

На правах рукописи

МАРЧЕНКО Юрий Владимирович

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ
НА ОСНОВЕ InF_3 , ZrF_4 и MnNbOF_5 , ДОПИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии
Дальневосточного отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Лидия Николаевна ИГНАТЬЕВА

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Павел Павлович ФЕДОРОВ

доктор химических наук
Анатолий Григорьевич МИРОЧНИК

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров

Защита состоится 12 января 2012 г. в 10-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по
адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159,
Учреждение Российской академии наук ИНСТИТУТ ХИМИИ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «___» декабря 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к.х.н.



Бровкина О.В.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

В исследованиях новых перспективных материалов стекольные системы занимают большой объем. Важным преимуществом стекол перед кристаллами является возможность варьирования их состава и введения в систему большого числа компонентов, что создает предпосылки для получения материалов с различными свойствами. Фторидные стекла в этом плане являются перспективными материалами, хотя и не лишены некоторых недостатков (они дороги и легко кристаллизуются). В последнее время все большее внимание привлекают к себе оксифторидные системы. Эти стекла интересны как объекты, в которые одновременно входят и фтор, и кислород, поэтому есть возможность получить системы с улучшенными свойствами, например, стекла, сочетающие устойчивость оксидных стекол и способность к многокомпонентности, присущей фторидным стеклам.

Потребности последних лет смещаются к функциональным материалам. Среди таких материалов большой интерес вызывают соединения, содержащие редкоземельные элементы, висмут, свинец, но не сами по себе, а при введении их в виде компонентов и даже малых добавок в стеклообразные системы, а в последнее время в созданные на их основе прозрачные стеклокерамики. Оксидные стекла на настоящий момент характеризуются не только высокой изученностью в этом направлении, но в целом ряде случаев практическим приложением. Это относится к созданию оптоволоконных лазеров, в том числе и лазерных систем не только на основе редкоземельных элементов, но и висмута. Фторидные и оксифторидные стекла существенно отстают в этом плане. Одна из причин – недостаточная изученность таких стекол с редкоземельными элементами, а тем более с висмутом. Выявленные особенности стеклообразования и строения фторидных и оксифторидных стекол позволяют предположить, что исследование этих систем поможет

выявить составы, не менее, а, может быть, и более перспективные для получения функциональных материалов, например лазерных материалов или стеклокерамик с функциональными свойствами. Особенно это относится к низкофонным фторидным и оксифторидным стеклам, легированным РЗЭ и содержащим в своем составе трифторид висмута. Исследование таких систем ранее не проводилось.

Цель работы

Изучение строения, оптических, в том числе люминесцентных, свойств фторидных и оксифторидных стекол, содержащих в своем составе трифториды висмута и редкоземельных элементов; выявление особенностей кристаллизации висмутсодержащих оксифторидных стекол и изучение возможности получения на их основе стеклокерамик различного состава.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

– работа является первым систематическим исследованием методом низкочастотного комбинационного рассеяния света широкого круга новых фторидных и оксифторидных стекол, включающих трифториды висмута и РЗЭ.

– выявлена возможность и отработаны методики, позволяющие использовать результаты изучения неупругого рассеяния света не только для изучения строения стекол, но и процесса их кристаллизации, а также фотолюминесценции стекол, содержащих редкоземельные элементы;

– при изучении процесса кристаллизации новых оксифторидных стекол в системах на основе MnNbOF_5 выявлены составы закристаллизованных фаз, зависимость состава закристаллизованных фаз от состава исходной матрицы и режима кристаллизации.

На защиту выносятся следующие положения:

– результаты экспериментального исследования строения и термических свойств типичных представителей стекол на основе тетрафторида циркония и трифторида индия, содержащих в качестве добавок трифторид висмута и трифториды редкоземельных элементов;

– результаты экспериментального исследования строения, термических свойств и закономерностей процесса кристаллизации новых оксифторидных стекол на основе MnNbOF_5 , содержащих в разных количествах трифторид висмута и в качестве допанта трифторид эрбия;

– возможности использования систематических измерений неупругого рассеяния света для изучения строения, процесса кристаллизации и фотолюминесценции фторидных и оксифторидных стекол.

