

СИНТЕЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ В СМЕШАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2019 г. И. Г. Масленникова^{a,*}, В. К. Гончарук^{a,b}, В. Я. Кавун^a,
В. Е. Силантьев^a, А. Г. Мирочник^a

^a Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: masl@ich.dvo.ru

^b Тихоокеанское высшее военно-морское училище имени С. О. Макарова, Владивосток, Россия

Поступило в Редакцию 29 ноября 2018 г.

После доработки 29 ноября 2018 г.

Принято к печати 4 декабря 2018 г.

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, люминесцентной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследованы фторцирконатно-фосфатные стекла систем ZrF_4 - BaF_2 - $NaPO_3(LiPO_3)$ и ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - $LiPO_3$, допированных EuF_3 , ErF_3 , NdF_3 . Добавки фосфатного компонента до 20 мол% понижают температуру стеклования и повышают устойчивость стекла к кристаллизации. Термообработка в интервале температур стеклования и кристаллизации T_g - T_{c1} вызывает кристаллизацию наноразмерных частиц состава β - $BaZrF_6$. При концентрациях $LiPO_3$ ($NaPO_3$) более 80 мол% в процессе синтеза формируются стекла, содержащие кристаллическую фазу.

Ключевые слова: стеклокерамика, фторцирконатно-фосфатные стекла, кристаллизация, люминесценция, электронная микроскопия

DOI: 10.1134/S0044460X19080201

Приоритетным направлением в современном оптическом материаловедении является получение новых оптических материалов. Для создания лазеров, усилителей и конвертеров света перспективна активированная редкоземельными ионами прозрачная оксифторидная стеклокерамика [1–3]. Фторидные стекла также интересны как потенциальные материалы для современной фотоники, поскольку имеют низкочастотный фонный спектр, высокую изоморфную емкость для редкоземельных допантов, однако обладают меньшей стабильностью и механической прочностью. Введение оксидов, фосфатов способствует улучшению оптических и термических свойств фторидных стекол и создает возможности получения стеклокерамики на их основе [4, 5]. Направленная кристаллизация стекол – один из способов получения стеклокерамики. Введение ионов редкоземельных элементов качественно меняет характер кристаллизации

стекла, поскольку редкоземельные ионы часто выступают в роли активаторов кристаллизации. Образование нанокристаллов и переход ионов редкоземельных элементов в кристаллическую фазу достигается с помощью вторичной термической обработки стекла. С целью получения активированной фторфосфатной стеклокерамики в настоящей работе исследовано влияние метафосфатов натрия и лития на свойства фторцирконатных систем.

В качестве исходных компонентов использованы фторцирконатные стекла ZBLA ($60ZrF_4$ - $34BaF_2$ - $3.5LaF_3$ - $2.5AlF_3$), ZB ($60ZrF_4$ - $40BaF_2$) и стеклообразные фосфаты $LiPO_3$, $NaPO_3$. Введение небольших добавок фосфатного компонента (до 15–20 мол%) улучшало стеклообразование и повышало термическую устойчивость (ΔT) стекол ZB и ZBLA (табл. 1). Термическая устойчивость

Таблица 1. Термические характеристики образцов систем ZB (ZBLA)–NaPO₃ (LiPO₃)

