
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Nd^{3+} , ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$

© 2021 г. О. А. Богданов^{1, *, **}, Е. В. Колобкова^{2, 3}, С. Н. Перевислов¹

¹Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: bogdanov.oa@isrcras.ru

**e-mail: magfer@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Рассмотрена система $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) - 1\text{NdF}_3$, где $x = 2, 5, 10, 15, 20, 30$ и 40 мол. %. Определены зависимости теплового коэффициента линейного расширения, T_g , T_x , $T_x - T_g$, HV и K_{1C} от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Установлено, что увеличение концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ при равномерном замещении фторидной составляющей приводит к уменьшению теплового коэффициента линейного расширения, увеличению температуры стеклования и кристаллизации и уширению интервала $T_x - T_g$. Показано, что увеличение $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ в стекле ведет к увеличению микротвердости HV и трещиностойкости K_{1C} стекол. Проведено сравнение основных термомеханических характеристик исследуемых стекол с коммерческими аналогами.

Ключевые слова: фторфосфатное стекло, кристаллизационная устойчивость, микротвердость, трещиностойкость, ТКЛР

DOI: 10.31857/S0132665121040053

ВВЕДЕНИЕ

Стекла, активированные ионами неодима, активно используются в качестве активных сред волоконных и твердотельных лазеров, в том числе высокоэнергетических [1–3]. Наиболее широкое распространение получили фосфатные лазерные стекла, которые обладают хорошими спектроскопическими свойствами и приемлемыми эксплуатационными характеристиками [4–6]. Синтез фосфатных стекол сопровождается большими технологическими трудностями по уменьшению содержания гидроксильных групп, что значительно усложняет процесс варки стекла. Использование платиновых тиглей для варки фосфатных стекол приводит к негативным последствиям, связанным с растворением платины в стекле [3]. В качестве частичной замены данных стекол могут быть рассмотрены фторфосфатные стекла с высоким содержанием фторидов. Данные стекла выделяются низкой фононной энергией, хорошей прозрачностью от среднего УФ до ближнего ИК и низким показателем преломления. Спектрально-люминесцентные исследования фторфосфатных стекол, активированных

редкоземельными элементами, показывают хорошие результаты, что делает их многообещающими кандидатами для использования их в твердотельных и волоконных лазерных системах [7–13].

Известно [14–17], что для активных сред лазеров, помимо оптических и спектрально-люминесцентных свойств, большое значение имеют механические и термомеханические свойства стекол. К механическим свойствам стекол обычно относят предел прочности при изгибе, микротвердость и трещиностойкость [18, 19]. Твердость по Виккерсу (HV) и трещиностойкость (K_{1C}) являются важными параметрами, необходимыми для прогнозирования механических свойств хрупких материалов [20]. Трещины, образующиеся в результате вдавливания индентора Виккерса, широко используются для определения трещиностойкости и оценки хрупкости стекол.

К термическим и термомеханическим свойствам стекол обычно относятся такие характеристики как тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α , температуру стеклования T_g , температуру кристаллизации T_x и разницу $T_g - T_x$. Величина ТКЛР определяет термостойкость активной среды. Интервал $T_g - T_x$ определяет температурные границы вытяжки оптического волокна [21]

Фторфосфатные стекла характеризуются высоким коэффициентом линейного термического расширения и высокой склонностью к кристаллизации. Данные обстоятельства накладывают значительные ограничения на практическое использование фторфосфатного стекла, поскольку оно не обеспечивает необходимый уровень эксплуатационных и технологических характеристик, требуемых для лазерных стекол. Увеличение содержания фосфатов в стекле позволяет значительно повысить кристаллизационную устойчивость стекла и уменьшить значение ТКЛР. Высокое содержание фосфатов (свыше 20 мол. %) во фторфосфатных стеклах оказывает значительное влияние на технологические режимы варки стекла – повышается содержание OH^- групп в стеклах и увеличивается улетучивание фтора из расплава [2, 22].

Ранее в [7] уже исследовалось влияние соотношения фосфатов и фторидов в данной системе. Было установлено, что при непрерывном замещении метафосфата бария фторидами, соотношение между которыми стехиометрически соответствует соединению $\text{MgCaSrBaAl}_3\text{F}_{14}$, осуществляется постепенный переход от преимущественно метафосфатной структуры стекла к пиро- и ортофосфатным группировкам. Авторами отмечается, что при общей концентрации фторидов свыше 50 мол. % должно наблюдаться постепенное снижение прочностных характеристик, которое сопровождается ростом ТКЛР, но каких-либо данных касающихся механических свойств стекол представлено не было.