Практическая значимость работы

На основании изучения строения, термических свойств, процесса кристаллизации с идентификацией состава закристаллизованных фаз новых стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2(\text{PbF}_2)\text{-BiF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$ выявлены возможности, пути и условия получения прозрачной стеклокерамики с закристаллизованными фазами различного состава, что является предпосылкой получения новых функциональных материалов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности:

диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экспериментальных условиях высоких температур и давления».

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением исследований большого числа планомерно подобранных систем, использованием комплекса физико-химических методов: ИК- и КР-спектроскопии, в том числе неупругого рассеяния света, калориметрии, рентгенофазового анализа, микроскопии, повторяемостью результатов и

постоянным сравнением экспериментальных результатов и их интерпретации с имеющимися литературными данными, в том числе и теоретическими, полученными для близких по составу систем.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены: на Российской ежегодной конференции молодых сотрудников и аспирантов, Москва, 2008; на Третьем Международном Сибирском семинаре «Современные неорганические фториды», 2008, Владивосток, Россия; на 12-й Международной конференции по физике некристаллических материалов (PNCS XII), Игуасу, Бразилия, 2009; на Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2009), Новосибирск, 2009; на VIII Всероссийской конференции «Химия фтора», Черноголовка, Московская область, 2009; 11-й Международной конференции по структуре некристаллических материалов (NCM11), Париж, Франция, 2010; 16-м Европейском симпозиуме по химии фтора, Любляна, Словения, 2010.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, из них 7 статей опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, 1 статья – в трудах международной конференции, 7 тезисов – в трудах конференций.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных, отработке методик измерений и получении экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, участии в подготовке публикаций и докладов на конференциях, в том числе и международных. Экспериментальные исследования термических свойств стекол и процессов их кристаллизации выполнены совместно с Н.Н. Савченко. Часть экспериментальных исследований стекол, содержащих трифториды редкоземельных элементов, выполнена совместно с д.ф.-м.н. Н.В. Суровцевым и к.ф.-м.н. С.В. Адищевым в Институте автоматики и электрометрии СО РАН.

Автор выражает признательность научному руководителю, а также к.х.н. С.А. Полищук, Н.Н. Савченко, к.х.н. Е.Б. Меркулову, д.ф.-м.н. Н.В. Суровцеву и к.ф.-м.н. С.В. Адищеву за помощь в выполнении работы.

Связь работы с научными программами

Работа проводилась при поддержке грантов: РФФИ № 08-03-00422а, № 11-03-00114а; «Конкурс интеграционных проектов ДВО и СО РАН» №09-П-СО-04-002; Президиума ДВО РАН № 09-III-B-04-120, № 10-III-B-04-009, № 11-III-B-04-014.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 160 наименований. Работа изложена на 148 страницах, содержит 59 рисунков и 21 таблицу.

Все исследуемые объекты были получены в Институте химии ДВО РАН. Исследования методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, микроскопии, калориметрии выполнены в Институте химии ДВО РАН. Измерения спектров КР выполнялись в Институте химии ДВО РАН и в Институте автоматики и электрометрии СО РАН.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, освещены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава I (литературный обзор) посвящена анализу отечественной и зарубежной литературы и обсуждению современного состояния исследований в области создания и изучения стеклообразных материалов. Основное внимание уделено фторцирконатным и фториндатным стеклам и стеклам, содержащим фторидные и оксидные анионы, а также стеклам на основе оксифторидов и их фторокомплексов. Имеющиеся данные позволяют целенаправленно определить круг объектов, перспективных для практического приложения и пути их

дальнейшего исследования с целью получения новых систем функционального назначения.

В главе II представлены методы исследования стеклообразных материалов и методики, использованные в работе. Отдельное внимание уделено методу комбинационного рассеяния света (КРС), в том числе низкочастотного КР (НКРС). Приведены наиболее важные результаты, полученные ранее при изучении НКРС в стеклах. Показано, что анализ области низкочастотного комбинационного рассеяния света, наряду с изучением традиционной области КР в стеклах, дает более полную картину строения стеклообразного материала.

В главе III представлены результаты исследования фторидных стекол в системах: $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-MF}$ и $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-LnF}_3$. Основное внимание уделено изучению влияния на характеристики этих стекол функциональных компонентов: трифторидов висмута и редкоземельных элементов.