Состав, мол%			Фазовый состав (данные РФА)	T _g , °C	T _x , °C	T _{c1} /T _{c2} , °C ^a	ΔT, °C ^b
ZB	NaPO ₃	EuF ₃					
100	–	–	Рентгеноаморфный	300	333	402/411	33
95	5	–	Рентгеноаморфный	295	336/	352	41
90	10	–	Рентгеноаморфный	288	336/	353	48
80	20	–	Рентгеноаморфный	277	335	346	58
75	25	–	Рентгеноаморфный	236	296	323	60
10	89.5	0.5	Аморфный + Zr _{2.25} (PO ₄) ₃ ^b	296	352	382/400	56
1	98.5	0.5	Рентгеноаморфный	288	331	378	43
–	99.5	0.5	Рентгеноаморфный	280	327	358	47
ZB	LiPO ₃	EuF ₃					
10	89.5	0.5	Аморфный + ZrP ₂ O ₇ ^г	274	315	418/499	41
1	98.5	0.5	Аморфный + следы ZrP ₂ O ₇ ^г	336	378	407/452	42
ZBLA	LiPO ₃	EuF ₃					
100	–	–	Рентгеноаморфный	305	355	385/442	50
94.5	5	0.5	Рентгеноаморфный	306	380	397/438	74
89.5	10	0.5	Рентгеноаморфный	294	384	412/439	90
80	20	–	Рентгеноаморфный	282	349	378/397	67
10	89.5	0.5	Аморфный + ZrP ₂ O ₇ ^г	274	321	382/501	47
1	98.5	0.5	Рентгеноаморфный	333	378	418/469	45
–	100	–	Рентгеноаморфный	331	377	422	46

^a T_{c1} и T_{c2} – температуры первой и второй кристаллизации стекла. ^b ΔT = T_{x1} – T_g. ^в Ромбическая модификация. ^г Кубическая модификация.

характеризуется выражением: ΔT = T_x – T_g, где T_x и T_g – температуры начала кристаллизации и стеклования соответственно.

Из данных табл. 1 следует, что в области содержания 95–80 мол% фторцирконатного компонента система ZBLA–LiPO₃ характеризуется более высокими значениями ΔT и, следовательно, большей устойчивостью к кристаллизации. Увеличение содержания фосфатного компонента выше 25–30 мол% вызывало кристаллизацию в исследуемых системах. В процессе синтеза в системах ZBLA–LiPO₃, ZB–LiPO₃ в узкой области концентраций LiPO₃ (89–98 мол%) формировались стекла, содержащие кристаллическую фазу ZrP₂O₇. Тогда как в

системе ZB–NaPO₃ практически при таких же концентрациях NaPO₃ (89–97 мол%) образованные стекла включали кристаллическую фазу состава Zr_{2.25}(PO₄)₃. Цвет указанных стекол изменялся от слегка опалесцирующего до белого в зависимости от содержания ZBLA (ZB). Контролируемое количество добавок ZBLA (ZB) может служить простым способом получения стекол заданного цвета.

Термическое поведение допированных стекол схоже с поведением фторцирконатных стекол и характеризуется двумя экзотермическими эффектами, соответствующими кристаллизации (T_{c1} и T_{c2}), и двумя эндоэффектами, соответствующими плавлению (рис. 1). Ранее на основании данных ЯМР

