На правах рукописи

Бреховских Мария Николаевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ I-IV ГРУПП, ЛЕГИРОВАННЫХ РЗЭ

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Алексей Николаевич Гурьянов
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН

доктор химических наук, профессор
Владимир Павлович Зломанов
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

доктор химических наук, профессор
Виталий Михайлович Скориков
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Ведущая организация: ОАО "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии", Москва

Защита диссертации состоится 15 июня 2011 г. на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.021.01 Генералова
кандидат химических наук Надежда Борисовна

Актуальность темы. Развитие лазерной техники и волоконной оптики невозможно без создания принципиально новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ), представляют большой интерес для лазеров среднего ИК диапазона. Монокристаллы галогенидов элементов I-II групп с широкой областью ИК пропускания, которые могли бы использоваться в качестве лазерной матрицы, не получили широкого применения по ряду причин, к которым следует отнести их гигроскопичность на воздухе, в ряде случаев, инконгруентный характер плавления, малую изоморфную емкость РЗ активаторов. Именно поэтому галогенидные стекла, лишенные этих недостатков, могут оказаться перспективным материалом для лазерной техники.

Важным направлением исследований в этой области оказались фторидные стекла, открытые в 1974 году проф. Ж. Люка[1]. Большой вклад в разработку проблем синтеза фторидов элементов, строения и изучения оптических свойств фторидных стекол внесли работы, выполненные в ИХВВ РАН, ИОФ РАН, ИОНХ РАН, ГОИ, Институте кристаллографии РАН, ОАО ВНИИХТ, Институте химии ДВО РАН.

Существенным преимуществом этих стекол по сравнению с кварцевым стеклом является значительно более широкий диапазон пропускания от ближнего УФ до среднего ИК диапазона (0,295 ~ 7,5 мкм). Длинноволновая граница пропускания и низкий уровень рэлеевского рассеяния позволили предположить, что собственное затухание окажется значительно ниже, чем в других стеклообразных материалах[2]. Именно этим обстоятельством вызван огромный интерес к фторидным стеклам как материалу для волоконнооптических линий связи.

---

[1] Poulain M., Poulain M., Lucas J. Stude compare de verres fluores les diagram ternaries ZrF_4 - BaF_2 –MF_n (M= Na,Ca, Ln,Th; n=1,2,3,4)// Rev.Chim. Min. 1979. T.16. P.267 – 276.

[2] Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф. Волоконные световоды на основе высокочистых фторидных стекол//Высокочистые вещества. 1987. №3. С. 80-127.

Несмотря на большое разнообразие изученных стеклообразующих систем, только ограниченное число составов стекол заслуживает особого внимания, а именно: фторцирконатные (стекла на основе фторидов циркония, бария, лантана, алюминия и натрия ZBLAN)[3], фторалюминатные, фторгафнатные и фториндатные[4]. В настоящее время они обрели самодостаточность в таких разработках, как фторалюминатные стекла для дальней УФ-области, стеклообразные сцинтилляторы на основе фторида гафния для электромагнитых калориметров, фторцирконатные стекла для светопроводов ИК установок, а также для твердотельных лазеров и оптических усилителей.

Однако, кислородсодержащие примеси, попадающие во фторидное стекло из исходных материалов и сильно поглощающие ИК излучение, оказываются наиболее трудно удаляемыми нежелательными примесями.

До начала нашего исследования для решения принципиальной проблемы при получении стекол, связанной с удалением кислородсодержащих примесей из исходных фторидов, использовались фториды неметаллов: HF, $NH_4F{\cdot}HF$, CF_4, т.е. вещества, не проявляющие окислительных свойств, а вступающие в реакцию замещения, что приводило к образованию нежелательных примесей. Принимая во внимание склонность фторидов элементов III и IV групп к пирогидролизу, мы впервые предложили использовать летучие неорганические фторокислители: фториды ксенона, хлора и брома, применительно к фторидным системам при получении стекол, не содержащих полос поглощения OH^- групп в ИК дипазоне.

Актуальным также представлялось исследование влияния фторокислителей на сцинтилляционные свойства стекол на основе фторида гафния, легированных Ce^{3+}.

Для расширения ИК диапазона пропускания стекол применялась модификация их свойств путем частичного замещения анионов F^- анионами Cl^-.

---

[3] G. Rault, J.L. Adam, F. Smektala, J. Lucas. Fluoride glass compositions for waveguide applications// J. Fuor. Chem. 2001. V. 110. P. 165-173.

[4] П. П. Федоров, Р. М. Закалюкин, Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник. Фториндатные стекла // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 767-779.

Исследования фторидных стеклообразующих систем, в которых одновременно замещены «легкие» катионы более «тяжелыми» и анионы F^- на Cl^-, не проводились.

В настоящее время многообещающим направлением представляется исследование фторидных стекол, активированных РЗЭ. Например, легированные Er^{3+} фторидные стекла перспективны для создания медицинских волоконных лазеров с длиной волны излучения 2,7 мкм, а также волоконных усилителей на длине волны 1,55 мкм для оптоволоконных линий связи.

Цель работы - разработка физико-химических основ методов направленного синтеза «бескислородных» фторидов элементов I-IV групп Периодической системы и стекол на их основе. Выявление взаимосвязи условий синтеза стекол с их физико-химическими и оптическими характеристиками для получения новых оптических материалов, в том числе активированных РЗЭ.

Достижение поставленной цели было связано с решением следующих конкретных **задач**:

1) создание оригинальных методик синтеза фторидов элементов I-IV групп и стекол (ZBLAN), практически свободных от кислоросодержащих примесей, с применением активных фторокислителей - фторидов ксенона, хлора и брома;

2) изучение взаимодействий оксидных соединений РЗЭ, циркония, гафния и тория с фторокислителями – фторидов ксенона, хлора и брома;

3) синтез новых соединений $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ (RE = Sc, Y, Dy-Lu) в двойных системах «REF_3-TbF_4» и «REF_3-CeF_4», изучение их термической устойчивости и возможности использования при синтезе стекол в качестве фторокислителей и РЗ активаторов;

4) разработка методов синтеза стекол на основе тетрафторида гафния, легированных Ce^{3+}, для сцинтилляторов; установление влияния условий синтеза (фторокислительная, окислительная и восстановительная атмосфера), а также

легирующих добавок катионов (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{4+}) на сцинтилляционные свойства стекол;

5) синтез модифицированных фторидных стеклообразующих систем ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF с повышенной устойчивостью к кристаллизации путем введения «тяжелых» ионов (Hf^{4+}, In^{3+}, Pb^{2+}, Gd^{3+}, Cl^{-}) для расширения ИК диапазона пропускания, а также уменьшения релаксационных потерь в активированных РЗЭ стеклах и изучение их спектроскопических свойств.

Объектами исследования являются оксиды и фториды РЗЭ, а также оксиды и фториды циркония, гафния и тория; соединения $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$, где RE = Sc, Y, Dy-Lu; фторцирконатные стекла системы ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (**ZBLAN**), которые обладают физическими и химическими свойствами, характерными для большинства фторидных стекол; стекла на основе фторида гафния системы HfF_4-BaF_2-LnF_3-InF_3-NaF (**HBLIN**), легированные ионами Ce^{3+}, а также стекла на основе фторида гафния системы HfF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF (**HBLAN**), модифицированные более «тяжелыми» ионами (In^{3+}, Pb^{2+}, Gd^{3+}, Cl^{-}).

Научная новизна.

1. Предложены два новых подхода к синтезу фторидов элементов III-IV групп Периодической системы с пониженным содержанием кислорода для получения фторидных стекол, заключающихся в использовании летучих неорганических фторокислителей – фторидов ксенона, хлора и брома, а также нелетучих фторокислителей – внутренних фторирующих агентов – (ВФА) на основе комплексных фторидов тербия (IV) и церия (IV).

2. Изучены взаимодействия дифторида ксенона, тетрафторхлоратов и тетрафторброматов щелочных металлов и фторидов тербия (IV) и церия (IV) с оксидными производными РЗЭ, циркония, гафния и тория; идентифицированы продукты реакций. Установлено, что реакционная способность фторокислителей по отношению к оксидам лантанидов располагается в следующей последовательности XeF_2>ClF_3>BrF_3.

3. В двойных системах «REF_3-TbF_4» обнаружены и охарактеризованы новые соединения состава $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ (RE=Sc, Y, Dy-Lu). Показано, что в ходе термолиза эти соединения выделяют фтор и образуют трифториды РЗЭ, которые входят в состав фторидных стекол и являются РЗ активаторами.

4. Впервые синтезированы перспективные в качестве сцинтилляторов стекла на основе тетрафторида гафния, легированные ионом Ce^{3+}, с дополнительным фторированием исходной шихты фторокислителями (XeF_2, ClF_3, CeF_4); установлено влияние на радиационную стойкость стекол фторокисления и легирующих добавок катионов (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{4+}) в высшей степени окисления.

5. Впервые получены и исследованы устойчивые к кристаллизации стекла типа HBLAN, в которых одновременно замещены «легкие» катионы более «тяжелыми» и анионы F^- на Cl^-. Показано, что по сравнению с фторцирконатными стеклами типа ZBLAN, модифицированные стекла имеют более широкий ИК диапазон пропускания и допускают введение бóльшего количества РЗ активаторов.

6. Осуществлен синтез активированных РЗЭ фторид-хлоридных стекол в системе HfF_4-$BaCl_2$-LnF_3-InF_3-NaF. На основании спектроскопических исследований показано, что стекла, активированные ионом Er^{3+}, представляют собой новую лазерную матрицу.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором взаимосвязанных экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов.

На защиту выносятся:

- результаты комплексного физико-химического исследования реакций взаимодействий фторокислителей (фторидов ксенона, хлора и брома) с оксидами и фторидами РЗЭ, циркония, гафния и тория, позволившие разработать методику получения «бескислородных» фторидов и стекол;

- данные по физико-химическому исследованию систем REF_3-TbF_4 и REF_3-CeF_4, подтверждающие возможность использования соединений, образующихся в этих системах, в качестве ВФА и активаторов при синтезе стекол;
- методы синтеза стекол на основе фторида гафния состава $55HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5 CeF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$ и результаты влияния фторокисления, окислительно-восстановительных условий синтеза, а также катионных примесей (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}) на радиационную стойкость и световыход;
- результаты исследования устойчивости к кристаллизации стекол состава $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, модифицированых путем замещения катионов Al^{3+}, Ba^{2+}, La^{3+} и аниона F^{-} более тяжелыми ионами (In^{3+}, Pb^{2+}, Gd^{3+}, Cl^{-}), определение их оптических свойств и люминесцентных характеристик ионов РЗЭ в стеклах.

Практическая значимость. Разработаны методики синтеза фторидов элементов и стекол, а также изучения реакций с химически активными фторокислителями, которые положены в основу получения фторидов элементов III и IV групп с содержанием примесей кислорода не более 10^{-3} мас. %, что на два порядка ниже, по сравнению с их содержанием в промышленных продуктах. Получены образцы фторцирконатных стекол, не имеющих полос поглощения в ИК диапазоне, которые могут быть основой для создания оптических волокон в ИК установках.

Полученные результаты исследований оптических и спектроскопических свойств стекол на основе тетрафторида гафния, легированных ионами трех- и четырехвалентного церия, явились основой создания новых эффективных материалов для сцинтилляционных датчиков и электромагнитных калориметров ускорителей нового поколения. Разработанная методика синтеза позволяет на порядок повысить радиационную стойкость стекол при γ-облучении.

Расширение диапазона пропускания во фторид-хлоридных стеклах и введение в матрицу стекла бóльшего количества РЗ активаторов может быть использовано для создания новых ИК лазерных материалов. В частности,

синтезированные стекла могут оказаться перспективным лазерным материалом при создания активированной РЗЭ прозрачной стеклокерамики.

Лабораторный электролизер для генерации особо чистого молекулярного фтора, созданный в рамках партнерского проекта “Разработка лабораторного электролизера фтора”, находит практическое применение в компании Air Products and Chemicals Inc. (USA).

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих международных и отечественных конференциях и совещаниях: IX, X, XI International Symposium On Non-Oxide and New Optical Glasses (China 1994, USA 1996, Great Britain 1998); XVI и XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (С.-Петербург, 1998; Москва, 2007); VIII Всесоюзная конференция по химии высокочистых веществ (г.Горький, 1988), IX, X, XI, XII, XIII Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (Н.Новгород. 1997, 2000, 2004, 2007, 2008); VIII, X. Симпозиум по химии неорганических фторидов (г. Полевской, 1987; Москва, 1998); International Conference “Functional Materials” (Ukraine, Crimea. 2007, 2009); IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), ежегодные научные конференции ИОНХ РАН в 1985, 1988, 1998, 2000 и 2010 г.

Отдельные разделы вошли в цикл работ «Синтез и свойства фторидов и оксидов в необычных состояниях окисления», отмеченных Премией Ленинского комсомола за 1989 г., и в цикл работ «Высокочистые вещества и материалы для микроэлектроники и оптики: получение и свойства», отмеченных Премией МАИК/Наука за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах за 2007 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 47 печатных работ, в том числе 17 научных статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, 3 авторских свидетельства, 7 статей в расширенных сборниках трудов и в 18 тезисах докладов на конференциях и совещаниях всероссийского и международного уровня, 2 препринта.

Личный вклад автора заключается в общей постановке цели и задач исследования. Автору принадлежит решающая роль в разработке и реализации экспериментальных подходов, анализе, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов, формулировке выводов, вытекающих из экспериментальных и теоретических исследований. Основная экспериментальная часть работы по синтезу стеклообразующих фторидов во фторокислительной атмосфере выполнена лично автором на оригинальных установках. Диссертация является результатом обобщения многолетних (с 1983 г.) исследований автора, проводимых в лаборатории высокочистых веществ ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН.

Связь работы с научными программами. Работа проводилась при поддержке Программ Президиума РАН в рамках программы «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» (ЦБ-2.19, 8П26, 18П28, 7П.27) и ОХНМ (ОХ2.8, ОХ2.7), РФФИ (гранты № 03-03-32874, 09-03-00435), партнерские проекты с компанией Air Products and Chemicals Inc. (USA).

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка литературы. Она изложена на 199 страницах машинописного текста, иллюстрирована 24 таблицами и 53 рисунками. Список цитируемой литературы состоит из 225 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования, освещены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава I представляет собой обзор литературы, в котором приведены сведения о стеклообразующих фторидных системах, рассмотрены основные методы синтеза стекол на основе фторидов металлов I-IV групп, их физико-химические свойства, способы получения волокон и области применения.