3.1. Стекла на основе трифторида индия

3.1.1. Термические свойства стекол в системах $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-EuF}_3$

Измерены температурные характеристики стекол в системах $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-EuF}_3$ (табл.1). Сравнение с аналогичными характеристиками для стекол в системах $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ и $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ показало, что введение в состав стекла трифторида висмута уменьшает температуры стеклования. Частичная замена BaF_2 и увеличение в составе стекла PbF_2 понижают температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и интервала термической устойчивости ($T_x\text{-}T_g$). По выявленному характеру изменения параметра S (степень устойчивости стекла к кристаллизации) найден состав стекла, характеризующегося наибольшей устойчивостью к кристаллизации ($30\text{InF}_3\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}5\text{PbF}_2$) среди изученных составов. Данные, полученные для стекол, допированных Eu^{3+} , показывают, что при одном и том же содержании в стекле Bi, Zn и Ba и очень близком содержании InF_3 стабильность к кристаллизации в системе $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2\text{-EuF}_3$ заметно возрастает.

Таблица 1

Термические характеристики фториндатных стекол

Состав шихты	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_x - T_g$	S, K
$36\text{InF}_3-40\text{BaF}_2-20\text{ZnF}_2-4\text{GaF}_3$	298.7	360.2	367	61.5	0.73
$30\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-30\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2$	252.6	357.9	365.7	105.3	1.56
$30\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-25\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-5\text{PbF}_2$	248.8	344.7	369.5	95.9	4.56
$30\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-15\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-15\text{PbF}_2$	226.9	292.1	301.6	65.2	1.24
$30\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-10\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-20\text{PbF}_2$	217.5	267.3	276.1	49.8	0.89
$39.99\text{InF}_3-5\text{BiF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-0.001\text{EuF}_3$	287.3	357.8	368.6	70.5	1.36
$39.98\text{InF}_3-5\text{BiF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-0,02\text{EuF}_3$	287.6	361.9	368	74.3	1.81
$29.98\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-30\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-0.02\text{EuF}_3$	251.1	361.8	369.8	110.7	1.68
$29.8\text{InF}_3-25\text{BiF}_3-30\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-0.2\text{EuF}_3$	255.7	364.9	377.7	109.2	2.64

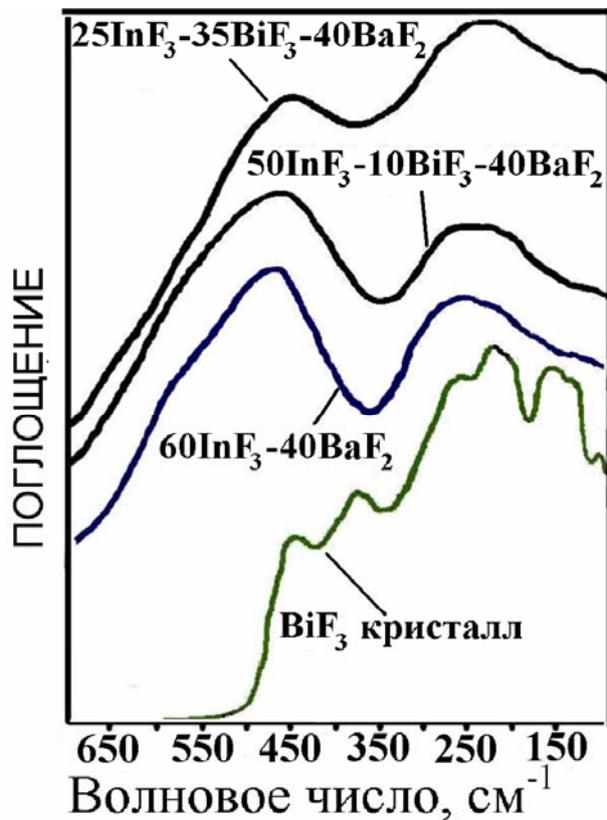
3.1.2. Структура стекол в системах $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-EuF}_3$ 

Рис. 1. ИК-спектры стекол в системе $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$

Анализ ИК-спектров стекол в системе $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-Ba(Pb)F}_2\text{-ZnF}_2$ показывает, что сетки стекол, так же как и в случае безвисмутовых фториндатных стекол, строятся из полиэдров InF_6 , объединенных фторными мостиками в сетки различной степени связанности в зависимости от состава стекла. Увеличение содержания BiF_3 в составе стекла (рис. 1) приводит к смещению в низкочастотную область и поднятию низкочастотного крыла полосы, соответствующей валентным колебаниям полиэдра InF_6 (область

500-400 см^{-1}). Причина наблюдаемых изменений связана с появлением в структуре стекла фторвисмутовых полиэдров, полосы, соответствующие колебаниям которых, располагаются в ИК-спектрах ниже 400 см^{-1} . Это подтверждается данными, полученными из анализа спектров КР.