Цель данной работы – определение зависимостей термических и механических свойств фторфосфатных стекол системы $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$, где $x = 2, 5, 10, 15, 20, 30$ и 40 мол. % в зависимости от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез фторфосфатных стекол системы $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$, где $x = 5, 10, 15, 20, 30$ и 40 мол. % осуществляли в стеклоуглеродном комплекте “тигель в тигель” (рис. 1) в среде аргона течение 40 мин. Схема варки “тигель в тигель” позволяет минимизировать потери фтора в процессе варки. Отжиг стекол проводился в муфельной печи при температуре 440°C . Плотность стекол после синтеза определялась методом гидростатического взвешивания в воде с погрешностью $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$.

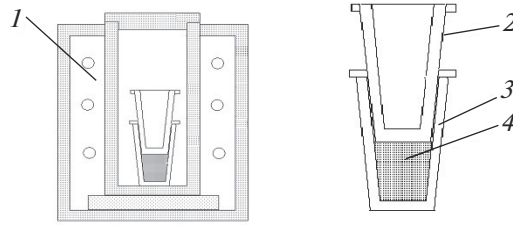


Рис. 1. Схема варки “тигель в тигель”: схема печи (1); тигель-крышка (2); варочный тигель (3); стекломасса (4).

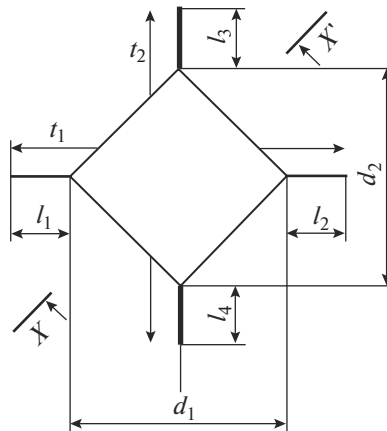


Рис. 2. Схема измерения твердости и трещиностойкости.

Измерение микротвердости и трещиностойкости осуществляли квадратным индентором по методу Виккерса при различных величинах нагрузки на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО) в соответствии с методикой, представленной в [20, 23]. Схема отпечатка представлена на рис. 2.

Расчет значений HV осуществлялся по формуле [20, 23]

$$HV = \frac{1854.4P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – нагрузка в граммах, d – длина диагонали отпечатка (мкм).

Величина трещиностойкости рассчитывалась по методике, описанной в [23] в соответствии с формулой

$$K_{lc} = 0.889 \sqrt{HV \frac{P}{l_1 + l_2 + l_3 + l_4}}, \quad (2)$$

где l_1, l_2, l_3, l_4 – длина трещин в мкм.

Измерение температуры стеклования T_g и кристаллизации T_x осуществляли методом ДСК. Измерения и математическую обработку данных проводили на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsche, скорость нагрева образцов составила 10 К/мин. ТКЛР измеряли dilatометрическим методом