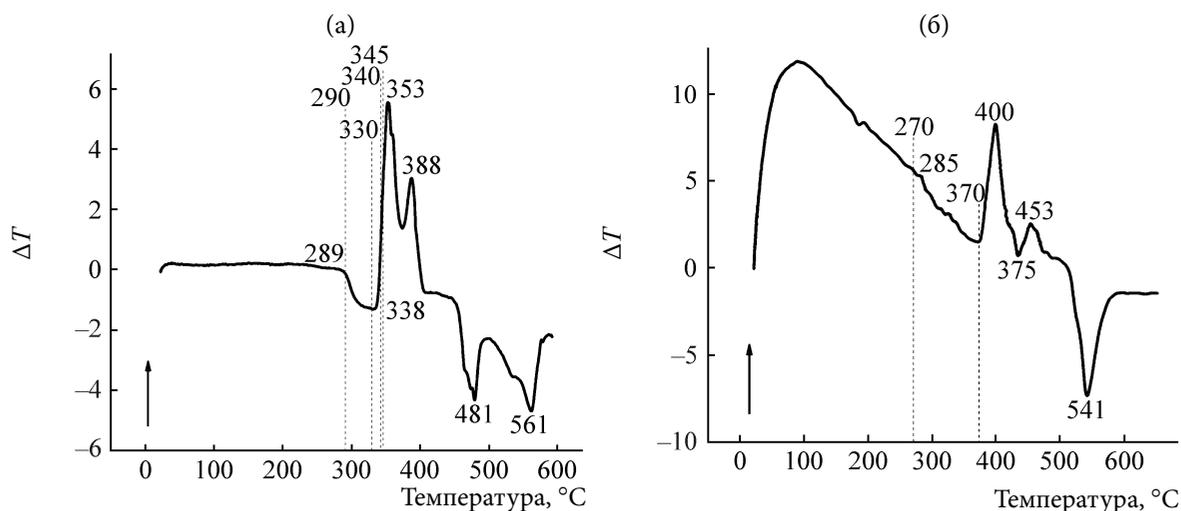


Рис. 1. ДТА-Кривые стекол состава (а) $55\text{ZrF}_4-34.5\text{BaF}_2-10\text{NaPO}_3-0.5\text{ErF}_3$ и (б) $89.5\text{ZBLA}-10\text{LiPO}_3-0.5\text{EuF}_3$. Пунктирными линиями указаны значения температур термообработки образцов.

Таблица 2. Фазовый состав и характеристика образцов $55\text{ZrF}_4-34.5\text{BaF}_2-10\text{NaPO}_3-0.5\text{MF}_3$ ($M = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Nd}$) до и после термообработки

$T, ^\circ\text{C}$ (время, ч)	Состав и вид образцов			
	ZB-10NaPO ₃ -0.5ErF ₃ ^a	ZB-10NaPO ₃ -0.5EuF ₃	ZB-10NaPO ₃ -0.5NdF ₃	60ZrF ₄ -40BaF ₂
Исходный образец	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный
290 (1)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный
330 (0.5)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	—
340 (0.5)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	—
340 (1)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , непрозрачный	Рентгеноаморфный прозрачный
340 (2)	—	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , непрозрачный	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , опалесценция
340 (3)	—	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , непрозрачный	—	—
345 (1)	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , опалесценция	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б , непрозрачный	BaZrF ₆ ^б , непрозрачный	—

^a ZB = $55\text{ZrF}_4-34.5\text{BaF}_2$. ^б Ромбическая модификация.

Таблица 3. Фазовый состав и характеристика образцов ZBLA–LiPO₃–EuF₃ до и после термообработки

T, °C (время, ч)	Состав и вид образцов			
	94,5ZBLA–5LiPO ₃ – 0.5EuF ₃	89,5ZBLA–10LiPO ₃ – 0.5EuF ₃	10ZBLA–89,5LiPO ₃ – 0.5EuF ₃	1ZBLA–98,5LiPO ₃ – 0.5EuF ₃
Исходный образец	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный + ZrP ₂ O ₇ ^а матовый	Рентгеноаморфный, прозрачный
270 (1)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный + ZrP ₂ O ₇ ^а матовый	Рентгеноаморфный, прозрачный
370 (1)	Рентгеноаморфный, прозрачный	Рентгеноаморфный + BaZrF ₆ ^б опалесценция	Рентгеноаморфный + ZrP ₂ O ₇ ^а матовый	Рентгеноаморфный, прозрачный
370 (2)	Рентгеноаморфный, прозрачный	BaZrF ₆ ^б + Zr ₅ O(PO ₄) ₂ ^в матовый (белый)	Рентгеноаморфный + ZrP ₂ O ₇ ^а матовый	Рентгеноаморфный, опалесценция

^а Кубическая модификация. ^б Ромбическая модификация. ^в Ромбическая модификация.

¹⁹F, ³¹P и МАС ЯМР ¹⁹F, ³¹P нами было показано, что строение стекол с небольшими добавками метафосфата натрия сходно со строением фторцирконатных стекол [6, 7]. В структуре стекла атомы фтора занимают мостиковые и концевые позиции, деполимеризация фосфатной составляющей низка, на основании чего сделан вывод о слабом взаимодействии фторцирконатной и фосфатной сеток стекла.