Таблица 2

Значения частот полос в ИК- и КР-спектрах фториндатных стекол (см^{-1})

Состав шихты	ω	ИК	КР
		$\nu(\text{In-F})$	$\nu(\text{In-F})$
60InF ₃ -40BaF ₂	50±5	464-550	500
25InF ₃ -35BiF ₃ -40BaF ₂	46	445	466
30InF ₃ -30BiF ₃ -40BaF ₂	46	450	470
35InF ₃ -25BiF ₃ -40BaF ₂	46	450	490
45InF ₃ -15BiF ₃ -40BaF ₂	46	460	497
50InF ₃ -10BiF ₃ -40BaF ₂	46	465	500
30InF ₃ -35BaF ₂ -30BiF ₃ -5PbF ₂	42	456	464
36InF ₃ -40BaF ₂ -20ZnF ₂ -4GaF ₃	42	470	508
30InF ₃ -30BaF ₂ -15ZnF ₂ -25BiF ₃	42	462	466
30InF ₃ -25BaF ₂ -15ZnF ₂ -25BiF ₃ -5PbF ₂	41	458	464
30InF ₃ -20BaF ₂ -15ZnF ₂ -25BiF ₃ -10PbF ₂	38	456	464
30InF ₃ -10BaF ₂ -15ZnF ₂ -25BiF ₃ -20PbF ₂	36	453	464
29InF ₃ -30BaF ₂ -25BiF ₃ -15ZnF ₂ -1EuF ₃	47	460	
29.8InF ₃ -25BiF ₃ -30BaF ₂ -15ZnF ₂ -0.2EuF ₃	47	460	
29.98InF ₃ -25BiF ₃ -30BaF ₂ -15ZnF ₂ -0.02EuF ₃	47	460	
39.98InF ₃ -5BiF ₃ -40BaF ₂ -15ZnF ₂ -0.02EuF ₃	54-44	465	500

Полосы, характеризующие валентные колебания фториндатного (497-466 см^{-1}) и фторвисмутового (312 см^{-1}) полиэдров, в спектрах КР располагаются в разных областях и хорошо идентифицируются. По мере увеличения содержания BiF₃ в стекле в спектрах КР прослеживается смещение полосы, характеризующей

колебания $\nu_1(\text{In-F})$ в низкочастотную область спектра (табл. 1), что указывает

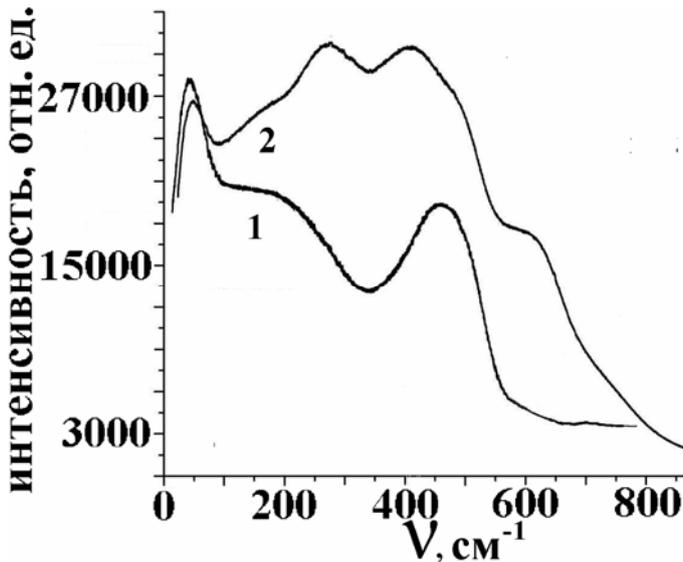


Рис. 2. Спектры НКРС стекол: $30\text{InF}_3\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2$ (1) и $29\text{InF}_3\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}1\text{TmF}_3$ (2)

на уменьшение степени связанности фториндатных полиэдров в стеклообразной сетке.