Несмотря на низкочастотный фононный спектр фториндатных стекол и стекол на основе двухвалентных катионов, значительная часть исследований проводится на стеклах типа ZBLAN. Анализ данных показывает, что современные материаловедческие исследования в области фторидных стекол направлены на поиск активированных РЗЭ стекол с широким ИК диапазоном пропускания и высокой оптической однородностью. Целью этих исследований является создание на основе физико-химических и структурных исследований эффективных активных оптических сред в широком спектральном диапазоне.

Из данных о химических свойствах различных фторирующих агентов, использующихся для синтеза фторидов металлов с целью удаления кислородсодержащих примесей перспективным направлением поиска решений проблемы «обескислороживания» фторидов представляется использование методов высокотемпературного фторирования с использованием «мощных» фторокислителей на основе фторидов неметаллов: XeF_2, ClF_3, BrF_3. Кроме того, поиск перспективных ВФА, превращающихся в компоненты фторидных стекол, возможен среди высших фторидов РЗЭ – бинарных и комплексных фторидов Ln(IV).

Глава II. Экспериментальные метода синтеза и исследования стекол на основе фторидов тяжелых металлов I-IV групп. В ней описаны оригинальные методики получения фторидов металлов, позволяющие проводить эксперименты во фторокислительной атмосфере, в частности, представлен изготовленный нами лабораторный электролизер для получения молекулярного фтора и платиновый реактор для синтеза фторидов; описаны установки для синтеза фторидов и стекол в различных газовых средах.

Условия протекания реакций определяли методами термического анализа (ДТА и ТГА), контроль газовой фазы осуществлялся в процессе термолиза с помощью масс-спектрометрии. Состав конечных и промежуточных продуктов устанавливали методами РФА, химического анализа и колебательной спектроскопии.

В качестве исходных веществ использовали фториды металлов I-IV групп с содержанием лимитируемых примесей переходных элементов $5\cdot10^{-4}$ - 10^{-3} мас. %, кислорода на уровне 10^{-1} мас.%, оксиды III-IV групп (средний размер частиц около 1,0 мкм) и хлорид бария квалификации «ос.ч.», а также ClF_3, BrF_3 и XeF_2 с содержанием основного вещества не менее 99,5 мас. %.

Образцы фторцирконатных стекол получали сплавлением в атмосфере осушенного аргона стехиометрических количеств компонентов при 1000ºС (0,25-1 ч) в специально сконструированной вакуумированной печи. Навески предварительно выдерживали при 500ºС для гомогенизации исходной смеси. Полученные слитки стекол отжигали при 270ºС (3-5 ч) во избежание растрескивания образцов. Все операции с навесками проводили в сухой атмосфере.

Серии образцов стекол на основе тетрафторида гафния, легированных примесями, и контрольный образец синтезировали при температуре 840-860°С в атмосфере сухого аргона одновременно в стеклоуглеродных контейнерах с последующим охлаждением со скоростью 30°С/мин в области температуры кристаллизации (440-340°С).

Изучение спектров пропускания в ИК и видимом диапазонах проводили по стандартным методикам на спектрометре Specord M-80. Радиационную стойкость определяли путем измерения наведенного поглощения в области 250-700 нм до и после γ-облучения дозами $5\cdot10^3$ и 10^5 Гр. Спектры пропускания стекол измеряли в области 200-900 нм на спектрометре Specord M-40. Спектры люминесценции стекол снимали в области 200-900 нм на спектрометре КСВУ-23 при возбуждении рентгеновскими лучами. Кристаллические включения и светорассеяние оценивали с помощью микроскопа и He-Ne лазера.

Глава III. Изучение взаимодействия оксидов, оксофторидов и фторидов III (РЗЭ) и IV (циркония, гафния и тория) групп со фторокислителями.

Исследованы реакции взаимоднйствия фторокислителей (XeF_2, BrF_3 и ClF_3) с оксидами и фторидами элементов III (РЗЭ) и IV (Zr, Hf, Th) групп, фазообразование в системах «REF_3–TbF_4» и «REF_3–CeF_4» (RE=Sc, Y, La, Nd,

Sm-Lu), а также взаимодействие фторидов четырехвалентных церия и тербия с кислородсодержащими производными РЗЭ, Zr, Hf, Th.

3.1. Изучение процесса пирогидролиза стеклообразующих фторидных систем методом диаграмм парциальных давлений.

Рассмотрен метод диаграмм парциальных давлений[5], впервые примененный для описания процессов пирогидролиза фторидов, входящих в состав стекла в условиях, приближающихся к условиям синтеза стекол. Изучены равновесия химических реакций фторидов в присутствии паров воды при 800К, позволяющие определить области существования конденсированных фторидов в зависимости от газовой фазы. На примере системы ZrF_4-BaF_2-AlF_3-GdF_3 проведен термодинамический анализ процессов пирогидролиза и рассмотрено построение диаграмм с учетом равновесий сублимации твердых фаз. Проведенные расчеты показали, что склонность к пирогидролизу у три- и тетрафторидов выше, чем у фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Это является основной причиной того, что кислородными примесями загрязняются в наибольшей степени именно фториды РЗЭ, циркония, гафния и тория. Поэтому нами особое внимание уделено удалению кислорода из фторидов этих элементов.

3.2. Взаимодействие оксидов элементов III-IV групп со фторокислителями XeF_2, BrF_3 и ClF_3.

С целью получения фторидов элементов III-IV групп, свободных от кислородсодержащих примесей, комплексом физико-химических методов изучены реакции взаимодействия оксидов указанных элементов с неорганическими фторокислителями – фторидами ксенона, хлора и брома. Ранее окислители такого рода для удаления кислородсодержащих примесей из неорганических фторидов не использовались.

---

[5] Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 159 с.

Установлено, что взаимодействие оксидов РЗЭ, Zr, Hf, Th с дифторидом ксенона приводит к образованию три- (Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) или тетрафторидов элементов (Ce, Tb, Zr, Hf, Th) (рис. 1, табл. 1).

Как видно из рис. 1, реакция носит взрывообразный характер, т.е. выделение теплоты происходит с большой скоростью и в узком интервале температур. Развивающаяся ударная нагрузка достигает 5-10 МПа·с. Фторирование оксидов происходит постадийно, с образованием в качестве промежуточных продуктов оксофторидов состава LnOF, MOF_2 (данные ДТА, РФА, химический анализ) в соответствии с уравнениями:

$$Ln_2O_3 + XeF_2 \rightarrow 2LnOF + Xe + 0{,}5O_2 \quad (1)$$

$$LnOF + XeF_2 \rightarrow LnF_3 + Xe + 0{,}5O_2 \quad (2)$$

В большинстве случаев взаимодействие Ln_2O_3 с газообразным XeF_2 протекает при t ~ 350°C.

Оксиды четырехвалентных металлов реагируют с XeF_2 по следующим суммарным уравнениям:

$$CeO_2 + 2XeF_2 \rightarrow CeF_4 + 2Xe + O_2 \quad (3)$$

$$"Pr_6O_{11}" + 9XeF_2 \rightarrow 6PrF_3 + 9Xe + 5{,}5O_2 \quad (4)$$

$$"Tb_4O_7" + 6XeF_2 \rightarrow TbF_3 + 6Xe + 3{,}5O_2 \quad (5)$$

$$TbF_3 + 0{,}5XeF_2 \rightarrow TbF_{3,75} + 0{,}125XeF_2 + 0{,}375Xe \rightarrow TbF_4 + 0{,}5Xe \quad (6)$$

$$M^{IV}O_2 + 2XeF_2 \rightarrow MF_4 + 2Xe + O_2 \ (M^{IV}=Zr, Hf, Th) \quad (7)$$

Процессы (3)-(7) протекают также постадийно с образованием соответствующих оксофторидов в качестве промежуточных продуктов.

Таблица 1. Условия взаимодействия оксидов РЗЭ, Zr, Hf, Th (M^I=K, Rb, Cs) со фторирующими агентами

Оксид	Средний размер частиц (мкм)	Температура начала взаимодействия (±5ºС)		
		XeF_2	M^ICIF_4	M^IBrF_4
Sc_2O_3	1,1	210	55	170
Y_2O_3	1	195	90	135
La_2O_3	0,7	330	125	340
CeO_2	0,6	295*	90*	180*
"Pr_6O_{11}"	1,1	170	120*	280
Nd_2O_3	1	380	155	290
Sm_2O_3	0,9	345	120	340
Eu_2O_3	1,1	120	115	235
Gd_2O_3	1,1	335	120	405
"Tb_4O_7"	1	195(→TbF_3) 475(→TbF_4) *	85*	180*
Dy_2O_3	0,8	375	120	430
Ho_2O_3	0,9	350	110	380
Er_2O_3	0,6	320(→ErOF)	100	355
		435(→ErF_3)		
Tm_2O_3	1,2	350	95	405
Yb_2O_3	1	330	90	325
Lu_2O_3	1,1	360	80	360
ZrO_2	0,8	190	85	180
HfO_2	1	200	75	140
ThO_2	1	225	80	130

* отмечено образование четырехвалентных лантанидов в продуктах фторирования

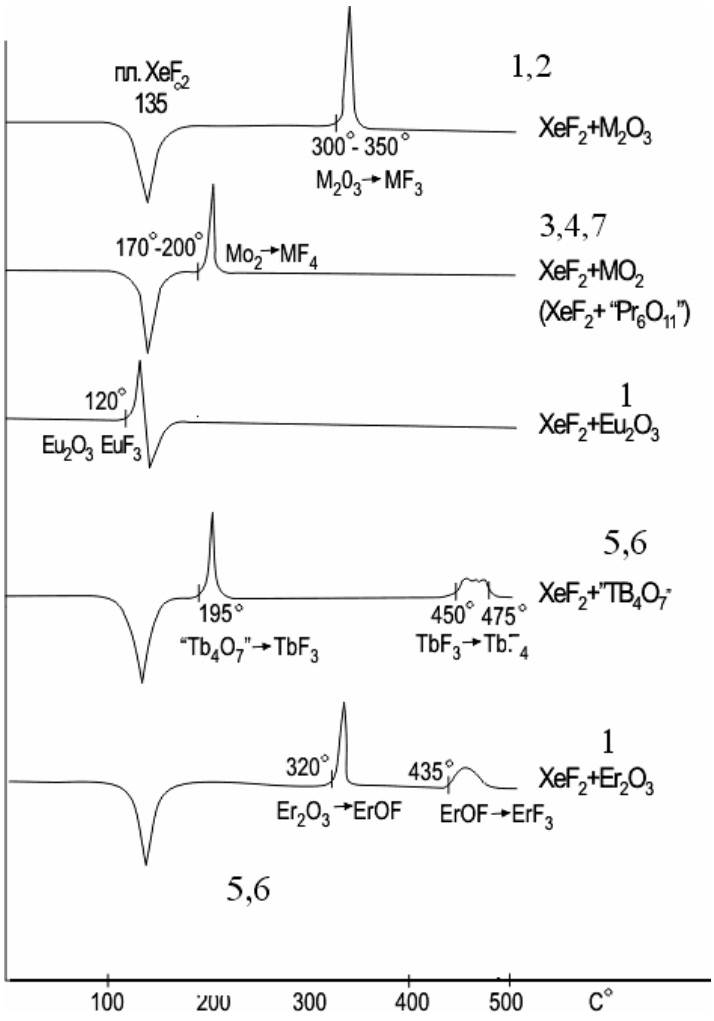

Рис. 1. Кривые ДТА взаимодействия стехиометрических смесей оксидов РЗЭ, Zr, Hf, Th с дифторидом ксенона по уравнениям реакций 1-7.

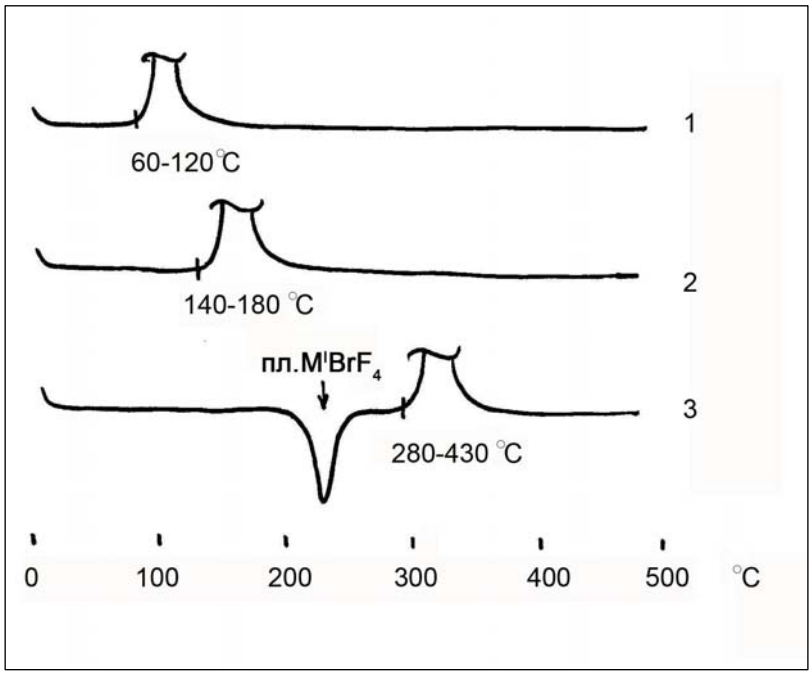

Рис. 2. Кривые ДТА взаимодействия оксидов РЗЭ, Zr, Hf, Th:

1- с $M^{I}ClF_4$;

2 - $M^{I}BrF_4$ (оксиды Sc, Y, Ce, Tb, Zr, Hf, Th);

3 - с $M^{I}BrF_4$ (оксиды Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er).