Для получения стеклокерамики использовали направленную кристаллизацию стекол. Активирование последних осуществляли введением трифторидов редкоземельных элементов (Eu, Er, Nd). Исходя из данных анализа ДТА, был выбран температурный режим обработки образцов, который обычно находится в интервале температур стеклования T_g и кристаллизации T_{c1} . Термообработку образцов системы ZrF₄–BaF₂–NaPO₃–0.5MF₃; проводили при температурах 330, 340 и 345°C. Образцы, содержащие метафосфат лития, выдерживали при 370°C. Появление опалесценции и непрозрачности в образцах является следствием зарождения и роста кристаллических (кристаллитных) частиц. Результаты термообработки для некоторых образцов приведены в табл. 2, 3.

Введение более 10 мол% NaPO₃ ускоряло протекание кристаллизационных процессов при термообработке. Так, при добавке 2.5 мол% NaPO₃ слабая опалесценция в образцах появлялась через 3 ч выдержки при 340°C, тогда как образцы, содержащие 15 мол% NaPO₃, уже через 2 ч выдержки при той же температуре становились непрозрачными. Наибольшую устойчивость к кристаллизации при одинаковом содержании фосфатной компоненты показали образцы, допированные фторидами эрбия и европия (табл. 2).

Согласно данным РФА, образующаяся кристаллическая фаза в образцах с содержанием до 20 мол% NaPO₃ (LiPO₃) соответствовала BaZrF₆ ромбической модификации (табл. 2, 3). Ранее в литературе сообщалось о формировании нанокристаллов BaZrF₆ при кристаллизации допированных редкоземельными ионами фторцирконатных стекол разного состава: ZBLAN:Pr [8], ZBLAN [9], ZB–ZrO₂:Pr₂O₃ [4]. Отмечено, что методом РФА

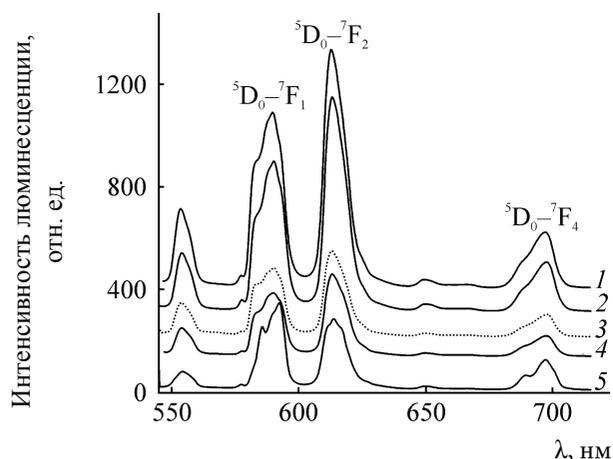


Рис. 2. Спектры люминесценции Eu^{3+} -допированных образцов состава $55\text{ZrF}_4\text{-}39.5\text{BaF}_2\text{-}5\text{NaPO}_3\text{-}0.5\text{EuF}_3$ (1), $55\text{ZrF}_4\text{-}29.5\text{BaF}_2\text{-}15\text{NaPO}_3\text{-}0.5\text{EuF}_3$ (2), $59.5\text{ZrF}_4\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}0.5\text{EuF}_3$ (3), $55\text{ZrF}_4\text{-}39.5\text{BaF}_2\text{-}5\text{NaPO}_3\text{-}0.5\text{EuF}_3$ (4, 340°C), $55\text{ZrF}_4\text{-}39.5\text{BaF}_2\text{-}5\text{NaPO}_3\text{-}0.5\text{EuF}_3$ (5, 340°C) до (1–3) и после (4, 5) термообработки при 340°C в течение 2 ч. $\lambda_{\text{exc}} = 395$ нм, $T = 293$ К.