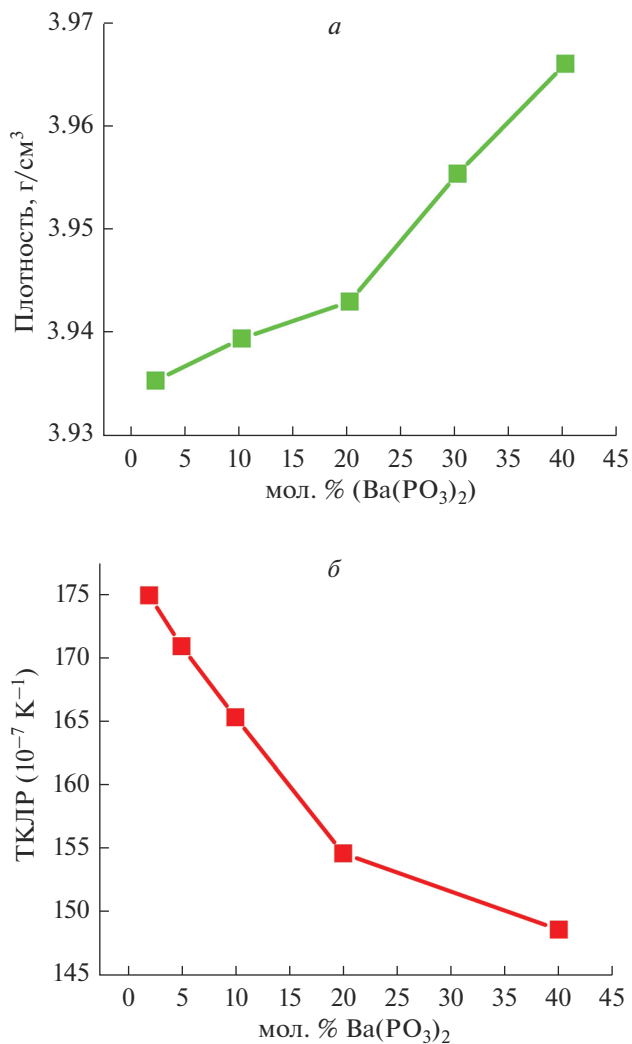


Рис. 3. Зависимость плотности (а) и ТКЛР (б) фторфосфатных стекол от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

на вертикальном кварцевом dilatометре с регистрацией температуры каждый 10 мкм изменения длины образца. Спектры комбинационного рассеяния получали на лазерной установке Renishaw. Значение модуля упругости E и коэффициента Пуассона μ рассчитывали методом ультразвуковой эхографии на основе ультразвуковых скоростей продольных (VL) и поперечных (VT) волн, полученных на установке ЗВУК-130.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а представлена зависимость плотности стекла от концентрации фосфатов. На кривой наблюдается излом в районе 20 мол. %. При увеличении фосфатов наблюдается закономерное уменьшение значения ТКЛР стекол (рис. 3б).

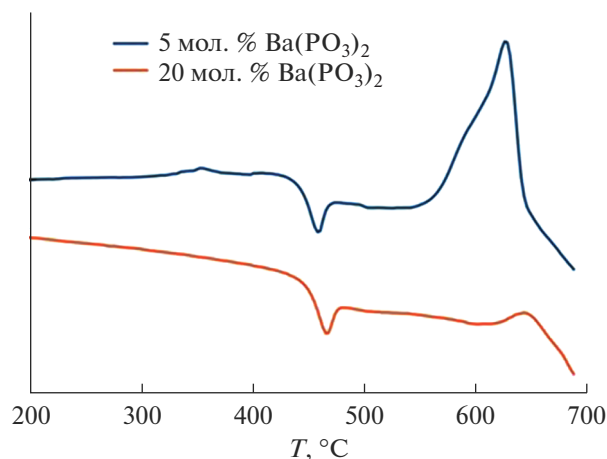


Рис. 4. ДСК кривые стекол при различной концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Увеличение концентрации фосфатов приводит к уширению экзотермических пиков и уменьшению их интенсивности (рис. 4), что говорит об уменьшении склонности стекла к кристаллизации.

С увеличением фосфатов также наблюдается смещение температур стеклования T_g , начала кристаллизации T_x и увеличением температурного интервала $T_x - T_g$. Как можно видеть (рис. 5) происходит относительно резкое увеличение температуры стеклования (рис. 5a) с увеличением концентрации фосфатов с 2 до 5, и с 5 до 10 мол. %. Далее значения температуры стеклования меняются незначительно. Значительно изменяется температура начала кристаллизации T_x с увеличением концентрации фосфатов до 5 мол. %, и далее наблюдается линейный рост. На кривой зависимости $T_x - T_g$ от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 5b), наблюдается перегиб в районе 10 мол. %.

Увеличение концентрации фосфатов приводит к увеличению микротвердости НВ стекол (рис. 6). При увеличении концентрации с 2 до 40 мол. % она увеличивается на $\approx 51\%$, что согласуется с другими исследованиями твердости фторфосфатных и фосфатных стекол [16, 20].

Трещиностойкость стекла K_{1C} с увеличением метафосфата бария также увеличивается (рис. 7). При увеличении концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ с 2 до 40 мол. % трещиностойкость увеличивается с 0.843 до 1.086 МПа/м.

При увеличении концентрации метафосфата бария от 2 до 10 мол. % происходит сдвиг полосы высокочастотного колебания от 1000 см^{-1} до 1050 см^{-1} и появляется полоса 730 см^{-1} , что соответствует появлению наравне с изолированными фосфатными тетраэдрами пирофосфатных групп $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ (рис. 8). Увеличение концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ до 10 мол. % приводит к дальнейшему росту интенсивности концевых групп PO_2 на 1050 см^{-1} и появлению плеча при большей длине волны 1100 нм. Увеличивается концентрация и длина фосфатных цепочек. При введении 30 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ наблюдается полоса, характерная для метафосфосфатных цепей 1160 см^{-1} .