Взаимодействие фторидов хлора и брома с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются компонентами шихты, приводит к образованию комплексов – фторгалогенатов, которые также являются сильными окислителями, поэтому мы провели изучение реакций фторирования оксидов РЗЭ, Zr, Hf, Th тетрафторброматами и тетрафторхлоратами щелочных металлов. Оксиды изучаемых элементов взаимодействуют с $M^{I}HalF_4$ (M^{I}= K, Rb, Cs; Hal=Cl, Br), как и в случае с XeF_2, взрывообразно (рис.2). Конечными продуктами являются соответствующие фторокомплексы состава $M_3M^{IV}F_7$ для Zr, Hf и Th и фторокомплексы трех- или четырехвалентных лантанидов. Исходя из данных наших экспериментов, взаимодействия тетрафторброматов с кристаллическими оксидами РЗЭ, Zr, Hf и Th протекают выше $t_{пл}$. $MBrF_4$ ($t_{пл}$ $KBrF_4$, $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ составляют соответственно 260°C, 240°C и 210°C) (рис. 2, табл. 1) с образованием фторокомплексов четырехвалентных лантанидов $M^{I}_3Ln^{IV}F_7$ для Ce и Tb по уравнениям (8-11):

$$6M^{I}BrF_4 + Ln_2O_3 \rightarrow 2M^{I}_3Ln^{III}F_6 + 1{,}5O_2 + 3BrF + 3BrF_3 \ (M^{I}=K, Rb, Cs) \quad (8)$$

$$18M^{I}BrF_4 + "Pr_6O_{11}" \rightarrow 6M^{I}Pr^{III}F_6 + 5{,}5O_2 + 9BrF + 9BrF_3 \quad (9)$$

$$3M^{I}BrF_4 + MO_2 \rightarrow 2M_3M^{IV}F_7 + O_2 + 2BrF + BrF_3 \ (M=Ce, Zr, Hf, Th) \quad (10)$$

$$12M^{I}BrF_4 + "Tb_4O_7" \rightarrow 4M_3Tb^{IV}F_7 + 3{,}5O_2 + 8BrF + 4BrF_3 \quad (11)$$

В отличие от тетрафторброматов, тетрафторхлораты ($MClF_4$) фторируют оксиды ниже температуры плавления (60-150°C), переводя в четырехвалентное состояние Ce^{+4}, Tb^{+4}, Pr^{+4} и Dy^{+4} по уравнениям (12-16) :

$$6M^{I}ClF_4 + Ln_2O_3 \rightarrow 2M^{I}_3Ln^{III}F_6 + 1{,}5O_2 + 3ClF + 3ClF_3 \quad (12)$$

$$18M^{I}ClF_4 + "Pr_6O_{11}" \rightarrow 6M^{I}_3Ln^{IV}F_7 + 5{,}5O_2 + 12ClF + 6ClF_3 \quad (13)$$

$$12M^{I}ClF_4 + "Tb_4O_7" \rightarrow 4M^{I}_3Tb^{IV}F_7 + 3{,}5O_2 + 8ClF + 4ClF_3 \quad (14)$$

$$3M^{I}ClF_4 + MO_2 \rightarrow M^{I}_3M^{IV}F_7 + O_2 + 2ClF + ClF_3 \quad (15)$$

$$CsClF_4 + Dy_2O_3 \rightarrow 2\ Cs_3Dy^{IV}F_7 + 1{,}5O_2 + 4ClF + 2ClF_3 \quad (16)$$

Фторпразеодиматы (IV) образуются только по реакции с $M^{I}ClF_4$, но не с $M^{I}BrF_4$, а окисление Dy^{III} до Dy^{IV} зафиксировано лишь при нагревании смеси

{$CsClF_4$+Dy_2O_3}. Во всех остальных случаях конечные продукты реакций содержат только Ln^{III}. Как нами показано, круг редкоземельных элементов, переходящих в четырехвалентное состояние по реакциям с тетрафторгалогенатами щелочных металлов существенно шире, чем при фторировании оксидов лантанидов дифторидом ксенона. Причиной этого является введение в систему щелочного катиона, значительно повышающего устойчивость Ln^{IV} к восстановлению до Ln^{III} (данные ДТА, РФА, ИК спектроскопии (рис. 3, 4)). Для сравнения отметим, что дифторид ксенона в аналогичных условиях в присутствии щелочного катиона окисляет трехвалентные Ln^{III} до четырехвалентных Ln^{IV} (Ln^{IV}= Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Tm)[6]

$$M_3Ln^{III}F_6 + ½\ XeF_2 \rightarrow ½\ Xe\ +\ M_3Ln^{IV}F_7 \qquad (17)$$

Полученные экспериментальные данные о переходах $Ln^{III} \rightarrow Ln^{IV}$ в реакциях с изучаемыми фторокислителями позволили получить ряд устойчивости четырехвалентных лантанидов $Ce^{IV}>Tb^{IV}>Pr^{IV}>Dy^{IV}$. Этот ряд полностью согласуется с известной тенденцией изменения устойчивости четырехвалентного состояния окисления для ряда лантанидов во фторокомплексах с катионом щелочного металла во внешней сфере[7]:

$$Ce^{IV}>Tb^{IV}>Pr^{IV}>Dy^{IV}>Tm^{IV}>Nd^{IV}$$

Кроме того, результаты исследований позволили расположить использовавшиеся фторокислители в следующий ряд изменения их реакционной способности по отношению к изучаемым оксидам:

$$XeF_2>ClF_3>BrF_3$$

---

[6] Спицын В.И., Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. Стабилизация высшего состояния окисления РЗЭ во фторидных и оксидных системах // Ж. неоган. химии. 1986.Т.31. С.2764-2771.

[7] Ю.М. Киселев, Ю.Д. Третьяков. Проблема стабилизации состояний окисления и некоторые закономерности Периодической системы элементов // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 401-415

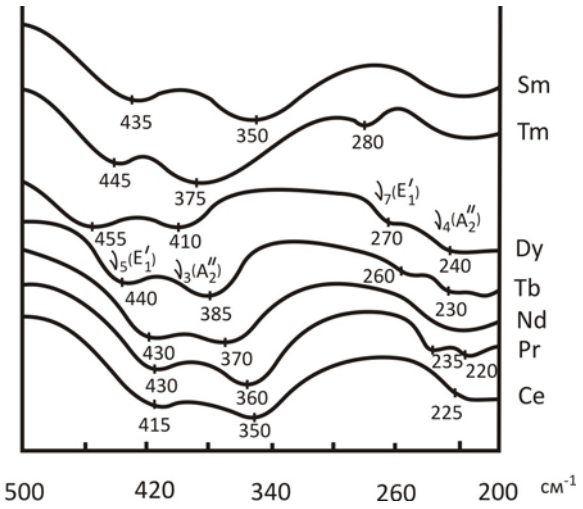

Рис. 3. ИК спектры $Cs_3Ln^{IV}F_7$, образующихся по реакциям анионных фторокомплексов неметаллов с фторидами РЗЭ[8]

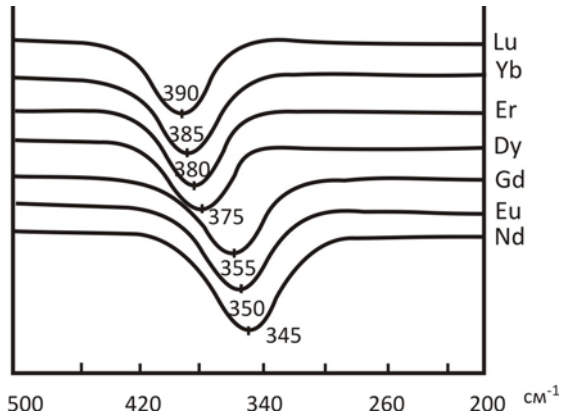

Рис. 4. ИК спектры $Cs_3Ln^{III}F_6$, образующихся по реакциям анионных фторокомплексов неметаллов с фторидами РЗЭ

В отличие от оксидов РЗЭ, циркония, гафния и тория, взаимодействие $CsHalF_4$ с фторидами LnF_3 и MF_4 начинается сразу же после плавления фторгалогенатов (180°C - $CsClF_4$ и 210°C – $CsBrF_4$) в широком интервале температур (рис. 5) (данные ДТА, РФА, ИК спектроскопии и химического анализа). Экзоэффект на кривых ДТА, отвечающий взаимодействию реагентов, частично перекрывает эндоэффект плавления M^IHalF_4. Экзоэффекты на кривых нагревания имеют сложный профиль вследствие многостадийности химических превращений в системах {LnF_3 или MF_4+ M^IHalF_4}. Состав продуктов реакции идентичен составу для процессов фторирования оксидов и зависит от соотношения исходных реагентов и времени синтеза.

Так как вопрос удаления примесей кислорода, содержащихся в трифторидных фазах, при помощи фторокислителей прежде не рассматривался, нами проведено изучение фторирования легированных кислородом фторидных фаз $LnF_{3-x}O_{x/2}$ и $MF_{4-x}O_{x/2}$ ($x \leq 0{,}01$) и соответствующих LnF_3 и MF_4 с помощью XeF_2, ClF_3 и BrF_3 при повышенной температуре. Вода, адсорбированная поверхностью фторидов или внедрившаяся в пустоты кристаллической решетки фаз LnF_3, удаляется при нагревании этих веществ с небольшим количеством

[8] Съемка и расшифровка ИК спектров гекса- и гептафторлантанидатов цезия проводилась проф. Н.А.Чумаевским (ИОНХ РАН).

XeF_2, ClF_3 и BrF_3 при 50-100°C в течение 1-2 ч. Фторирование легированных кислородом фторидов происходит без заметного термического эффекта. Поэтому процесс удаления кислорода из LnF_3 и MF_4 проводили выдерживанием смесей в никелевом автоклаве при 100-600°C в течение 1-70 ч, с последующим изучением продуктов реакции методами РФА и химического анализа на кислород[9]. Как видно из рис. 6, XeF_2, ClF_3 и BrF_3 вытесняют кислород из фторидных фаз выше 300-350°C, т.е. примерно при той же температуре, при которой осуществляются превращения индивидуальных оксидов в соответствующие три- или тетрафториды.

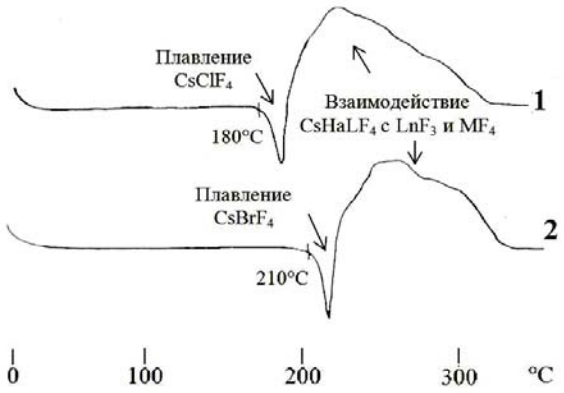

Рис. 5. Кривые ДТА взаимодействия фторидов РЗЭ, циркония, гафния и тория:
1- с тетрафторхлоратом ($CsClF_4$) и
2- тетрафторброматом ($CsBrF_4$).

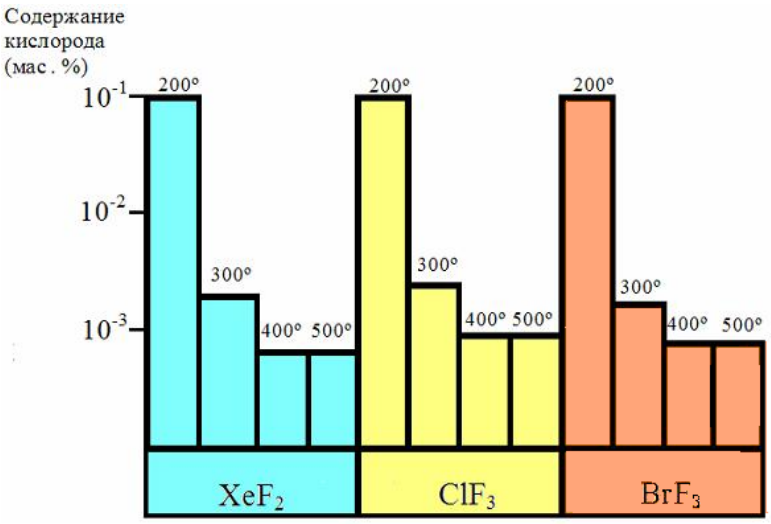

Рис. 6. Условия удаления примесей кислорода из фторидов РЗЭ, циркония, гафния и тория при повышенной температуре фторидами ксенона (XeF_2), хлора (ClF_3) и брома (BrF_3).

[9] Анализ на кислород проводился методом восстановительного плавления совместно с сотрудником Института структурной макрокинетики РАН Ю.Н. Бариновым.

Таким образом, XeF_2, ClF_3 и BrF_3 как фторирующие агенты в процессах удаления легирующих примесей кислорода из фторидных фаз, в отличие от реакций с оксидами, ведут себя практически одинаково. Это, вероятнооче-видно, связано с тем, что протекание процессов дофторирования определяется диффузией молекул фторирующего агента сквозь поверхность зерен к их центру и не сопровождается образованием новых фаз. Содержание примесей кислорода в образцах фторидов РЗЭ, Zr, Hf, Th после их обработки фторидами ксенона, хлора и брома или тетрафторгалогенатами ($CsHalF_4$) по данным метода восстановительного плавления, составляет не более 10^{-3} мас. % (рис. 6).

3.3 Изучение систем «REF_3 – TbF_4» и «REF_3 – CeF_4» (RE =Sc, Y, La, Nd, Sm-Lu)

Помимо анионных фторокомплексов, фториды четырехвалентных РЗЭ также являются эффективными источниками фтора. Введение в исходную смесь таких ВФА, как фториды четырехвалентных церия и тербия, обуславливает необходимость предварительного изучения возможных химических превращений в стеклообразующих системах. Первой стадией синтеза фторидных стекол является спекание составляющих их компонентов при 500°С, в результате которого возможны твердофазные взаимодействия реагентов. Такой подход также необходим для поиска новых соединений четырехвалентных РЗЭ, способных выступать в качестве ВФА. В частности, были изучены взаимодействия в системах REF_3–TbF_4 и REF_3–CeF_4 (RE=Sc, Y, La, Nd, Sm-Lu). В качестве исходных реагентов использовали смеси $\{REF_3F_3+Tb(Ce)F_3\}$ или твердые растворы $RE_xTb(Ce)_{1-x}F_3$, фторирование которых дифторидом ксенона протекает по следующим реакциям:

$$0{,}5XeF_2 + TbF_3 + xREF_3 = TbF_4 + xREF_3 + 0{,}5Xe$$

$$\frac{1-x}{2}XeF_2 + RE_xTb_{1-x}F_3 = xREF_3 + (1-x)TbF_4 + \frac{1-x}{2}Xe \qquad (18)$$

$$0{,}5XeF_2 + CeF_3 + xREF_3 = CeF_4 + xREF_3 + 0{,}5Xe$$

$$\frac{1-x}{2}XeF_2 + RE_xCe_{1-x}F_3 = xREF_3 + (1-x)CeF_4 + \frac{1-x}{2}Xe \qquad (19)$$

При фторировании твердых растворов $RE_xTb_{1-x}F_3$ (на основе ромбического TbF_3) или $RE_xCe_{1-x}F_3$ в продуктах реакций (18) и (19) фазы LnF_3 и TbF_4 или CeF_4 полностью разделяются. Окисление трехвалентных Tb и Ce в смесях или твердых растворах происходит в тех же условиях, что и для индивидуальных фторидов церия и тербия[10].