В низкочастотной области спектров КР (НКРС) стекол ($<50\text{ см}^{-1}$) наблюдается бозонный пик (рис. 2), который, как известно, связан со структурой, составом и размером области среднего порядка в стекле.

Анализ НКРС в стеклах в системе $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$ показал, что частота бозонного пика (ω) и его

интенсивность не зависят от соотношения в стекле $\text{InF}_3/\text{BiF}_3$. Иными словами, размер области среднего порядка не зависит от концентрации BiF_3 в стекле, а это может быть в том случае, если полиэдры, формируемые в стекле трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка. Этот уровень порядка, судя по тому, содержание каких компонентов стекла влияет на положение и интенсивность бозонного пика, формируется объединенными в стеклообразную сетку полиэдрами InF_6 и полиэдрами, формируемыми ZnF_2 и модификаторами, Ba^{2+} или Pb^{2+} .

3.1.3. Неупругое рассеяние света в стеклах на основе InF_3 , допированных редкоземельными элементами

В спектрах КР стекол в системе $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2\text{-BiF}_3$ наблюдались кардинальные изменения при введении в стекло LnF_3 ($\text{Ln}=\text{Tm}, \text{Eu}$) (рис. 2, 3, 5). Количество вводимого РЗЭ (до 1 мол.%) не позволяет предположить существенное изменение строения сетки стекла, более того, анализ ИК-спектров (рис. 4) этих стекол показывает, что полосы, характеризующие

полиэдры InF_6 , сохраняются и наблюдаются в соответствующей области ИК-спектра. Предполагается, что причина наблюдаемых в КР спектрах изменений

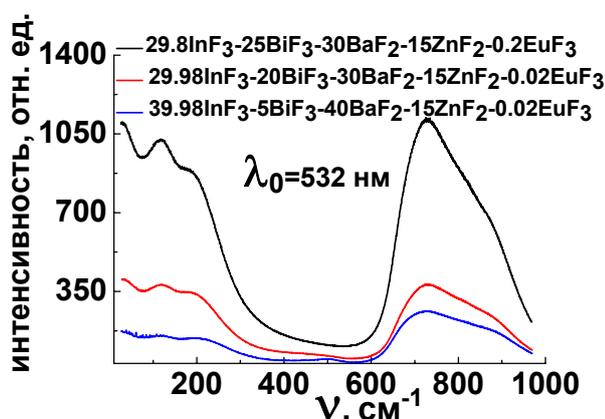


Рис. 3. Спектры неупругого рассеяния света стекол

связана с появлением фотолюминесцентного вклада в спектр неупругого рассеяния света (НРС) в случае стекол, содержащих РЗЭ. Подтверждением сделанного предположения является заметное уменьшение этого вклада при замене лазера с длиной волны $\lambda_0=532$ нм на лазер с $\lambda_0=550$ нм (рис. 5), вследствие чего

появляется возможность наблюдать пики КР (500 см^{-1}). Позиция пика в области 500 см^{-1} не зависит от длины волны возбуждения, а его ширина и интенсивность отличаются для разных образцов, иными словами, зависят от состава стекол.

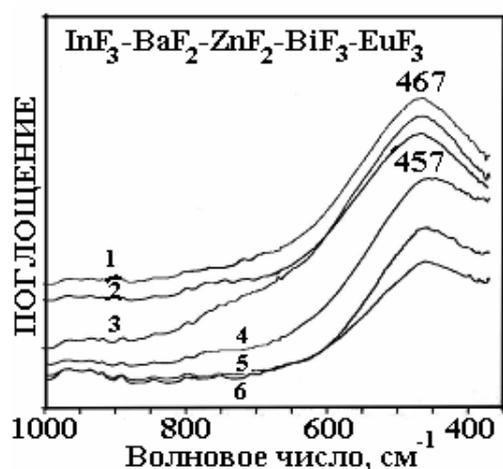


Рис.4. ИК-спектры поглощения стекол:

- 1 – $39,95\text{InF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-5\text{BiF}_3-0,05\text{EuF}_3$
- 2 – $39,98\text{InF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-5\text{BiF}_3-0,02\text{EuF}_3$
- 3 – $39,99\text{InF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-5\text{BiF}_3-0,01\text{EuF}_3$
- 4 – $29\text{InF}_3-30\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-25\text{BiF}_3-1\text{EuF}_3$
- 5 – $29,8\text{InF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-25\text{BiF}_3-0,2\text{EuF}_3$
- 6 – $29,98\text{InF}_3-30\text{BaF}_2-15\text{ZnF}_2-25\text{BiF}_3-0,02\text{EuF}_3$