Увеличение содержания метафосфата бария путем равномерного замещения всей фторидной составляющей приводит к перестройке структуры стекла (рис. 5). При концентрации фосфатов около 20 мол. % наблюдается переход от изолированных по-

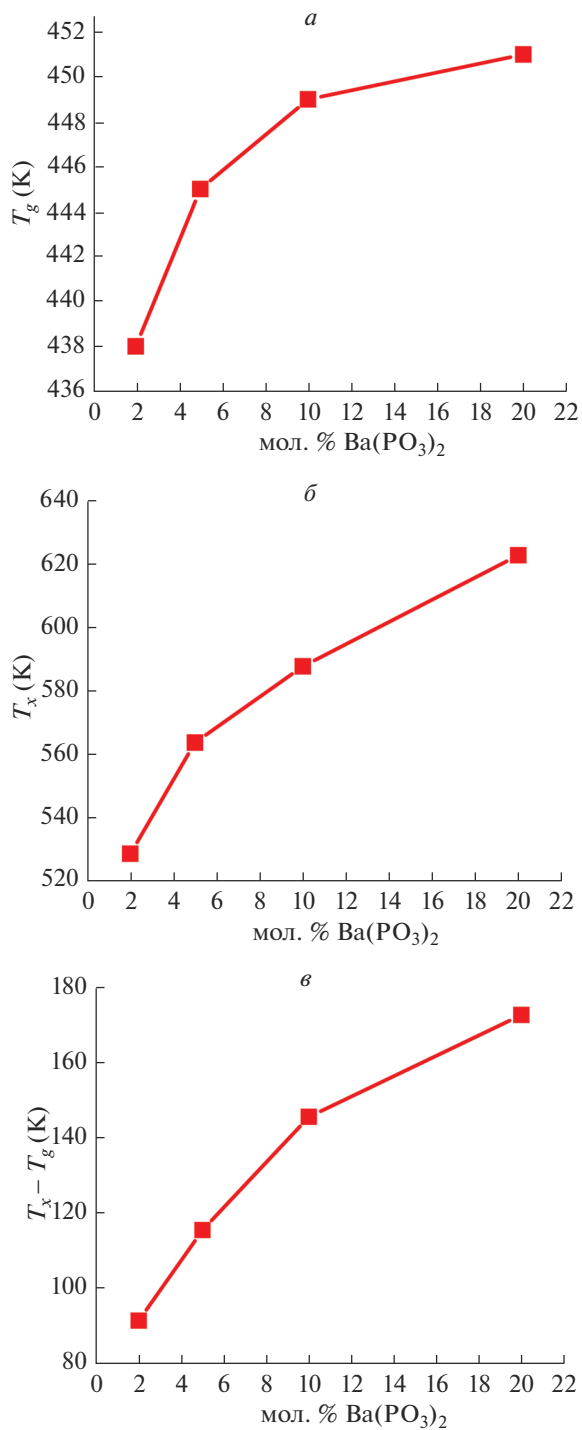


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования (*a*), температуры начала кристаллизации (*б*) и температурного интервала $T_x - T_g$ (*в*) от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

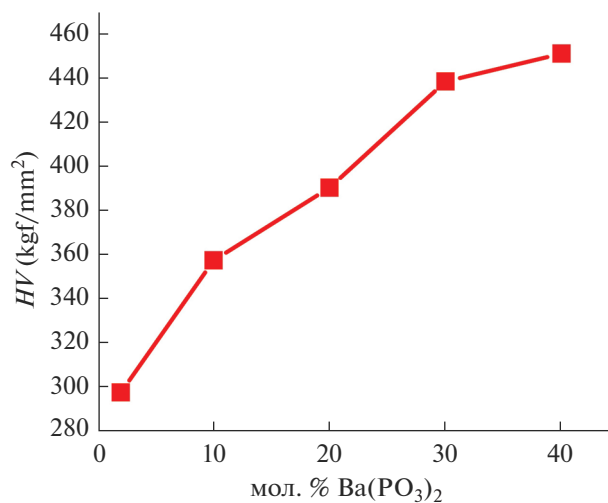


Рис. 6. Микротвердость стекол при нагрузке 150 г в зависимости от концентрации Ba(PO₃)₂.