Установлено, что соединения в системах «REF_3–CeF_4» и «LnF_3—TbF_4» (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) не образуются. В системах REF_3—TbF_4 (RE=Sc, Y, Tb-Lu) фиксируются индивидуальные фазы состава $REF_3^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ (данные РФА и химического анализа). Обнаружено восемь новых изоструктурных соединений, кристаллизующихся в моноклинной сингонии (табл. 2). Они образуются при длительном выдерживании смесей {REF_3+TbF_4} (от 5 до 500 ч; 400-450°C, XeF_2):

$$REF_3 + 3TbF_4 \rightarrow RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3 \qquad (20)$$

Для соединений $RE(TbF_5)_3$ можно записать кристаллохимическое условие существования этих фаз $R_{RE^{III}} : R_{Tb^{IV}} < 1,19$ (R_i – ионные радиусы для к.ч.= 8, R_{Tb}=0,88 Å). Существование соединений четырехвалентных церия и тербия согласуются с концепцией стабилизации высших состояний окисления и теорией о матричной стабилизации неустойчивых состояний окисления[11] во фторидных матрицах.

---

[10] Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Ильинский А.Л. О реакции XeF_2 с трифторидом церия и тербия // Ж. неорган. Химии. 1985. Т. 30. №4. С. 835-839.

[11] Ю.М. Киселев. О матричной стабилизации неустойчивых состояний окисления d- и f-переходных металлов // Успехи химии. 2009. Т. 78. №1. С. 3-23.

Таблица 2. Параметры моноклинных кристаллических решёток $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$

Ln	a, Å	b, Å	c, Å	β, °
Tb	5,320(6)	6 ,290(8)	8,142(9)	106,19(7)
Dy	5,283(9)	6,259(6)	8,212(9)	105,70(8)
Ho	5,272(7)	6,228(4)	8,162(7)	105,44(7)
Y	5,228(7)	6,227(4)	8,182(8)	105,67(9)
Er	5,262(8)	6,207(6)	8,141(7)	105,19(7)
Tm	5,231(7)	6,294(5)	8,118(8)	107,01(8)
Yb	5,216(8)	6,207(6)	8,115(8)	105,66(9)
Lu	5,222(9)	6,195(7)	8,109(9)	105,14(6)
Sc	5,105(5)	6,152(6)	8,004(9)	104,86(9)

Исследование термической устойчивости соединений двойных фторидов состава $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ (RE=Sc, Y, Tb-Lu) по данным РФА, ТГА и масс-спектрометрии (рис. 7, табл. 3) показало, что они разлагаются эндотермически с выделением молекулярного фтора при 500-550°C и образованием твердого раствора на основе ромбического TbF_3, т.е. в условиях, идентичных разложению индивидуального TbF_4[12].

$$RE(TbF_5)_3 \rightarrow 4RE_{0,25}Tb_{0,75}F_3 + 1,5F_2\uparrow \qquad (21)$$

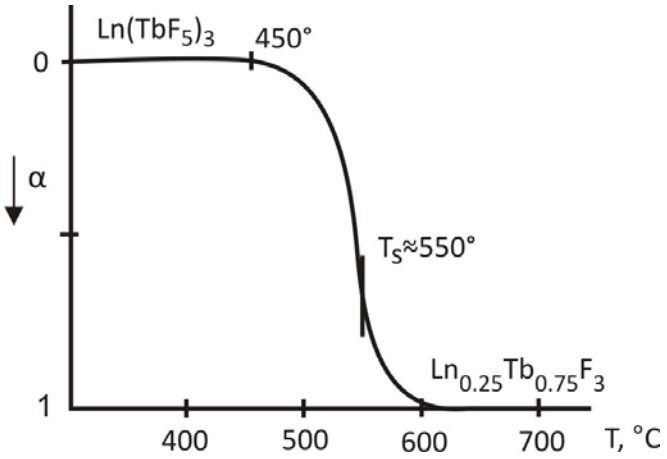

Рис. 7. Термоаналитическая кривая потери массы при нагревании фторидов тербия (IV) в условиях ТГА.

[12] Сидоров Л.Н., Киселев Ю.М., Коробов М.В., Горяченков С.А., Никулин В.В. О термической устойчивости тетрафторида тербия // Ж. нерган. химии. 1985. Т. 30. С. 2530-2533.

Таблица 3. Интенсивности молекулярных пучков фтора, генерирующихся при термолизе Ln $(TbF_5)_3$ (мол/см^3)[13]

t,°C	RE / Tb	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Sc	TbF_4
357	$1{,}2\cdot10^{13}$	$8{,}2\cdot10^{12}$	$9{,}9\cdot10^{12}$	-	$1{,}0\cdot10^{13}$	$1{,}0\cdot10^{13}$	$8{,}9\cdot10^{12}$	-
367	-	$1{,}7\cdot10^{13}$	$1{,}8\cdot10^{13}$	$1{,}6\cdot10^{13}$	-	$1{,}3\cdot10^{13}$	$2.0\cdot10^{13}$	$1{,}5\cdot10^{13}$
378	$3{,}8\cdot10^{13}$	-	-	$4{,}2\cdot10^{13}$	$3{,}7\cdot10^{13}$	-	$4{,}0\cdot10^{13}$	$4{,}0\cdot10^{13}$
387	$6{,}9\cdot10^{13}$	-	$8{,}3\cdot10^{13}$	-	$6{,}0\cdot10^{13}$	$8{,}6\cdot10^{13}$	-	$7{,}4\cdot10^{13}$
403	$3{,}2\cdot10^{14}$	$2{,}5\cdot10^{14}$	$2{,}1\cdot10^{14}$	$3{,}9\cdot10^{14}$	-	-	$3{,}3\cdot10^{14}$	-
410	-	$5{,}8\cdot10^{14}$	-	$6{,}9\cdot10^{14}$	-	$5{,}0\cdot10^{14}$	-	$7{,}6\cdot10^{14}$
430	$2{,}1\cdot10^{15}$	-	$3{,}0\cdot10^{15}$	$3{,}2\cdot10^{15}$	$2{,}8\cdot10^{15}$	-	$3{,}6\cdot10^{15}$	$2{,}6\cdot10^{15}$
462	$1{,}0\cdot10^{15}$	$8{,}4\cdot10^{14}$	$9{,}0\cdot10^{14}$	-	-	$7{,}4\cdot10^{14}$	-	-
473	$9{,}8\cdot10^{13}$	-	-	$4{,}4\cdot10^{13}$	$5{,}8\cdot10^{13}$	-	$7{,}0\cdot10^{13}$	$4{,}0\cdot10^{13}$

Величины давления пара фтора над TbF_4 и $RE(TbF_5)_3$ практически не зависят от иона Ln^{III} (табл. 3). Это позволяет считать, что энергия Гиббса образования $RE(TbF_5)_{3(к)}$ из соответствующих $REF_{3(к)}$ и $TbF_{4(к)}$ невелика и находится в пределах $(-12{,}55) \div (-20{,}92) \le \Delta G^0_{компл.} \le 0$ кДж/моль.

3.4. Взаимодействие фторидов четырехвалентных церия и тербия с кислородсодержащими производными РЗЭ, Zr, Hf, Th

Тетрафторид тербия и соединения $RE(TbF_5)_3$ реагируют с кислородсодержащими производными РЗЭ, Zr, Hf и Th в области своей термической нестабильности (500-550°C), восстанавливаясь до Tb^{III} и вытесняя кислород из фторируемых веществ. Тетрафторид церия реагирует с оксидами РЗЭ, Zr, Hf и Th около 800°C и выше, образуя продукты, содержащие Ce^{III}, в которых отсутствуют оксофторидные фазы.

---

[13] Масс-спектрометрические исследования проведены в лаборатории проф. Л.Н.Сидорова (Химический факультет МГУ).

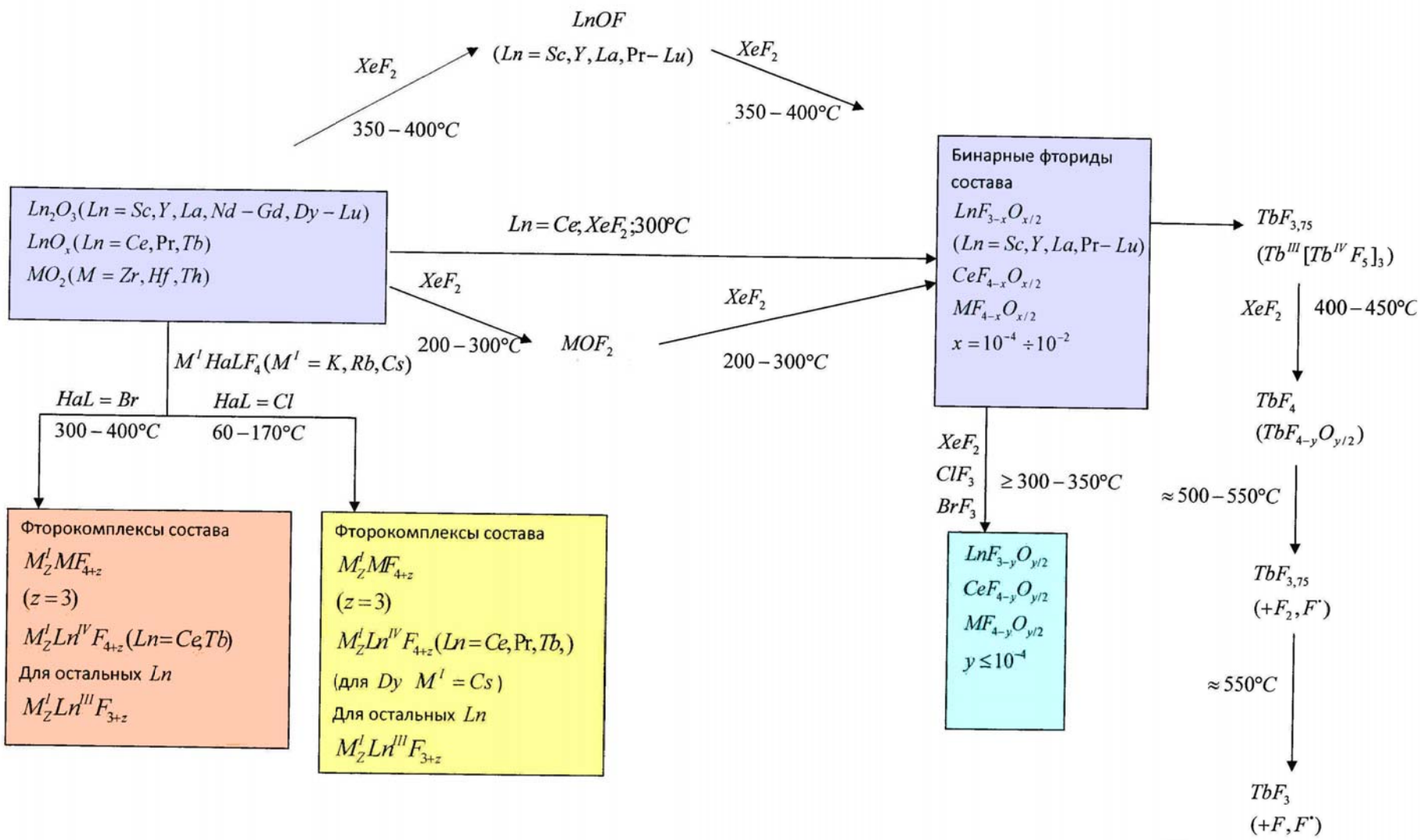

Рис. 8. Химические превращения соединений РЗЭ, циркония, гафния и тория с участием фторирующих агентов

Более того, четырехвалентные бинарные и комплексные фториды лантанидов химически не связывают кислород, находящийся в парах воды, в процессах пирогидролиза при 100-200°С. Он также не накапливается в твердой фазе и удаляется из системы вместе с HF в виде газообразных продуктов.

Основная идея использования таких веществ состоит в том, что фториды Ln^{IV} способны или непосредственно генерировать элементный фтор, или проявлять на границах раздела фаз окислительные свойства и выступать в качестве ВФА (доноров фтора), восстанавливаясь до фторидов Ln^{III}, которые, как известно, входят в состав многих классов фторидных стекол.

Таким образом, фториды четырехвалентных РЗЭ также могут применяться для дофторирования шихты, особенно в тех случаях, когда рассматриваются стекла, легированные РЗ активаторами.

Полученные экспериментальные данные (рис.8) о взаимодействии фторокислителей с соединениями РЗЭ, циркония, гафния и тория, фториды которых образуют многокомпонентные стекла, позволили определить условия получения «бескислородных» компонентов шихты и разработать методы синтеза фторидных стекол, пригодных для ИК оптики.

В результате, наиболее перспективным направлением поиска решений проблемы «обескислороживания» фторидов представляется:

- применение методов высокотемпературного фторирования с использованием мощных фторокислителей XeF_2, ClF_3, BrF_3.

- введение в исходные смеси кристаллических фторокислителей – ВФА, способных в ходе термолиза реагировать с примесями оксидов и удалять кислород из конденсированной фазы, образущимися фторидами лантанидов, которые являются компонентами стекол.

Глава IV. Синтез фторцирконатных стекол с пониженным содержанием кислорода и их ИК спектроскопическое исследование.

Результаты проведенных исследований были положены в основу разработки метода синтеза «бескислородных» фторидов. В качестве модельного

образца выбрано фторцирконатное стекло состава $55{,}8ZrF_4 \cdot 14{,}4BaF_2 \cdot 5{,}8LaF_3 \cdot 3{,}8AlF_3 \cdot 20{,}2NaF$. Основываясь на химических свойствах фторидов ксенона, хлора, брома, тетрафторидов церия и тербия, а также тетрафторгалогенатов щелочных металлов нами были синтезированы образцы стекол, ИК спектры которых представлены на рис. 9.

Во всех полученных образцах ИК спектроскопические и химико-аналитические исследования показали, что синтез стекол из шихты без предварительной обработки фторокислителями приводит к получению образцов с примесью кислорода и гидроксильных групп на уровне $\sim 10^{-1}$ мас.%. Концентрацию кислорода до и после обработки фторокислителями определяли методом восстановительного плавления с последующим хроматографическим определением кислорода в форме CO. Она составляла $\sim 10^{-1}$ и 10^{-3} мас. % соответственно. Предварительная обработка шихты фторидами неметаллов (XeF_2, ClF_3, BrF_3) или выдерживание смесей с фторгалогенатами щелочных металлов при 300-350° приводит к снижению общего содержания кислорода в шихте и, следовательно, в стеклах до 10^{-3} мас. % (предел обнаружения хроматографического метода). Отсутствие пиков CO на хроматограммах свидетельствует о том, что концентрация кислорода во фторидах после обработки не превышает 10^{-3} мас. %, т.е. на два порядка меньше, чем в исходных фторидах.

