

4. Structure, dielectric and optical properties of transparent Nd^{3+} KNbO$_3$ nanocrystalline glass-ceramics / R.S. Chaliha, K. Annapurma, A. Tarafder, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, B. Karmakar // Optical Materials. – 2010. – Vol. 32. – P. 1202–1209.

5. Er^{3+}-doped PbF$_2$: Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals / G. Dantella, M. Mortier, G.Patriarche, D. Vivien // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 1995–2003.

6. Kinetics of isothermal crystallization of fluoride glasses / V.D. Fedorov, V.V. Sakharov, A.M. Provorova, P.V. Baskov, M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, Ma. Poulain, Mi. Poulain, A. Boutarfaia // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 284. – P. 79–84.

7. Nucleation and crystallisation behaviour of transparent, erbium III doped, oxyfluoride glass ceramics for active photonic devices / L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, A.B. Seddon // Phys. Chem. Glasses. – 2001. – Vol. 42, № 3. – P. 265–273.

8. Mortier M. and Patriarche G. Structural characterization of transparent oxyfluoride glass-ceramics // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 35. – P. 4849–4856.

9. Thermal and structural studies of nanocrystallization of oxyfluoride glasses / M. Reben, I. Waclawska, C. Paluszkiewicz and M. Środa // J. Thermal Anal. and Calorimetry. – 2007. – Vol. 88, № 1. – P. 285–289.

10. Investigation of the crystallization process in oxyfluoride glass ceramics codoped with Er^{3+}/Yb^{3+} / H. Yu, K. Zhou, R. Chen, J. Song, Ch. Hou, L. Zhao // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 3649–3652.

References

1. Apakova I.E., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Polyakova I.G., Anan'ev A.V., Maksimov L.V., Markova T.S., Yanush O.V. Sredniy poryadok i fiziko-khimicheskie svoystva stekol (100-x)(0.5PbO·0.5P$_2$O$_5$) s pozitsiy kontseptsii gruppirovok postoyannoy stekhiometrii, Fizika i khimiya stekla, 2010, Vol. 36, no. 6, pp. 811–827.

2. Spravochnik po khimii. 2-oe izd. pererab. i dop. L-M: GKHI, T. 2, 1963. 1168 p.

3. Ahrens B., Löper P., Goldschmidt J.C., Glunz S., Henke B., Miclea P-T., Schweizer S. Neodymium-doped fluorochlorozirconate glasses as an upconversion model system for high efficiency solar cell, Phys. Status Solidi A, 2008, Vol. 205, no. 12, pp. 2822–2830.

4. Chaliha R.S., Annapurma K., Tarafder A., Tiwari V.S., Gupta P.K., Karmakar B. Structure, dielectric and optical properties of transparent Nd^{3+}KNbO$_3$ nanocrystalline glass-ceramics, Optical Materials, 2010, Vol. 32, pp. 1202–1209.

5. Dantella G., Mortier M., Patriarche G., Vivien D. Er^{3+}-doped PbF$_2$: Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals, J. Solid State Chem., 2006, Vol. 179. pp. 1995–2003.

6. Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Baskov P.V., Churbanov M.F., Shiryaev V.S., Poulain Ma., Poulain Mi., Boutarfaia A. Kinetics of isothermal crystallization of fluoride glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2001, Vol. 284, pp. 79–84.

7. Kukkonen L.L., Reaney I.M., Furniss D., Seddon A.B. Nucleation and crystallisation behaviour of transparent, erbium III doped, oxyfluoride glass ceramics for active photonic devices, Phys. Chem. Glasses, 2001, Vol. 42, no. 3, pp. 265–273.

8. Mortier M. and Patriarche G. Structural characterization of transparent oxyfluoride glass-ceramics, J. Mater. Sci., 2000, Vol. 35, pp. 4849–4856.

9. Reben M., Waclawska I., Paluszkiewicz C. and Środa M. Thermal and structural studies of nanocrystallization of oxyfluoride glasses, J. Thermal Anal. and Calorimetry, 2007, Vol. 88, no. 1, pp. 285-289.

10. Yu H., Zhou K., Chen R., Song J., Hou Ch., Zhao L. Investigation of the crystallization process in oxyfluoride glass ceramics codoped with Er^{3+}/Yb^{3+}, J. Non-Cryst. Solids., 2008, Vol. 354, pp. 3649–3652.

Рецензенты:

Мирочник А.Г., д.х.н., заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток;

Устинов А.Ю., д.ф.-м.н., заведующий лабораторией электронного строения и квантово-химического моделирования, ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток.

Работа поступила в редакцию 09.10.2013.