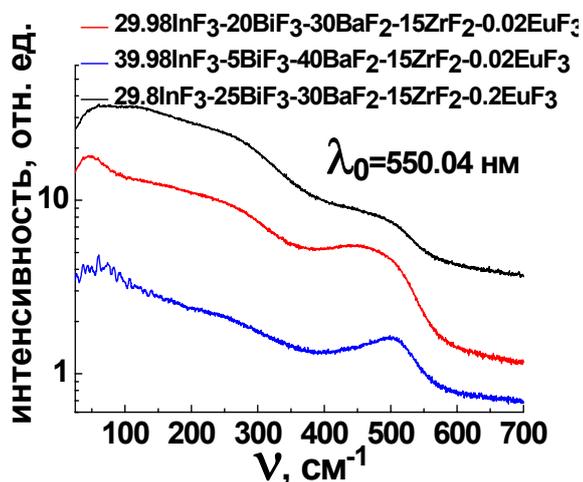


Рис. 5. Спектры неупругого рассеяния света стекол

Различие вкладов пика КР в области 500 см^{-1} можно связать с разным количеством InF_3 в стеклах, поскольку обсуждаемый пик, несомненно, относится к колебанию $\nu_1(\text{In-F})$ полиэдра InF_6 . Из анализа спектров НРС выявлено влияние BiF_3 на интенсивность вклада фотолюминесценции европия: чем больше содержится BiF_3 в стекле, тем меньше заметен относительный вклад пика $\nu_1(\text{In-F})$ в обсуждаемый спектр НРС. Можно полагать, что BiF_3 усиливает интенсивность люминесценции, поскольку при увеличении его количества в стекле возрастает интенсивность вклада люминесценции, на фоне которого пик КР становится менее заметным.

3.2. Стекла на основе тетрафторида циркония

3.2.1. Термические свойства стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$

Результаты исследования поведения термических характеристик стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ показали, что увеличение содержания в системе BiF_3

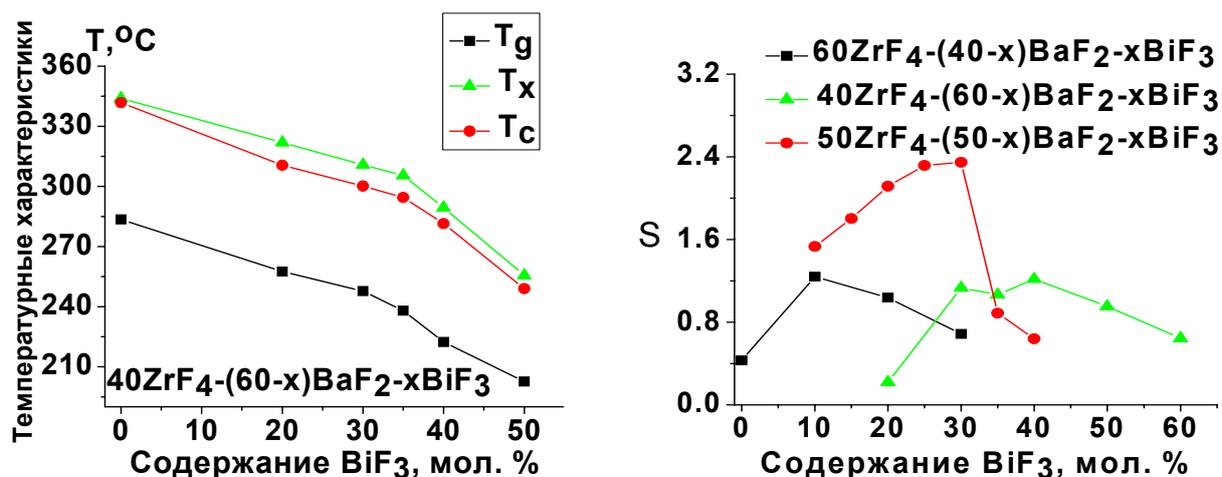


Рис. 6. Зависимости температурных характеристик фторцирконатных стекол от содержания в их составе трифторида висмута