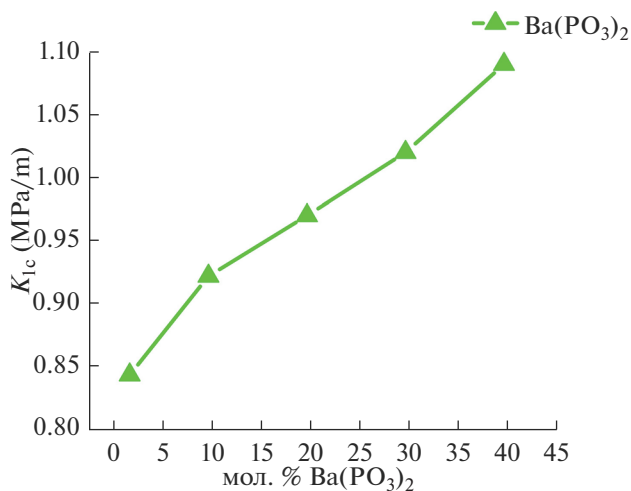


Рис. 7. Трещиностойкость стекол в зависимости от концентрации Ba(PO₃)₂.

лиэдров фосфатов к трехмерной сетке, что отражается на изломе кривой плотности и ТКЛР на рис. 3. Формирование пирофосфатных групп, которое начинается уже с концентраций Ba(PO₃)₂ около 10 мол. %, влечет за собой резкое увеличение HV на рис. 6.

Увеличение содержания фосфатов во фторфосфатном стекле может привести к увеличению содержанию гидроксильных групп в стеклах, а также к снижению пропускательности стекол в районе 4.5–6 мкм.

Как можно видеть из рис. 9, увеличение содержания фосфатов до 20 мол. % не ведет к повышению содержания гидроксильных групп OH⁻, но наблюдается увеличение

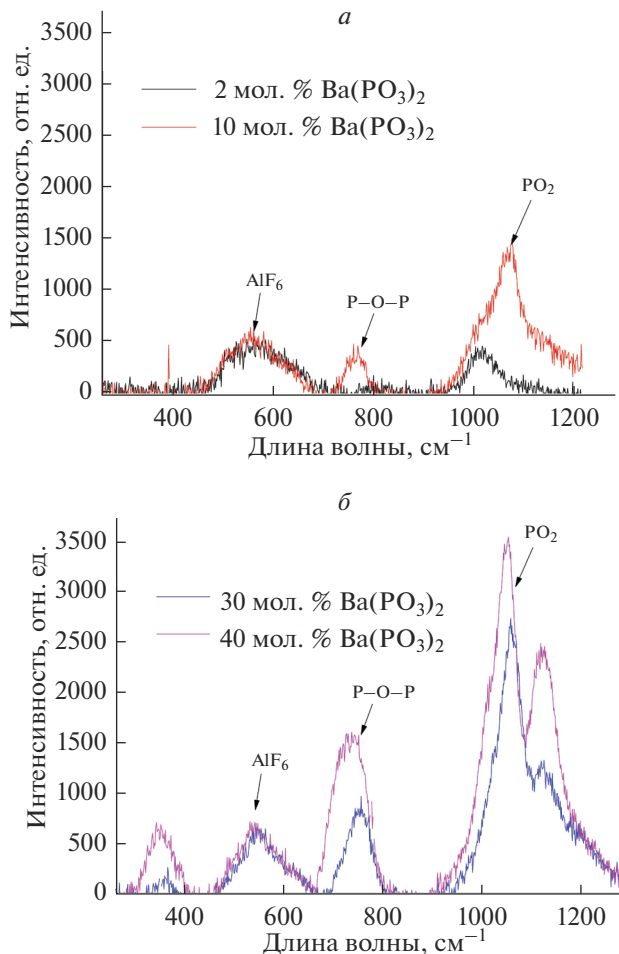


Рис. 8. КРС стекол содержащих 2, 10 (а), 30 и 40 (б) мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

поглощения в интервале от 4.5 до 6 мкм, что связано с собственным поглощением фосфатов в данном интервале.

Значения исследуемых в данной работе термических и механических свойств фторфосфатных стекол были сравнены со свойствами коммерческих лазерных стекол [3] (табл. 1).