редкоземельный ион не регистрировался в составе кристаллической фазы. Такой же эффект наблюдался и в нашей работе.

В допированных LiPO_3 образцах при более высокой температурной обработке (370°C) наряду с BaZrF_6 формировалась кристаллическая фаза $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, свидетельствующая о взаимодействии фторцирконатной и фосфатной сеток стекла. Образцы, содержащие больше 80 мол% LiPO_3 , практически не подвергались кристаллизации в данных условиях (табл. 3).

Изменения структуры стекол в процессе термообработки контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma FE-SEM (Германия) и просвечивающего микроскопа (ПЭМ) Libra 200 (Германия). До термообработки на микрофотографии СЭМ скола допированного $\text{Eu}(\text{III})$ стекла состава $55\text{ZrF}_4\text{-}29.5\text{BaF}_2\text{-}15\text{NaPO}_3\text{-}0.5\text{EuF}_3$ на фоне мелких (20–40 нм) частиц видны достаточно крупные частицы размером 100–160 нм. Форма частиц близка к сферической и эллипсоидной. После отжига при 290°C и термообработки при 340°C количество частиц резко увеличилось. Появилось множество сферических частиц примерно одинакового диаметра около 40–

50 нм, размер отдельных частиц достигал 140 нм. После отжига при 290°C и выдержки при 340°C в течение 1 часа в образце, допированном ErF_3 , формировались частицы близкие к сферической форме с размерами около 4–16 нм.

СЭМ-Исследования образцов стеклокерамики, содержащей 2–10 мол% ZBLA, подтвердили наличие частиц близких к кубической форме, что совпадает с данными РФА, показывающими образование кристаллической фазы ZrP_2O_7 кубической модификации. Большой размер частиц (около 2000–8000 нм) объясняет матовость образцов. При снижении концентрации ZBLA до 1 мол% и ниже формируются более мелкие частицы (50–700 нм), близкие к сферической форме, что сопровождается повышением прозрачности образцов.

Дополнительная информация об особенностях структуры стекла получена с использованием люминесцентной спектроскопии. Ион европия часто используется в качестве зонда для определения его ближайшего окружения, поскольку штарковская структура его переходов имеет теоретически обоснованную зависимость от кристаллического поля лигандов [10]. Анализ штарковской структуры образцов проводили, регистрируя $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$ -переходы в спектре трехвалентного европия, соответствующих переходам с уровня $^5\text{D}_0$ на уровни $^7\text{F}_1$ (магнитодипольный), $^7\text{F}_2$ (электродипольный, сверхчувствительный) и $^7\text{F}_0$ (электродипольный).

Особенностью спектров люминесценции исследуемых фтороцирконатно-фосфатных стекол, допированных Eu^{3+} , является наличие интенсивных люминесцентных переходов не только с нижнего резонансного $^5\text{D}_0$ уровня, но и с верхних уровней $^5\text{D}_j$ мультиплета (рис. 2). В оксидных стеклах и большинстве координационных соединений $\text{Eu}(\text{III})$ в результате быстрых безызлучательных переходов с верхних $^5\text{D}_j$ -уровней, как правило, регистрируется люминесценция только с нижнего $^5\text{D}_0$ -уровня [11].

В спектрах образцов наиболее интенсивной является полоса, соответствующая электродипольному переходу $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (613 нм). Вторым по интенсивности является магнитодипольный переход $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ (590 нм), интенсивность электродипольных переходов $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ (577 нм) и $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$