Также значительное снижение концентрации кислородсодержащих примесей подтверждено методом ИК спектроскопии. Так, в ИК спектрах образцов фторцирконатных стекол, полученных из промышленных фторидов, присутствует широкая ассиметричная полоса поглощения с максимумом при λ=3400-3450 см$^{-1}$ (3,0-2,9 мкм), отвечающая валентным колебаниям OH^-группы (рис. 9, кривая 1). Форма и положение этой полосы свидетельствует о существовании в объеме стекла водородных связей типа ~O-H···F~. Полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей M-O, находятся на краю многофононного поглощения.

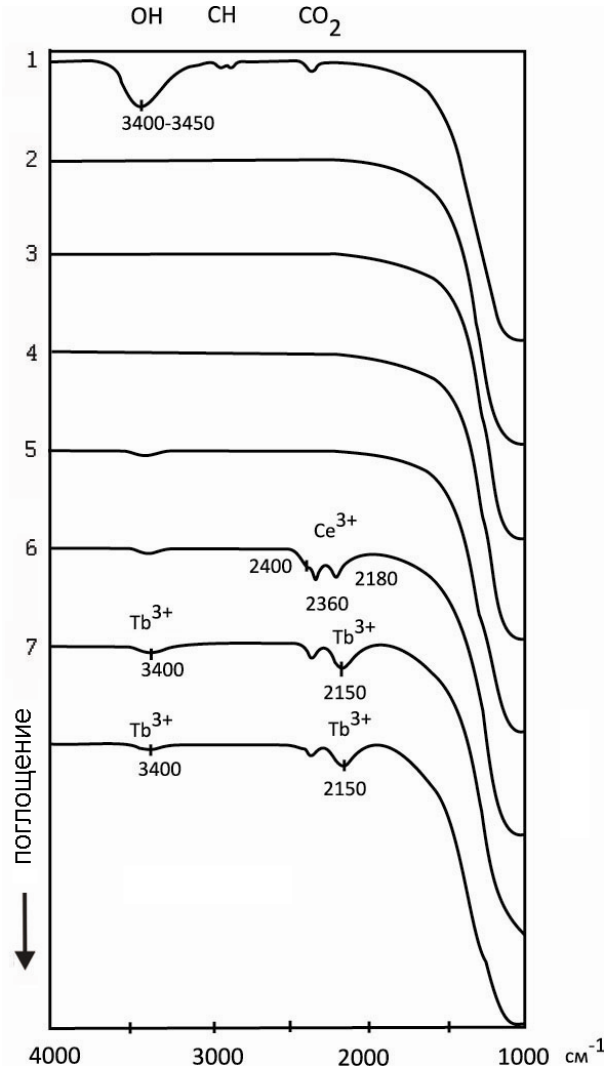

Рис. 9. ИК спектры пропускания стекла ZBLAN:

1- синтез из промышленных фторидов чистотой 99,95 мас. %;

2- с предварительной обработкой шихты дифторидом ксенона,

3 - трифторидами хлора и

4 - брома;

5- с добавлениями в исходную шихту $M^{I}BrF_4$,

6 - CeF_4,

7 - TbF_4,

8 - $Er(TbF_5)_3$.

Сопоставление результатов ИК спектроскопии и данных по определению суммарного количества кислорода методом восстановительного плавления показало, что концентрация гидроксильных групп коррелирует с общим содержанием кислорода.

При обработке исходной шихты фторирующими агентами полоса, отвечающая колебаниям OH^- групп, исчезает (рис.9). В ИК спектрах стекол, синтезированных с добавками ВФА на основе четырехвалентных лантанидов, наблюдаются полосы поглощения иона Ce^{3+} при $\lambda_{макс}$ =4,23 и 4,59 мкм и иона Tb^{3+} при $\lambda_{макс}$=1,99, 2,94, 4,65 мкм. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} образуются при взаимодействии с кислородом и способны частично маскировать рабочий ИК диапазон фторидных стекол. Стекла ZBLAN синтезированы практически со всеми фторидами РЗЭ, LnF_4 и $RE(TbF_5)_3$, что может иметь значение для по-

лучения активированных фторидных стекол. Однако, с точки зрения прозрачности в ИК области наиболее перспективны CeF_4, TbF_4 и $Er(TbF_5)_3$, т.к. они не имеют полос поглощения в спектрах.

В результате проведенного исследования выработаны общие методологические подходы к синтезу фторидных стекол с обработкой шихты в химически активных средах (фтор, дифторид ксенона, трифториды хлора и брома), приводящие к уменьшению концентрации кислорода во фторидах и синтезированных стеклах на два порядка (до 10^{-3} мас. %), по сравнению с концентрацией кислорода в исходных фторидах (10^{-1} мас. %). Значительное снижение концентрации кислородсодержащих примесей подтверждено ИК спектроскопически и методом восстановительного плавления. Показана возможность легирования фторидных стекол фторидами четырехвалентных лантанидов и соединениями $RE(TbF_5)_3$, что представляет значительный интерес для получения активированных стекол, с одной стороны, и удаления кислородсодержащих примесей, с другой стороны.

Глава V. Синтез сцинтиллирующих стекол на основе тетрафторида гафния, легированных ионами Ce^{3+}.

Стекла на основе тетрафторида гафния системы HfF_4-BaF_2-CeF_3-AlF_3-NaF-InF_3 характеризуются малыми временами высвечивания, высокой плотностью и малой радиационной длиной. Они прозрачны в диапазоне 0,295-7 мкм и люминесцируют в УФ части спектра ($\lambda_{макс}$ = 320 нм) при γ- облучении. Благодаря этим свойствам, они перспективны для создания быстрых сцинтилляторов, используемых в ядерной технике и физике высоких энергий. В частности, их используют при создании электромагнитных калориметров ускорителей нового поколения. Однако, их недостатком является относительно низкая радиационная стойкость по сравнению с кристаллическими сцинтилляторами CeF_3 и $PbWO_4$. С целью улучшения их свойств нами синтезированы стекла на основе HfF_4, и изучены факторы, влияющие на све-

товыход и радиационную стойкость. Эксперименты проводили на стеклах состава $53HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5CeF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$.

5.1. Влияние фторокисления на сцинтилляционные свойства стекол.

Известно, что примеси кислорода и электронные дефекты «Hf^{3+}», образующиеся во фторидных стеклах при синтезе[14], приводят к возникновению радиационных центров окраски после γ- облучения по схемам:

$$O^{2-} \xrightarrow{\lambda} O^{-} + e^{-} \tag{22}$$

$$Hf^{3+} \xrightarrow{\lambda} Hf^{4+} + e^{-} \tag{23}$$

Для удаления кислородсодержащих примесей и дефектов «Hf^{3+}», изучена эффективность метода дофторирования шихты летучими неорганическими фторокислителями - фторидами ксенона и хлора (ClF_3,{ClF_3+F_2}, XeF_2) и фторидом церия в качестве ВФА.

Радиационную стойкость стекол оценивали по спектрам пропускания путем измерения наведенного поглощения в области 250-700 нм до и после γ-облучения дозой $5 \cdot 10^3$ Гр. Как видно из рис. 10, снижение пропускания после γ-облучения в образце, полученном из шихты, обработанной трифторидом хлора, заметно меньше (кривая 3), чем в контрольном образце (кривая 2). Это связано с удалением дефектов «Hf^{3+}» и кислородсодержащих примесей из исходных компонентов, в первую очередь, из HfF_4:

$$2HfO_2 + 4ClF_3 \rightarrow 2HfF_4 + 2O_2 + 4ClF \tag{24}$$

$$HfO_2 + 2\,XeF_2 \rightarrow HfF_4 + 2Xe + O_2 \tag{25}$$

Аналогичные результаты были получены при использовании дифторида ксенона.

Следовательно, предварительная обработка шихты фторокислителями приводит к значительному повышению радиационной стойкости.

---

[14] A.J. Drehman. Crystallite formation in fluoride glasses//Mat. Sci. Forum.1987. V. 19-20. P.483-489.

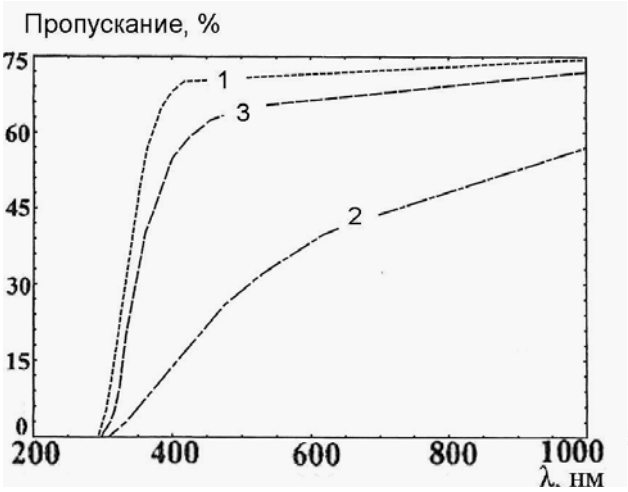

Рис. 10. Спектры пропускания стекла $53HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5CeF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$: 1- контрольный образец до облучения, 2- после γ-облучения; 3- образец с предварительной обработкой шихты ClF_3 после γ- облучения дозой $5 \cdot 10^3$ Гр.

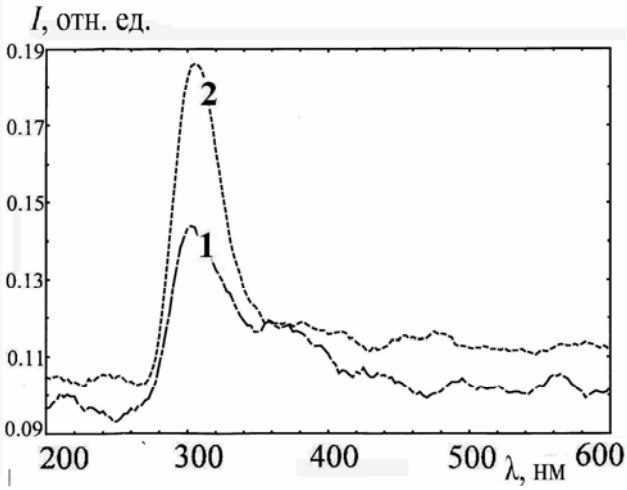

Рис. 11. Спектры рентгенолюминесценции: 1- контрольный образец (толщина 6 мм); 2 - стекло, полученное из шихты, предварительно обработанной ClF_3.

На рис. 11 представлены спектры люминесценции исследуемого стекла. Помимо увеличения световыхода во фторированном образце, некоторое отличие наблюдается в форме спектральных кривых стекол, полученных из фторированной и нефторированной шихты. На спектрах люминесценции стекол без обработки фторокислителями кроме основной полосы люминесценции иона Ce^{3+} при 320 нм появляется слабая длинноволновая компонента с максимумом в области 360 нм. Аналогичная полоса наблюдалась в спектрах люминесценции Ce^{3+} при синхротронном возбуждении во фторгафнатных стеклах[15], легированных оксидами. На основании анализа спектров и кинетики затухания люминесценции эта полоса была отнесена к ионам Ce^{3+} в «дефектных» положениях, связанных с присутствием кислорода в ближней координационной сфере. Отсутствие этой компоненты во фторированных образцах стекол свидетельствует о весьма эффективном удалении кислорода из шихты.

---

[15] Devitsin E., Kirikova N., Kozlov V., Makhov V., Potashov S., Dmitruk L., Terekhin M., Munro I., Mythen C., Shaw D., Bell K., Brown R., Flower P., Jeffreys P., Parker J. Time-resolved studies of emission properties of cerium doped fluoro-hafnate glasses under VUV synchrotron radiation excitation // Nuclear instruments & methods in physics research, A 405, 1998, P. 418-422.

Для изучения влияния ВФА на радиационную стойкость в образцы стекол вводили небольшие количества CeF_4, который конгруэнтно сублимируется выше 800°С и способен выступать в качестве фторокислителя как с кислородными примесями, так и с центрами «Hf^{3+}». Ионы Ce^{4+} являются довольно сильным окислителем ($E^0_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = 1,66B$). На рис.12 приведены спектры пропускания стекол, легированных CeF_4 до и после γ-облучения дозой 10^5 Гр.

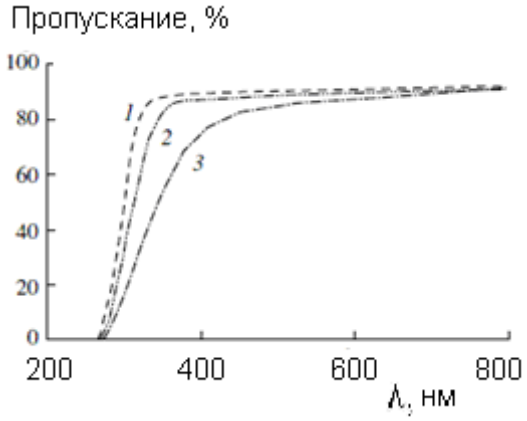

Рис. 12. Спектры пропускания стекол $53HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5CeF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$, среда Ar: 1 - до и (2,3) после γ-облучения дозой 10^5Гр – 2 - с добавкой 0.3 мас. % CeF_4; 3 - без добавок.

В этом случае имеет место значительное повышение радиационной стойкости при введении в шихту малых добавок CeF_4 (рис.12, кривая 2).

Этот эффект может быть вызван удалением кислородсодержащих примесей и снижением концентрации центров «Hf^{3+}» в результате окислительного действия тетрафторида церия по реакции:

$$Hf^{3+} + Ce^{4+} \rightarrow Hf^{4+} + Ce^{3+} \qquad (26)$$

Таким образом, удаление примеси кислорода и центров «Hf^{3+}» путем предварительной обработки шихты фторокислитеями и введения в шихту тетрафторида церия на порядок повышает радиационную стойкость стекол при γ-облучении.

5.2. Синтез стекол в восстановительных и окислительных условиях; определение их радиационной стойкости.

Важным фактором, определяющим радиационную стойкость стекол, является атмосфера их синтеза. Исследование влияния окислительно-

восстановительных условий синтеза на радиационные характеристики стекол проводили на образцах, полученных в восстановительной (Ar+5 об.% H_2) и окислительной (Ar+3 об.% Cl_2 и Ar+0.1 об. % Cl_2) средах.