Как можно видеть, представленное в данной работе фторфосфатное стекло с 20 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ отличается самым высоким ТКЛР и высокой трещиностокостью K_{1C} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования фторфосфатных стекол системы $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 99 - x(\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{SrF}_2) \cdot 1\text{NdF}_3$ при различных вариациях фосфатов. Установлено, что уже начиная с 10 мол. % в структуре стекла начинается постепенный переход от ортофосфатной к пирофосфатной структуре. При 20 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ данный переход

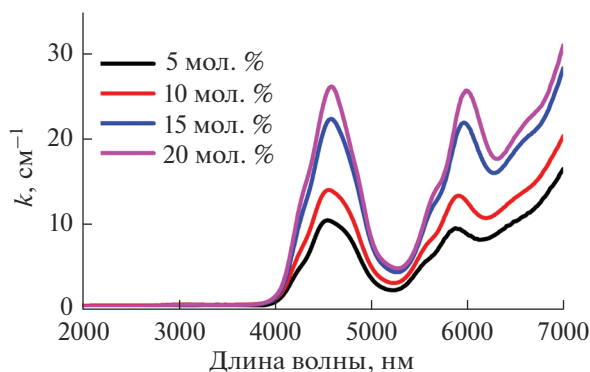


Рис. 9. Спектры поглощения ИК-Фурье в области от 2 до 7 мкм.

Таблица 1. Сравнение основных термомеханических свойства исследуемого фторфосфатного стекла с коммерческими аналогами лазерных стекол

Стекло	Трещиностойкость K_{1C} , МПа/м	Модуль Юнга E, ГПА	Коэффициент Пуассона, μ	КЛТР α , $\times 10^{-7}/K$
ФФС-20Ba(PO ₃) ₂	0.97	69	0.2	155
LG-770*	0.48	47.3	0.25	134
НАР-4**	0.83	69	0.24	72
ED-2***	1.1	91.9	0.24	80

* Компания Schott, лазерное стекло для высокоэнергетических/высокомощных лазеров (НЕНР); ** Ноуа, стекла для лазеров высокой средней мощности (High Average Power); *** кварцевое активированное стекло.

полностью заканчивается, что отражается в появлении излома на кривой зависимости ТКЛР от концентрации Ba(PO₃)₂. При увеличении концентрации фосфатов с 2 до 20 мол. % T_g и T_x увеличились на 13 и 94°C соответственно. Значения ТКЛР для 20 мол. % Ba(PO₃)₂ равное 155 ($10^{-7} K^{-1}$) можно считать достаточно низким для фторфосфатных стекол с низким содержанием фосфатов [16]. Увеличение содержания фосфатов до 20 мол. % не приводит к росту гидроксильных групп, что отражено в спектрах ИК-Фурье. Твердость стекол и их трещиностойкость увеличивается с увеличением содержания Ba(PO₃)₂. Значения трещиностойкости рассматриваемых стекол можно считать достаточно высоким для материалов подобного рода. По итогу проведенных исследований можно утверждать, что стекла с концентрацией фосфатов около 20 мол. % могут быть рассмотрены как хорошая альтернатива существующим коммерческим лазерным стеклам [3]. Исследования касающиеся трещиностойкости стекол необходимо уточнить с использованием других методик исследования, поскольку представленные данные считаются авторами несколько завышенными.