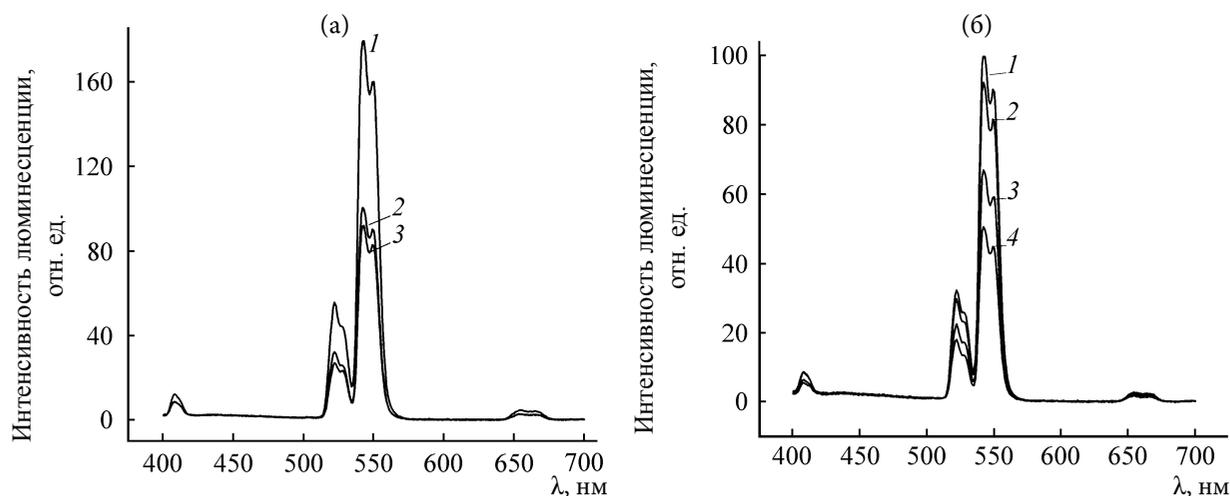


Рис. 3. Спектры люминесценции Er^{3+} -допированных образцов состава $55\text{ZrF}_4-(44.5-x)\text{BaF}_2-x\text{NaPO}_3-0.5\text{ErF}_3$ до (а) и после (б) термообработки. а, $x = 5$ (1), 10 (2), 15 (3); б, $x = 10$, 1 – без обработки, 2 – 290, 3 – 340, 4 – 345°C; $\lambda_{\text{exc}} = 379$ нм, $T = 293$ К, $[\text{ErF}_3] = 0.5$ мол%.

незначительна. Штарковская структура полосы, соответствующей магнитодипольному переходу ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$, близка к слабо разрешенному триплету, что свидетельствует о низкой симметрии окружения Eu^{3+} и характерно для фторидных стеклообразных сред. Видно, что интенсивность люминесценции образцов фторцирконатно-фосфатных стекол (рис. 2, 1, 2) значительно выше по сравнению с исходным образцом в отсутствие NaPO_3 (рис. 2, 3). Необходимо отметить, что по мере увеличения содержания NaPO_3 (образцы ZB-5NaPO_3 и ZB-15NaPO_3) интенсивность люминесценции снижается. Термообработка при 340°C в течение 1 ч также понижает интенсивность переходов при неизменной форме полос (на рисунке не показано). Более значительные изменения происходят в спектре люминесценции образца, подвергнутого 2-часовой выдержке при 340°C [$\text{ZB-15NaPO}_3-340(2)$, рис. 2], в составе которого, по данным РФА, появляется кристаллическая фаза BaZrF_6 . В этом случае интенсивность полосы ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ -перехода увеличивается и преобразуется в дублет с максимумами 586 и 593 нм, что может свидетельствовать об увеличении симметрии окружения редкоземельного иона и о преимущественном переходе европия в кристаллическую структуру. Это согласуется с данными РФА. Полоса, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$, также преобразуется в дублет. Анализ спектров свидетельствует о близости штарковской структуры образцов ZB-EuF_3 , $\text{ZB-NaPO}_3\text{-EuF}_3$ и

EuF_3 [7], что позволило сделать вывод о нахождении иона европия во фторцирконатной матрице как в стекле, так и в стеклокерамике.