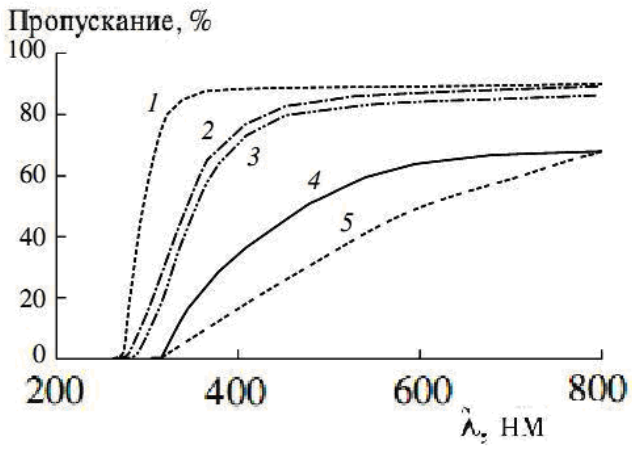

Рис. 13. Спектры пропускания фторгафнатных стекол, синтезированных в различных газовых средах : 1- Ar, до γ-облучения; (2-5) после γ-облучения дозой 5×10^3 Гр в атмосферах: 2 - Ar+0.1% Cl_2; 3 - Ar; 4 - Ar+3% Cl_2; 5 - Ar+5% H_2.

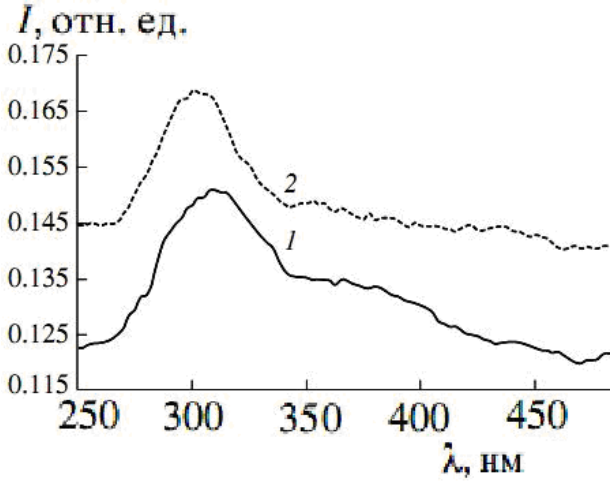

Рис. 14. Спектры люминесценции стекла, синтезированного в газовой среде:
1 - Ar+5 об.%H_2 ;
2 - Ar.

На рис. 13 приведены спектры пропускания стекол, синтезированных в различных газовых средах до и после γ-облучения дозой 5×10^3 Гр. Восстановительная атмосфера синтеза во всех случаях снижает радиационную стойкость. Синтез стекол в окислительной атмосфере аргона с добавками хлора в высокой концентрации (Ar+3 об.% Cl_2) приводит к сильному снижению радиационной стойкости, а при низкой (Ar+0,1 об.% Cl_2) − к некоторому ее увеличению.

Каких-либо различий в интенсивностях спектров рентгенолюминесценции стекол, полученных в нейтральной и окислительной средах, не наблюдалось. В обоих случаях на спектрах присутствовала широкая полоса люминесценции с максимумом при 310-320 нм, отвечающая переходу 5d-4f иона Ce^{3+}. Однако, восстановительная среда существенно изменяла спектр люминесценции: наряду с полосой 320 нм появлялась дополнительная широ-

кая полоса, смещенная в длинноволновую область ~ 360 нм (рис.14). Переплавка таких стекол в окислительной среде ($Ar+Cl_2$) приводила к исчезновению этой полосы.

На наш взгляд, усиление радиационного окрашивания стекол, синтезированных в восстановительной атмосфере, может быть вызвано увеличением концентрации и глубины дырочных ловушек вследствие заполнения электронами локальных уровней над валентной зоной, а также образованием оптических центров «Hf^{3+}», действующих как дырочные ловушки, и структурных дефектов, например, вакансий фтора. При захвате электронов вакансиями фтора образуются электронные центры окраски, аналогичные F-центрам в кристаллах галогенидов щелочных металлов:

$$V_F + e^- \rightarrow V_F^-$$

Такие центры могут быть ответственными за наведенное поглощение в стеклах, полученных в нейтральной среде. Хлорирующая (окислительная) атмосфера синтеза подавляет образование центров «Hf^{3+}» и одновременно вводит другие дырочные центры, связанные с хлором. Ионы Cl^-, замещающие ионы F^-, приводят к образованию локальных уровней вблизи валентной зоны, поскольку имеют потенциал ионизации ниже, чем F^-. Эти уровни могут захватывать дырки по схеме:

$$Cl_F^- + e^+ \rightarrow Cl_F^0$$

Поскольку центры Cl_F^- имеют нулевой эффективный заряд, их сечение захвата (σ) для дырок должно быть значительно ниже, чем у центров «Hf^{3+}», имеющих эффективный заряд -1. Поэтому замена дырочных центров захвата, связанных с «Hf^{3+}», на Cl_F^- при замещении хлором ионов фтора, уменьшает эффективность захвата дырок при γ-облучении, определяемую произведением σ на концентрацию n, и соответственно уменьшает концентрацию электронных центров окраски. Это приводит к ослаблению наведенного окрашивания при достаточно низкой концентрации хлора.

5.3. Синтез стекол с легирующими добавками и их радиационная стойкость.

Изучено влияние добавок катионов переходных элементов (Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}) на интенсивность рентгенолюминесценции и радиационную стойкость стекол при γ-облучения дозой 10^5Гр. Спектры пропускания стекол, легированных FeF_3, отличались пологим коротковолновым краем поглощения, что связано, вероятно, с полосой поглощения Fe^{3+} в УФ части спектра (рис.15). Легирование стекол ионами Fe^{3+} ведет к значительному снижению наведенного коэффициента поглощения при γ-облучении в УФ части спектра в области люминесценции иона Ce^{3+} (320 нм). Некоторое увеличение радиационной стойкости имело место и при введении Cr^{3+}. Этот эффект не наблюдался при введении Ni^{2+} и Fe^{2+}.

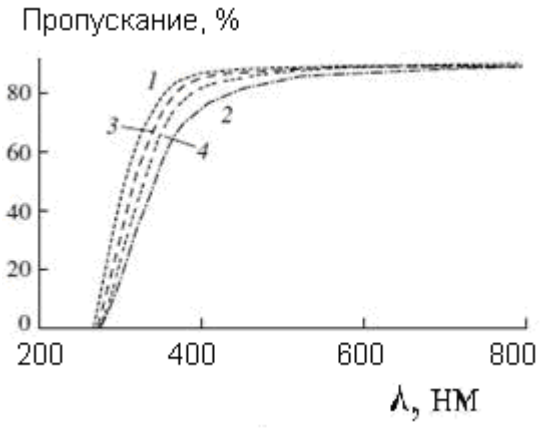

Рис. 15. Спектры пропускания стекол $53HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5CeF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$ с добавками FeF_3 среда Ar: 1 - до облучения с добавкой 0.2% FeF_3; 2-4 после γ-облучения; 2 – без добавок; 3 -0,2 и 4 - 0.5 мас. % FeF_3.

В табл. 4 приведены расчетные коэффициенты наведенного поглощения при γ-излучении μ и относительный световыход рентгенолюминесценции η* синтезированных стекол.

Как показывают экспериментальные данные, введение в расплав примесей Cr^{3+}, Fe^{3+} (в высшей степени окисления) значительно уменьшает радиационное окрашивание стекол, синтезированных в нейтральной атмосфере аргона. Этот эффект может быть вызван снижением концентрации центров «Hf^{3+}» в результате окислительного действия этих примесей. В восстанови-

тельной атмосфере степень окисления гетеровалентных ионов понижается, в результате чего эффект легирования исчезает.

Таблица 4. Коэффициенты наведенного поглощения (μ) и относительный световыход люминесценции (η*) $53HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 5CeF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$ стекол

Добавки, мас. %	Атмосфера синтеза	μ, cm^{-1}, после $5 \cdot 10^3$ Гр		μ, cm^{-1}, после $1 \cdot 10^5$ Гр		η*
		при λ		при λ		
		325 нм	360 нм	325 нм	360 нм	
Стекло без добавок	Ar	1,34	0,66	1,60	0,77	1,0
Стекло из шиты, обработанной ClF_3	Ar	0,21	0,049	0,35	0,56	1,1
"	Ar+5%H_2	3,60	2,53	-	-	1,50
"	Ar+3%Cl_2	4,72	3,3	-	-	0,95
"	Ar+0.1%Cl_2	1,15	0,36	1,34	0,68	0,95
0,2 CeO_2	Ar	1,65	0,80	2,02	1,05	1,0
0,1 CrF_3	″	0,70	0,16	1,02	0,36	0,90
0,2 FeF_3	″	0,19	0,042	0,30	0,048	0,80
0,3 CeF_4	″	0,21	0,049	0,35	0,56	0,95
Фторид-хлоридное стекло 12 ат.% Ce^{3+}	″	3,6	2,6	5,2	4,0	2,05

η* - световыход по отношению к базовому стеклу, синтезированному в аргоне (световыход базового стекла составляет 0,5 % от NaI(Tl)) с точностью ± 5%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что радиационную стойкость и световыход фторидных стекол на основе HfF_4, легированных ионами Ce^{+3}, можно регулировать в относительно широких пределах. Так, при использовании датчиков в условиях высоких радиационных нагрузок могут применяться стекла с повышенной радиационной стойкостью, что достигается введением добавок CeF_4 или проведением синтеза в нейтральной или слабо окислительной среде. При низких радиационных нагрузках возможно использование стекол с повышенным световыходом, а именно, фторид-хлоридных стекол, синтезированных в восстановительных условиях.

Глава VI. Синтез и свойства стекол на основе галогенидов тяжелых металлов.

Ранее изучалось модифицирование свойств фторцирконатных стекол путем замещения одного из компонентов системы с целью расширения ИК диапазона пропускания или достижения определенной разности показателей преломления сердцевины и оболочки волоконных световодов. Нами впервые синтезированы стекла типа ZBLAN с одновременным замещением нескольких «легких» катионов на более «тяжелые» и анионов F^- на Cl^- и исследованы их оптические и физико-химические свойства. Приведены результаты модифицирования фторцирконатных стекол с целью расширения диапазона пропускания и уменьшения релаксационных потерь, а также введения РЗ активаторов в бóльшей концентрации.

6.1 Фторидные стекла на основе фторида гафния с повышенной прозрачностью в ИК диапазоне.

Изучены стекла на основе тетрафторида гафния $57HfF_4{\cdot}20BaF_2{\cdot}3LaF_3{\cdot}3AlF_3{\cdot}17NaF$ (HBLAN), аналогичные по соотношению катионов фторцирконатным стеклам ZBLAN, с частичным или полным замещением катионов Al^{3+}, La^{3+} и Ba^{2+} более «тяжелыми» (In^{3+}, Gd^{3+}, Pb^{2+}) катионами и анионов фтора на анионы хлора. Проведены следующие частичные или полные замещения (в скобках указан замещающий компонент): $BaF_2(PbF_2)$–$AlF_3(InF_3)$; $NaF(NaCl)$–$BaF_2(PbCl_2)$; $AlF_3(InF_3)$–$BaF_2(BaCl_2)$; $AlF_3(InF_3)$–$BaF_2(BaCl_2)$–$NaF(NaCl)$. Соотношение катионов одинаковой валентности оставалось постоянным, отвечающим приведенной выше формуле.

Для удаления кислородсодержащих примесей из фторидов и хлоридов элементов, вводимых в шихту, разработан метод синтеза фторид-хлоридного стекла, включающий следующие операции:

- предварительное дофторирование фторсодержащих компонентов фторокислителями (XeF_2, ClF_3 или F_2);
- очистку расплава $BaCl_2$ при 1000°C от кислородсодержащих примесей барботажем CCl_4;

- гомогенизация фторсодержащих и хлорсодержащих компонентов и синтез стекла при 820°С в течение 40 мин в атмосфере Ar + 3 об.% CCl_4.

Из приведенных в табл. 5 данных можно сделать следующие заключения. Область замещения BaF_2 фторидом свинца и LaF_3 фторидом гадолиния в стеклах HBLAN ограничена примерно 6 мол. % и 2 мол. %, соответственно. Физические свойства, в частности, диапазон ИК пропускания таких стекол, несущественно отличаются от свойств базового состава. Полное замещение AlF_3 на InF_3 ведет к заметному (~ 0,2 мкм) расширению ИК диапазона пропускания, при этом наблюдается некоторое уменьшение температуры стеклования.

Таблица 5. Стеклование и кристаллизация стекол HBLAN при замещении катионов (I - стекла без кристаллических включений и светорассеяния; II - стеклокристаллические образцы; III - сильно рассеивающие.

Содержание компонентов, мас. %								**Характеристика образца**	**t_g, °C**	**n_D**	**Край поглощения, мкм**
HF_4	**BaF_2**	**PbF_2**	**LaF_3**	**GdF_3**	**AlF_3**	**InF_3**	**NaF**				
57	20	-	3	-	3	-	17	I	264	1,49	7,65
57	16	4	3	-	3	-	17	I	261	1,51	7,65
57	14	6	3	-	-	3	17	I	265	1,55	7,85
57	12	8	3	-	-	3	17	II			
57	20	-	2	1	-	3	17	I	264	1,55	7,85
57	20	-	-	3	-	3	17	III			
57	16	4	3	-	-	3	17	III			

На рис. 16 приведены ИК спектры фторид-хлоридных стекол, синтезированных по разработанной методике. Показано, что при обработке шихты получены стекла, в которых отсутствуют полосы поглощения OH^- групп с максимумом в области 2,9 мкм, а также полосы поглощения мостикового кислорода на краю многофононного поглощения.

Наиболее заметно расширение диапазона пропускания до 8,5 мкм при совместном полном замещении AlF_3 на InF_3 и BaF_2 на $BaCl_2$ соответственно

(рис.17, кривая 3, приведен фрагмент края спектров пропускания фторидного и фторид-хлоридного стекла).