Работа выполнена по государственному заданию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, номер государственной регистрации (ЦИТиС): АААА-А19-119022290088-8, уникальный номер (ИСГЗ): № 0097-2019-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajagukguk J., Mitra D., Rajaramakrishna R., Kaewkhao J., Minh P.H., Situmorang R.* Structural, spectroscopic and optical gain of Nd³⁺ doped fluorophosphate glasses for solid state laser application // *J. Lumin.* Elsevier B.V., 2019. V. 216. P. 116738.
2. *Ehrt D.* Phosphate and fluoride phosphate optical glasses – Properties, structure and applications // *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 2015. V. 56. № 6. P. 217–234.
3. *Campbell J.H., Hayden J.S., Marker. A.* High-Power Solid-State Lasers: A Laser Glass Perspective // *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 2011. V. 2. № 1. P. 3–29.
4. *Hu L., He D., Chen H., Wang X., Meng T., Wen L., Hu J., Xu Y., Li S., Chen Y., Chen W., Chen S., Tang J., Wang B.* Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application // *Opt. Mater. (Amst).* Elsevier Ltd, 2017. V. 63. P. 213–220.
5. *He D., Kang S., Zhang L., Chen L., Ding Y., Yin Q., Hu L.* Research and development of new neodymium laser glasses // *High Power Laser Sci. Eng.* 2017. V. 5. P. 3–8.
6. *Payne S.A., Marshall C.D., Bayramian A., Wilke G.D., Hayden J.S.* Laser properties of new average-power Nd-doped phosphate glass // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 1995. V. 61. P. 257–266.
7. *Халиев В.Д., Карапетян К.Г., Богданов В.Л., Носырева Е.Б., Януш О.В.* Структура и свойства фторфосфатных стекол на основе усовита // *Физика и химия стекла.* 1990. Т. 4. № 16. С. 529–534.
8. *Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Тагильцева Н.О., Халиев В.Д.* Исследование влияния добавок метафосфата бария на строение фторалюминатных стекол методами оптической и ЭПР спектроскопии // *Физика и химия стекла.* 2001. Т. 27. № 1. С. 70–77.
9. *Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Миронов А.М., Тагильцева Н.О., Януш О.В.* Зависимость спектроскопических свойств европия от характера пространственного распределения ионов РЗЭ во фторфосфатных стеклах // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31. № 4. С. 563–571.
10. *Phillipps J.F., Töpfer T., Eboroff-Heidepriem H., Ehrt D., Sauerbrey R.* Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺-Yb³⁺-doped fluoride phosphate glasses // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2001. V. 72. № 4. С. 399–405.
11. *Gonçalves T.S., Santos dos J.F.M., Sciuti L.F., Catunda T., Camargo de A.S.S.* Thermo-optical spectroscopic investigation of new Nd³⁺-doped fluoro-aluminophosphate glasses // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2018. V. 732. P. 887–893.
12. *Ehrt D., Carl M., Kittel T., Müller M., Seeber W.* High-performance glass for the deep ultraviolet range // *J. Non. Cryst. Solids.* 1994. V. 177. P. 405–419.
13. *Galleani G., Santagneli S.H., Ledemi Y., Messaddeq Y.* Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-doped Gd³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ fluoride-phosphate glasses // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 4. P. 2275–2284.
14. *Zhang S., Xu M., Chen X., Zhang Y., Calvez L., Zhang X., Xu Y., Huai Y., Jin Y.* Enhanced thermo-stability, thermo-optics, and thermomechanical properties of barium gallio-germanium oxyfluoride glasses and glass-ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. № 8. P. 2461–2466.
15. *Choi J.H., Margaryan A., Margaryan A., Shi F.G.* Dependence of thermo-mechanical and mechanical properties of novel fluorophosphate glass on various rare earth dopants // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 3. P. 1109–1113.
16. *Agawane G.L., Linganna K., In J.-H., Park J., Choi J.H.* Thermo-mechanical studies on Er³⁺-doped fluorophosphate glasses for near infrared lasers // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. 2017. V. 43. № 14. P. 11177–11181.
17. *Herrmann A., Rüssel C.* New Aluminosilicate Glasses as High-Power Laser Materials // *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 2015. V. 6. № 3. P. 210–219.
18. *Venkateswara R.G., Shashikala H.D.* Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses // *Glas. Phys. Chem.* 2014. V. 40. № 3. P. 303–309.
19. *Сандитов Д.С., Манталов В.В., Сангададиев С.Ш.* Микротвердость и пластическая деформация стекла при микровдавливании // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 5. С. 2004.
20. *Salama S.N., El-Batal H.A.* Microhardness of phosphate glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 1994. V. 168. № 1–2. P. 179–185.
21. *Galleani G., Ledemi Y., Filho Lima de E.S., Morency S., Delaizir G., Chenu S., Duclere J.R., Messaddeq Y.* UV-transmitting step-index fluorophosphate glass fiber fabricated by the crucible technique // *Opt. Mater. (Amst).* 2017. V. 64. P. 524–532.
22. *Zheng R., Wang Z., Lv P., Yuan Y., Zhang Y., Zheng J., Wei W.* Novel synthesis of low hydroxyl content Yb³⁺-Doped fluorophosphate glasses with long fluorescence lifetimes // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 3. P. 861–866.
23. *Дворник М.И., Еришова Т.Б., Михайленко Е.А., Крутикова В.О.* Особенности определения твердости и трещиностойкости твердых сплавов при разных нагрузках вдавливания пирамиды // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2017. Т. 83. № 9. С. 57–65.