В спектрах люминесценции образцов, содержащих ионы эрбия, наиболее интенсивными являются полосы при 542 и 521 нм. Введение метафосфата натрия во фторцирконатную систему снижало интенсивность люминесценции $\text{Er}(\text{III})$ (рис. 3а). Понижение интенсивности люминесценции $\text{Er}(\text{III})$ вызывала также термообработка образцов при температуре 290–340°C (рис. 3б).

В спектрах люминесценции образцов, допированных трифторидом неодима, регистрировались три наиболее интенсивные полосы при 381, 413 и 449 нм. Люминесцентные характеристики образцов изменялись аналогично характеристикам эрбийсодержащих образцов. Добавки метафосфата натрия и термообработка снижали интенсивность люминесценции стекол, допированных Nd^{3+} .

Из спектров люминесценции ионов эрбия и неодима следует, что введение фосфатного компонента и термическая обработка приводят к изменению локального окружения ионов редкоземельных элементов, в частности к уменьшению локальной концентрации ионов редкоземельных элементов во фторидном окружении.

Таким образом, исследованы условия получения стеклокерамики во фторцирконатно-фосфат-

ных системах методом контролируемой кристаллизации. Термообработка образцов в интервале температур T_g – T_{c1} при добавке фосфатного компонента до 20 мол% снижала интенсивность люминесценции в видимой области и вызывала кристаллизацию наноразмерных частиц состава β -BaZrF₆. При содержании фосфатного компонента (LiPO₃ или NaPO₃) более 80 мол% исходные стекла содержали кристаллическую фазу, соответствующую ZrP₂O₇ или Zr_{2,25}(PO₄) соответственно. Размер частиц ZrP₂O₇ снижался от 2–8 мкм до 50–700 нм при уменьшении концентрации ZBLA (ZB), что влияло на изменение прозрачности образцов.

Ионы европия локализованы преимущественно во фторцирконатной матрице. Термообработка приводит к уменьшению локальной концентрации ионов редкоземельных элементов (Eu³⁺, Er³⁺, Nd³⁺) во фторидном окружении, что обуславливает ослабление люминесценции редкоземельных ионов.

Для получения стеклокерамики наиболее оптимальными являются составы с содержанием до 10 мол% LiPO₃ или NaPO₃, приемлемое время термообработки составляет 1–1.5 ч при 370°C или 2–3 ч при 340°C соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали NaPO₃, EuF₃, ErF₃, NdF₃ марки ХЧ. Фториды ZrF₄ и BaF₂ готовили по методике [12].

Для исследований готовили составы из двух синтезированных стекол ZBLA (ZB) и NaPO₃ (LiPO₃). Исходные фторцирконатные стекла составов 60ZrF₄–34BaF₂–3.5LaF₃–2.5AlF₃ (ZBLA) и 60ZrF₄–40BaF₂ (ZB) готовили в закрытом платиновом тигле при температуре 900–940°C в течение 30 мин в воздушной атмосфере. Расплав быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Фосфатные стекла готовили плавлением NaPO₃ (LiPO₃) в платиновом тигле в атмосфере воздуха. Вначале выдерживали 20 мин при температуре 590–610°C, затем повышали температуру до 870–890°C и выдерживали 20 мин. Охлаждали расплав между двумя никелевыми пластинами. Рассчитанные количества исходных стекол ZBLA (ZB) и NaPO₃ (LiPO₃) измельчали и плавляли в за-

крытом платиновом тигле при 800–920°C в течение 20–30 мин в зависимости от состава шихты.

Термообработку образцов проводили при температурах 330, 340, 345 и 370°C в две стадии. Отклонение температуры составляло не более 1°C. На первой стадии все пластинки образцов стекол выдерживали 1 ч вблизи температуры стеклования T_g (290 и 270°C), затем медленно охлаждали в печи до комнатной температуры. На второй стадии каждую пластинку стекла выдерживали определенное время (0.5–5 ч) в нагретой до заданной температуры печи, быстро извлекали и охлаждали в эксикаторе. Каждый образец стекла подвергался двухступенчатой термообработке только один раз.