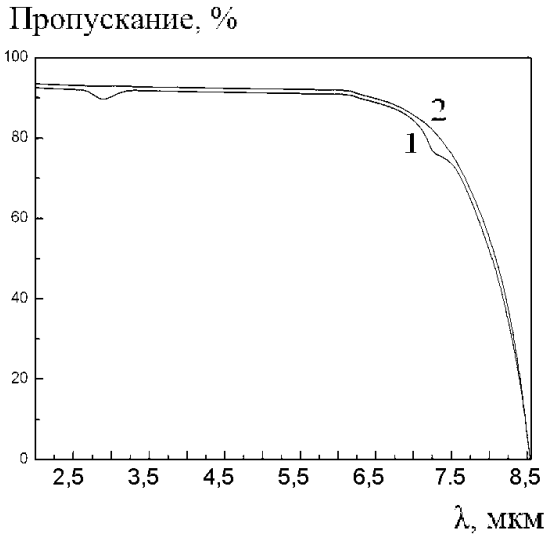

Рис. 16. ИК спектры стекол: $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$:
1- стекло, полученное в Ar;
2- стекло, полученное из шихты, дофторированной XeF_2, с обработкой расплава CCl_4.

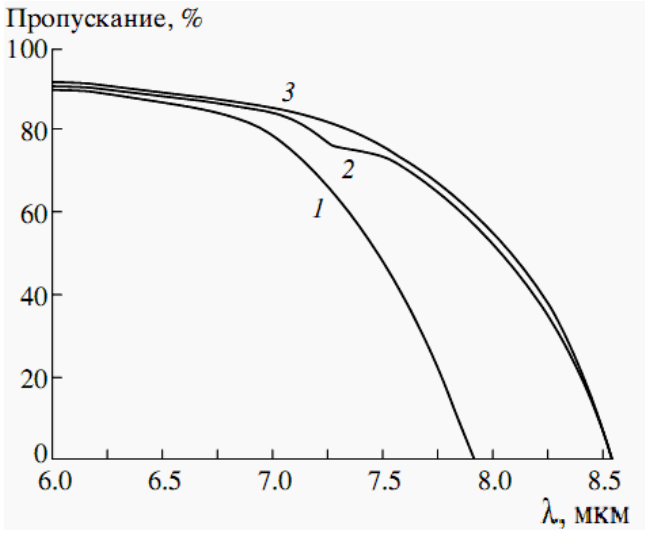

Рис. 17. ИК край пропускания стекол (толщина образцов – 4мм):
1 - $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
2 -$57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$;
3- $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$ (стекло, полученное из шихты, дофторированной XeF_2, с обработкой расплава CCl_4).

В то же время, УФ край поглощения фторид-хлоридных стекол несколько смещается в длинноволновую область (рис.18).

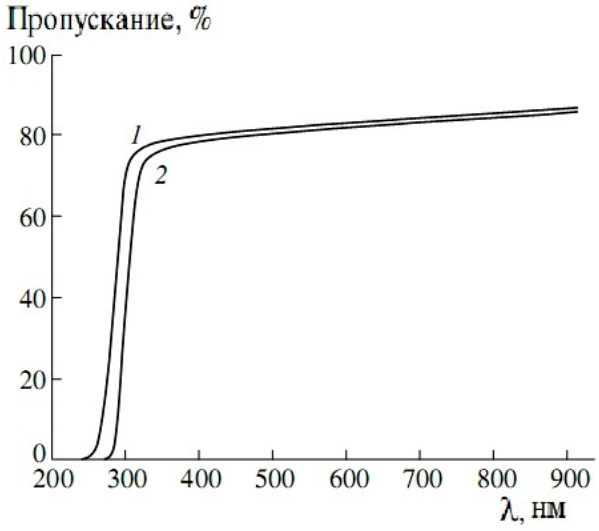

Рис. 18. УФ край пропускания стекол:
1 - $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$;
2 - $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$.

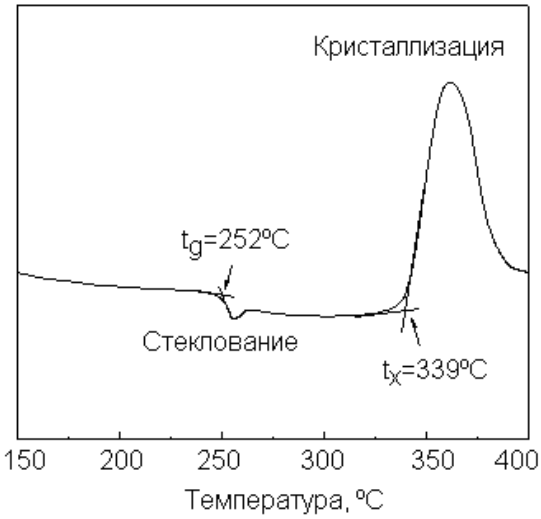

Рис. 19. Кривая ДТА стекла состава $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$.

Стекла с соотношением Cl/F=1/6,5 обладают высокой прозрачностью. Их температура стеклования на 10ºС ниже, чем у фторидного аналога, и разность (t_c-t_g) составляет 90±2°С (рис.19).

Дальнейшее увеличение концентрации хлора путем замещения NaF на NaCl приводило к существенному ухудшению качества стекол – образованию кристаллических включений и сильному светорассеянию (табл. 6).

Таблица 6. Стеклование и кристаллизация стекол HBLIN при частичном замещении анионов F^- на Cl^- (I - стекла без кристаллических включений и светорассеяния; II - стеклокристаллические образцы; III - сильно рассеивающие стекла)

Содержание компонентов, мас. %								Отношение Cl/F	Характеристика образца	t_g,°С	Край поглощения, мкм
HfF_4	**BaF_2**	**$BaCl_2$**	**$PbCl_2$**	**LaF_3**	**InF_3**	**NaF**	**NaCl**				
57	15	5	-	3	3	17	-	1/30	I		8,0
«	10	10	-	3	3	17	-	1/14	I		8,1
«	5	15	-	3	3	17	-		I		.
«	-	20	-	3	3	17	-	1/6,5	I	252	8,25
«	15	-	5	3	3	17	-	1/30	II		
«	10	-	10	3	3	17	-	1/14	II		
«	20	-	-	3	3	12	5	1/60	III		

Отсутствие полос поглощения OH^- групп и мостикового кислорода на спектрах пропускания стекол, полученных после обработки шихты фторокислителями в сочетании с обработкой расплава CCl_4, дает основание считать, что разработанный метод очистки от кислородсодержащих примесей как фторидов, так и хлоридов является эффективным при получении фторидхлоридных стекол и позволяет получать материалы высокого оптического качества.

6.2. Фторидхлоридные стекла, активированные РЗЭ.

Синтезированные фторидхлоридные стекла как лазерная матрица выгодно отличаются от фторцирконатных аналогов более широким диапазоном ИК пропускания и, как следствие, меньшими релаксационными потерями. Другим преимуществом является возможность введения бóльшего количества РЗ активаторов. По описанной выше методике были получены стекла, активированные ионами РЗЭ (Nd^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}), с концентрацией до 8 ат.%. При суммарной концентрации добавок LnF_3 более 5 мол.% во фторидных стеклах наблюдалось сильное боковое рассеяние. Во фторцирконатных стеклах с близким соотношением катионов максимальная концентрация РЗ активатора, при которой становилось заметным светорассеяние, составляла 5 ат. %, т.е. примерно в 1.5 раза меньше.

На рис. 20 представлен спектр пропускания фторид-хлоридного стекла, легированного 1 ат. % Er^{3+}, в видимой области, в котором присутствуют полосы поглощения, характерные для иона Er^{3+}.

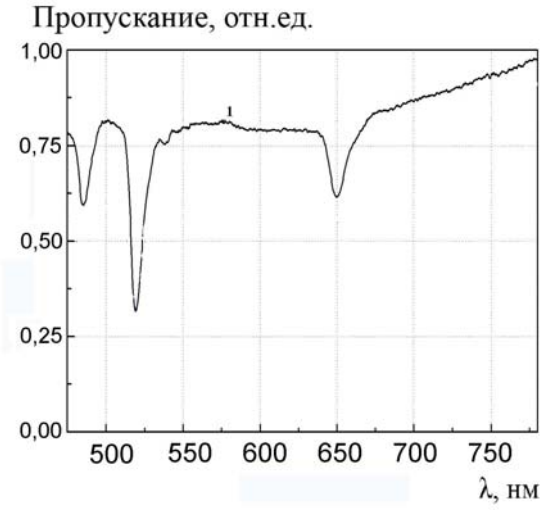

Рис. 20. Спектр пропускания стекла $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$, легированного 1 ат.% Er^{3+} (толщина образца 3 мм).

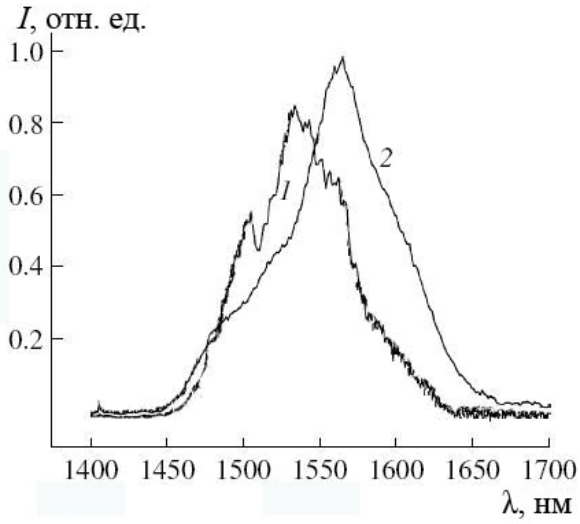

Рис. 21. Спектры люминесценции Er^{3+} фторидного
1- $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$
и фторид-хлоридного
2 - $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$ стекол, активированных 1 ат.% Er^{3+} при возбуждении диодным лазером (λ=975 нм)

Изучена люминесценция иона Er^{3+} в области полосы при $\lambda_{макс}$=1,55 мкм во фторидных и фторидхлоридых стеклах при возбуждении диодным лазером (λ=975 нм) (рис. 21). При сравнении спектральных линий обнаружено, что введение хлора в сетку стекла способствует значительному смещению максимума люминесценции в длинноволновую область и небольшому уширению линии. Это означает, что в связях иона Er^{3+} с лигандами во фторидхлоридных стеклах имеет место большая степень ковалентности и длинноволновое смещение вызывается нефелоауксетическим эффектом высоколежащих электронных состояний.

Таким образом, с использованием разработанных методов синтезированы устойчивые к кристаллизации стекла с полным замещением AlF_3 на InF_3 и BaF_2 на $BaCl_2$, отличающиеся существенно бóльшим пропусканием в ИК диапазоне (прозрачны до 8,5 мкм) и повышенной (примерно в 1.5 раза) концентрацией РЗЭ по сравнению с исходными фторцирконатными стеклами. Это обстоятельство дает основание считать фторидхлоридные стекла, легированные РЗ активаторами, перспективным лазерным материалом.

ВЫВОДЫ

1. В результате комплексного исследования взаимодействия фторокислителей с оксидами и фторидами металлов III (РЗЭ) и IV (циркония, гафния и тория) групп разработаны новые оригинальные методы синтеза фторидов элементов и фторидных стекол с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей. Установлена взаимосвязь физико-химических и оптических свойств фторидных стекол с условиями их получения, что позволяет направленно синтезировать новые оптические материалы, в том числе активированные РЗЭ.

2. Проведено систематическое изучение окислительного фторирования оксидов и фторидов элементов III группы (РЗЭ), а также оксидов и фторидов элементов IV группы (Zr, Hf, Th) с фторидами ксенона, хлора и брома (XeF_2,

ClF_3, BrF_3), тетрафторхлоратами и тетрафторброматами щелочных металлов (M^IClF_4, M^IBrF_4). Определены условия протекания реакций образования бинарных и комплексных фторидов и выделение молекулярного кислорода.

3. Фторированием оксидов РЗЭ фторидами ксенона, хлора и брома, а также фторгалогенатами щелочных металлов синтезированы бинарные и комплексные соединения четырехвалентных лантанидов (Ln = Ce^{4+}, Tb^{4+}, Pr^{4+}, Dy^{4+}). Установлена закономерность в изменении реакционной способности фторокислителей по отношению к изучаемым оксидам: XeF_2>ClF_3>BrF_3.

4. При изучениия взаимодействия в двойных системах «REF_3-TbF_4» и «REF_3-CeF_4» обнаружены и охарактеризованы новые соединения состава $RE^{III}(Tb^{IV}F_5)_3$ (RE=Sc, Y, Dy-Lu). Установлено, что кристаллохимическим условием существования этих фаз является $R_{RE^{III}} : R_{Tb^{IV}} < 1{,}19$. ($R_{RE^{III}}$ – ионные радиусы для к.ч.=8). Показано, что в ходе термолиза эти соединения выделяют фтор при 550°С и образуют трифториды РЗЭ, которые входят в состав фторидных стекол и являются РЗ активаторами.

5. Разработан общий методологический подход к синтезу фторидных и фторид-хлоридных стекол путем предварительной обработкой шихты в химически активных средах (фтор, дифторид ксенона, трифториды хлора и брома, четыреххлористый углерод), что позволяет получать стекла с концентрацией кислородсодержащих примесей на два порядка ниже (не более 10^{-3} мас. %.), по сравнению с содержанием в исходных фторидах. Данные стекла не имеют полос поглощения OH^- групп и мостикового кислорода и обладают широкой областью пропускания от ближнего УФ до среднего ИК диапазона (0,295-8 мкм).

6. Результаты исследований оптических и спектроскопических свойств стекол на основе тетрафторида гафния, легированных ионами трех- и четырехвалентного церия, явились основой создания новых эффективных материалов для сцинтилляционных датчиков и электромагнитных калориметров ускорителей нового поколения. Разработанная методика синтеза стекол с предварительным дофторированием исходной шихты фторокислителями (XeF_2, ClF_3,

CeF_4) позволяет на порядок повысить радиационную стойкость стекол при γ-облучении. Показано, что радиационную стойкость и световыход можно регулировать в относительно широких пределах путем введения фторокислителей и синтеза стекол в различных окислительных или восстановительных условиях.

7. Впервые синтезированы устойчивые к кристаллизации модифицированные фторид-хлоридные стекла типа HBLAN состава $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ с одновременным замещением «легких» катионов (Al^{3+}, Ba^{2+}, La^{3+}) более «тяжелыми» (In^{3+}, Pb^{2+}, Gd^{3+}) и анионов F^- на Cl^-, определены максимальные концентрации замещающих ионов. Показано, что по сравнению с фторцирконатными стеклами типа ZBLAN, указанные стекла имеют более широкий ИК диапазон пропускания (до 8,5 мкм) и обладают меньшими релаксационными потерями.

8. Установлено, что важным преимуществом модифицированных фторид-хлоридных стекол является возможность введения бóльшего количества РЗ активаторов. По разработанной методике получены стекла, активированные РЗЭ (Nd^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}) с концентрацией до 8 ат.%, что имеет принципиальное значение для создания новой лазерной матрицы. В частности, синтезированные стекла могут оказаться перспективным лазерным материалом при создания активированной РЗЭ прозрачной стеклокерамики.

Благодарность. Автор искренне признателен своему учителю, доктору технических наук, профессору В.А.Федорову за постоянное внимание и поддержку данной работы.

Автор благодарен доктору химических наук, профессору Ю.М.Киселеву (МГУ), с которым выполнен ряд работ по изучению реакций фторокислителей с оксидами и фторидами III и IV групп; кандидату химических наук, ведущему научному сотруднику В.Ф.Суховерхову (ИОНХ РАН) за помощь в аппаратурном оформлении экспериментов по фторированию исходных компонентов и шихты для получения фторидных стекол.

С особенной признательностью хотелось бы отметить коллег и соавторов: кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Л.Н. Дмиттрука, научного сотрудника Н.Н.Виноградову, научного сотрудника Л.В. Моисееву (ИОФ РАН), внесших значимый вклад в анализ информации, полученной оптическими и спектроскопическими методами, а также определение влияния анионных и катионных добавок на сцинтилляционные свойства фторидных стекол.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи

1. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А., **Бреховских М.Н.** Изоморфизм в неорганических стеклообразующих веществах, связанный с замещением дефектов // Журн. неорган. химии. 1983. Т.28. № 5. С.1095-1100.
2. **Бреховских М.Н.**, Попов А.И., Киселев Ю.М., Федоров В.А., Соболев Б.П. Взаимодействие дифторида ксенона с окислами редкоземельных элементов циркония и гафния // Высокочистые вещества. 1987.№. 5. С. 83-86.
3. **Бреховских М.Н.**, Попов А.И., Киселев Ю.М., Федоров В.А. Взаимодействие окислов редкоземельных элементов, циркония и гафния с тетрафторгалогенатами (Ш) щелочных металлов // Высокочистые вещества. 1988. №. 5. С.107-108.
4. Киселев Ю.М., Попов А.И., Горяченков С.А., **Бреховских М.Н.**, Фадеева Н.Е. Взаимодействие анионных фторокомплексов галогенов и ксенона (IV) с бинарными фторидами переходных металлов // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С.105-112.
5. Федоров В.А., **Бреховских М.Н.**, Пашинкин А.С, Малкова А.С, Чернов А.П. Изучение процесса пирогидролиза стеклообразующих фторидных систем методом диаграмм парциальных давлений // Журн. неорган.химии. 1988. Т.ЗЗ. № 1. С.192-194.
6. Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., Сергеев А.В., Федоров В.А., **Бреховских М.Н.** Двухзарядный катион этилендиаминтетрауксусной кислоты в

кристаллической структуре $H_6edtaCl_2 \cdot 3H_2O$// Докл. Акад. Наук. 1987. Т. 295. №6. С. 1390-1393.

7. **M.N. Brekhovskikh,** A.I. Popov, V.A. Fedorov and Yu.M. Kiselev**.** The reaction of fluoroxidizers with Rare Earth elements, zirconium and hafnium oxides // Mat. Res. Bull. 1988. V.23. P. 1417-1421.
8. **Бреховских М.Н.**, Попов А.И., Киселев Ю.М., Ильинский А.Л., Федоров В.А. Изучение систем LnF_3-TbF_4 // Жури. неорган. химии. I989. Т.34. № 4. С. 1021-1024.
9. **М.Н. Бреховских**, В.А. Федоров, В.С. Ширяев, М.Ф.Чурбанов. Синтез фторцирконатных стекол с пониженным содержанием кислорода. // Высокочистые вещества. 1991 №1 С. 219-223.
10. **Brekhovskikh M.N.**, Fedorov V.A. Synthesis of high pure heavy metal fluorides for optical fibers. Extended Abstracts IX Int. Symp. on Non-Oxide Glasses. 1994. Hangzhou, China. P. 314-318.
11. **Brekhovskikh M.N.**, Fedorov V.A. Tetravalent Rare Earth Fluorides as Fluorinating Agents in Fluoride Glasses // Extended Abstracts X Int. Symp. on Non-Oxide Glasses. Cornig, N.Y., USA, 1996. P. 525-531.
12. **Brekhovskikh M.N.**, Sergeev A.V., Fedorov V.A. Preparation of high pure ZrF_4 and Rare Earth fluorides for optical fibers // Extended Abstracts X Int. Symp. on Non-Oxide Glasses. Cornig, N.Y., USA, 1996. P. 97-103.
13. **M.N. Brekhovskikh**, V.F. Sukhoverkhov, L.N. Dmitruk, N.N. Vinogradova, V.A. Fedorov. Influence of Fluoroxidizers on Scintillation Properties of Fluorhafnate Glass, Doped with Ce^{3+} // Proc.XI Int. Symp. On Non-Oxide and New Optical Glasses. 1998. Sheffield. UK. P. 228-232.
14. **M. Brekhovskikh**, V.Sukhoverkhov, V.Fedorov, S.Batygov, L.Dmitruk, N.Vinogradova.// Influence of fluoroxidizers on scintillation properties of fluorhafnate glass, doped with Ce^{3+}. J.Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277 No 11. P.68-71.

15. С.Х. Батыгов, **М.Н. Бреховских**, Н.Н. Виноградова, Л.Н. Дмитрук, Л.В., Моисеева, В.А.Федоров. Стекла на основе тетрафторида гафния для сцинтилляторов // Неоган. Материалы. 2002. Т.38. №6. С. 755-761.

16. Н.Н. Виноградова, Б.И. Галаган, Л.Н. Дмитрук, Л.В Моисеева, В.В. Осико, Е.Е. Свиридова, **М.Н. Бреховских**, В.А. Федоров. Синтез и выращивание монокристаллов двойных хлоридных соединений, легированных РЗЭ // Неорган. материалы. 2005. Т.41, № 6, С. 748-754.

17. Л.Н. Дмитрук, С.Х. Батыгов, Л.В Моисеева, О.Б. Петрова, **М.Н. Бреховских**, В.А. Федоров. Синтез и свойства стекол на основе галогенидов тяжелых металлов // Неорган. материалы. 2007. Т.43. № 7. С.887-890.

18. Б.И.Галаган, Л.Н.Дмитрук, Л.В.Моисеева, В.В.Осико, **М.Н. Бреховских**, В.А. Федоров. Синтез и исследование стекол Ag-Cs-X (X=I, Br, Cl), легированных Er^{+3}// Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. №6. С.190-195.

19. Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных Er^{3+}// Неорган. Материалы. 2009. Т.45. № 5. С. 638-640.

20. M.N. Brekhovskikh, L.N.Dmitruk, L.V.Moiseeva, V.A.Fedorov. Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties, and Application. // Inorganic Materials, 2009, Vol. 45, No. 13, pp. 39–55. (обзорная статья)

21. Федоров В.А., **Бреховских М.Н**., Ковалева И.С., Зайцева И.Я., Емельянова Т.А. Исследование процессов синтеза и физико-химических свойств новых ИК прозрачных материалов на основе галогенидов элементов I-IVгрупп // Сб. трудов. II Межд. Конф. Современные проблемы общей и неорганической химии, посвященной 75-летию ИОНХ РАН. М. 2009. С.179-185.

22. Бреховских М.Н., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н. Моисеева Л.В., Петрова О.Б. , Попов А.В. , Федоров В.А. Синтез и стеклообразование в оксихлоридной системе $BaO-B_2O_3-BaCl_2$ // Неорган. Материалы. 2010. Т.46. № 12. С. 1-5.

23. М.Н. Бреховских, В.А. Федоров. Синтез и исследование новых ИК прозрачных материалов на основе галогенидов I-IV групп в стеклообразном состоянии // Сб. трудов ежегодной коференции-конкурса ИОНХ РАН 2010 года. М.: 2010. С. 6-9.

Авторские свидетельства

24. Способ растворения неорганических фторидов циркония или гафния. Сергеев А.В., Мистрюков В.Э., Михайлов Ю.Н., **Бреховских М.Н.**, Чижевская С.В., Чекмарев А.М., Федоров В.А., Чернов А.П., Журавлев М.Г. Авторское свидетельство СССР № 1536836 от 15.09.1989.

25. Способ получения фторокомплексов редкоземельных элементов со щелочными металлами. Попов А.И., **Бреховских М.Н.**, Киселев Ю.М. Авторское свидетельство СССР № 1581695 от 01.04.1990.

26. Способ удаления кислорода из шихты для получения фторидных стекол. Попов А.И., **Бреховских М.Н.**, Киселев Ю.М. Авторское свидетельство СССР № 1587022 от 22.04.1990.

Препринты

27. Федоров В.А., Чурбанов М.Ф., Чернов А.П., Бабицына А.А., Емельянова Т.А., **Бреховских М.Н.** Стеклообразование и некоторые фазовые взаимодействия в двойных и тройных фторидных системах. Препринт № 3 Ин-та химии АН СССР г. Горький. 1988. 64 с.

28. Федоров В.А., Чурбанов М.Ф., Чернов А.П., Бабицына А.А., Емельянова Т.А., **Бреховских М.Н.** Стеклообразование и некоторые фазовые взаимодействия в двойных и тройных фторидных системах. Препринт № 4 Ин-та химии АН СССР г. Горький. 1988. 28 с.

Тезисы докладов

29. Бреховских М.Н., Федоров В.А., Малкова А.С., Пашинкин А.С. Метод диаграмм парциальных давлений для описания пирогидролиза фторидных стекол. Тезисы докл. III Всес. Конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Москва. 1986. С. 52.

30. **Бреховских М.Н.**, Федоров В.А., Малкова А.С., Чернов А.П. Применение метода диаграмм парциальных давлений для описания пирогидролиза фторидных стекол. Тезисы докл. VIII Всес. Симп. по химии неорганических фторидов. г. Полевской. 1987. С. 71.

31. **Бреховских М.Н.**, Попов А.И., Федоров В.А. Очистка фторидов РЗЭ, циркония, гафния и тория от окисных примесей // Тезисы докл. VIII Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. г. Горький. 1988. Ч. 2.С. 147-148.

32. **Бреховских М.Н.**, Попов А.И., Киселев Ю.М., Федоров В.А. Синтез фторидов редкоземельных элементов и их оксопроизводных с применением различных фторокислителей // Тезисы докл. V Всес. школы «Физико-химические основы электронного материаловедения» г. Иркутск. 1988. С. 72.

33. **Бреховских М.Н.**, Федоров В.А., Малкова А.С., Пашинкин А.С. Пирогидролиз фторидных стеклообразующих систем. Тезисы докл. IV Всес. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Москва. 1989. С. 28.

34. **Brekhovskikh M.N.**, Sergeev A.V., Sukhoverkhov V.F., Fedorov V.A. Synthesis of high pure heavy metal fluorides and glass for optical fibers // Proc. IV Int. Conf. on Advanced Materials. 1995. Mexico.

35. **М.Н. Бреховских**, В.А. Федоров. Использование фторидов редкоземельных элементов в качестве фторирующих агентов во фторидных стеклах // Тезисы докл. X Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы для ИК оптики”. г. Нижний Новгород. 1997.

36. **М.Н. Бреховских**, В.Ф. Суховерхов, В.А. Федоров, Л.Н. Дмитрук, Н.Н. Виноградова. Влияние фторокислителей на сцинтилляционные свойства фторгафнатных стекол, легированных церием // Тр. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Перербург. 1998.

37. **М.Н. Бреховских**, В.Ф. Суховерхов, В.А. Федоров, Л.Н. Дмитрук, Н.Н. Виноградова. Влияние фторокислителей на сцинтилляционные свойства фторгафнатных стекол, легированных церием. // X Всерос. Симпозиум по химии неорганических фторидов. Москва. 1998. С. 22.

38. **М.Н. Бреховских**, Л.Н. Дмитрук, С.Х. Батыгов, В.А. Балашов, Н.Н. Виноградова, Л.В. Моисеева, В.А.Федоров. Влияние примесей на радиационную стойкость сцинтиллирущих фторгафнатных стекол. // Тезисы докл. XI Всерос. конф. по химии высокочистых веществ. г. Нижний Новгород. 2000.

39. **М. Бреховских**, В. Суховерхов, В. Федоров, Л. Дмитрук, Н. Виноградова. Влияние фторокислителей на сцинтилляционные свойства фторгафнатных стекол, легированных Ce^{3+}// Тезисы докл. XI Всерос. конф. по химии высокочистых веществ. г. Нижний Новгород. 2000.

40. В.А. Федоров, М.Н. **Бреховских**, Н.Н. Виноградова, Л.Н. Дмитрук, В.В. Осико, Е.Е Свиридова. Синтез высокочистых бинарных хлоридных соединений // Тезисы XII Всерос. конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". Н. Новгород. 2004 г.

41. **М.Н. Бреховских**, Л.Н. Дмитрук, Л.В. Моисеева, О.Б. Петрова, В.А. Федоров. Синтез модифицированных стекол типа HBLAN // Тез. XIII Всерос. конф. "Высокочистые вещества и материалы". Н. Новгород. 2007. С.185-186.

42. **M.N. Brekhovskikh**, L.N.Dmitruk, L.V.Moiseeva, O.B.Petrova, V.A.Fedorov. Modified Fluoride Glasses //Proc.Inter.Conf. “Functional Materials”. Ukraine, Crimea. 2007. P. 184.

43. **М.Н. Бреховских**, Л.Н. Дмитрук, Л.В. Моисеева, О.Б. Петрова, В.А. Федоров. Модифицированные фторидные стекла // Тр. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 2. С.661.

44. **Бреховских М.Н.**, Суховерхов В.Ф., Федоров В.А. Лабораторный электролизер фтора для синтеза бескислородных фторидных стекол // Труды. Симп. «Новые высокочистые материалы», посвященного 90-летию Г.Г.Девятых. Н.Новгород. 2008. С. 99-100.

45. **M.N. Brekhovskikh**, B.I.Galagan, L.N.Dmitruk, L.V.Moiseeva, V.A.Fedorov. Synthesis and luminescence of fluorochloride glasses activated by Er^{+3} // Proc.Inter.Conf. “Functional Materials”. Ukraine, Crimea. 2009. P. 334.

46. **Бреховских М.Н.**, Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных

Er^{3+} // Сб. трудов IX Межд. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. 2010. Пермь. С. 146.

47. **Бреховских М.Н**., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Стеклование и кристаллизация в системе BaO-B_2O_3-$BaCl_2$:Nd^{3+}. // Сб. трудов 9-й Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение". 2010. г. Саранск. С. 74.