Термические свойства порошков стекол были изучены методом ДТА на модернизированном дериватографе MOM 1000 (Венгрия), соединенном с компьютером, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха в платиновых закрытых тиглях. Ошибка измерения температуры была в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$. Фазовый состав образцов определяли методом РФА, который выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE при CuK_α -излучении. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали в области 350–750 нм на приборе Shimadzu RF5301 при комнатной температуре. ПЭМ-Фотографии получены на оборудовании Libra 200 (Carl Zeiss, Германия). Образцы предварительно диспергировали в ацетоне с помощью диспергатора Bandelin Sonopuls HD-2070, снабженным клиновидным наконечником MS 73. Режим диспергирования: 30 мин, 5 циклов (пульсаций). Диспергированные образцы наносили с помощью пипетки на медную покрытую формваром сетку и сушили при 40°C. Морфология стекол изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma (Carl Zeiss, Германия) с полевой эмиссией. Небольшие кусочки образца размещали на медном столике, покрытом электропроводящим скотчем. Свежеприготовленную поверхность стекла образца покрывали графитовым слоем наноразмерной толщины. Съемку проводили при разгоне напряжении 7 кВ в вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

Работа была представлена в качестве устного доклада в рамках Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела

и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 21–27 мая 2018 г.).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН (тема № 265-2018-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 172. P. 22. doi 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009
2. Neo J., Liu C. // Photon. Electron. Prop. Fluor. Mater. 2016. P. 139. doi 10.1016/B978-0-12-801639-8.00007-6
3. Pisarski W.A., Pisarska J., Dorosz D., Dorosz J. // Mater. Chem. Phys. 2014. Vol. 148. P. 485. doi 10.1016/j.matchemphys.2014.08.020
4. Marquesi A.R., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 96. P. 403. doi 10.1007/s10973-008-9218-5
5. Santos F.A., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Andrade L.H.C., Lima S.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. P. 2907. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.032
6. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 431. P. 118. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.011
7. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 480. P. 61. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.01
8. Baricco M., Battezzati L., Braglia M., Cocito G., Kraus J., Modone E. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. Vol. 161. P. 60. doi 10.1016/0022-3093(93)90670-S
9. Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Basikov P.V., Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Poulain Ma., Poulain Mi., Boutarfaia A. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 284. P. 79. doi 10.1016/S0022-3093(01)00383-0
10. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. P. 4283. doi 10.1021/cr8003983
11. Binnemans K. // Coord. Chem. 2015. Vol. 295. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2015.02.015
12. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Stepanov S.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 170. P. 65. doi 10.1016/0022-3093(94)90104-X

Synthesis of Glass-Ceramics in Mixed Fluorozirconate–Phosphate Systems

I. G. Maslennikova^{a, *}, V. K. Goncharuk^{a, b}, V. Ya. Kavun^a,
V. E. Silant'ev^a, and A. G. Mirochnik^a

^a Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. 100-ya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: masl@ich.dvo.ru

^b S. O. Makarov Pacific Higher Naval School, Vladivostok, Russia

Received November 29, 2018; revised November 29, 2018; accepted December 4, 2018

ZrF₄–BaF₂–NaPO₃(LiPO₃) and ZrF₄–BaF₂–LaF₃–AlF₃–LiPO₃ fluorozirconate-phosphate glasses doped with EuF₃, ErF₃, NdF₃ were studied by differential-thermal and X-ray phase analysis, luminescence spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy methods. Addition of the phosphate component up to 20 mol% decreases the glass transition temperature and increases the resistance of the glass to crystallization. Heat treatment in the range of T_g – T_{c1} crystallization and crystallization temperatures causes crystallization of nanosized β-BaZrF₆ particles. At concentrations of LiPO₃ (NaPO₃) of more than 80 mol%, the glasses containing a crystalline phase are formed during the synthesis process.

Keywords: glass ceramics, fluorozirconate-phosphate glasses, crystallization, luminescence, electron microscopy