сопровождается уменьшением температур стеклования. Изменения температур начала кристаллизации и положения пика кристаллизации не столь закономерны, поэтому зависимости устойчивости систем к кристаллизации сложнее (рис.6). Среди рассмотренных систем (было рассмотрено 27 составов) наиболее устойчивыми оказались стекла: $60\text{ZrF}_4\text{-}10\text{BiF}_3\text{-}30\text{BaF}_2$, $55\text{ZrF}_4\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}20\text{BaF}_2$, $50\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{BaF}_2$, $40\text{ZrF}_4\text{-}40\text{BiF}_3\text{-}20\text{BaF}_2$. Выявлено, что чем

больше в системе ZrF_4 , тем меньше требуется BiF_3 для достижения максимума стабильности системы к кристаллизации. После прохождения максимума наблюдается ухудшение устойчивости к кристаллизации с увеличением содержания BiF_3 . Системы с содержанием BiF_3 менее 10 мол. % и системы без висмута не отличаются высокой стабильностью к кристаллизации. Среди изученных составов стекол наиболее устойчивым к кристаллизации является стекло состава $45ZrF_4-35BiF_3-20BaF_2$.

3.2.2. Строение и оптические свойства стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-PbF_2-LnF_3$

Введение в систему даже заметного количества BiF_3 не сопровождается радикальными изменениями ни в ИК-, ни в КР-спектрах (рис.7). Из анализа

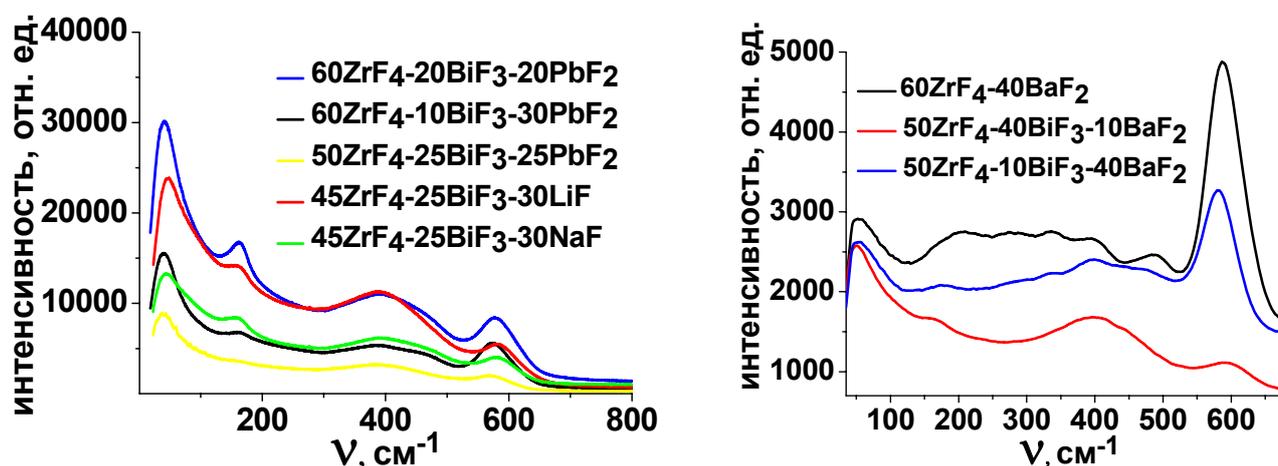


Рис. 7. Спектры КР фторцирконатных стекол

спектров следует, что сетки стекол по-прежнему состоят из ZrF_8 полиэдров. Трифторид висмута образует BiF_n группировки и более слабые, чем $-Zr-F-Zr-$, мостиковые связи $-Zr-F-Bi-$. Это уменьшает степень связанности фторцирконатных полиэдров, приводя к смещению полос, характеризующих колебания фторцирконатных полиэдров, в низкочастотную область. Именно эти полосы определяют край пропускания фторцирконатного стекла, поэтому край пропускания стекла с трифторидом висмута находится почти на 2 мкм дальше в длинноволновой области спектра, чем у типичного стекла ZBLAN.

Судя по отсутствию заметных или закономерных изменений в ИК-спектрах стекол в системе $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$ (рис. 8), допирование стекол РЗЭ не приводит к существенным изменениям их структуры. В отличие от

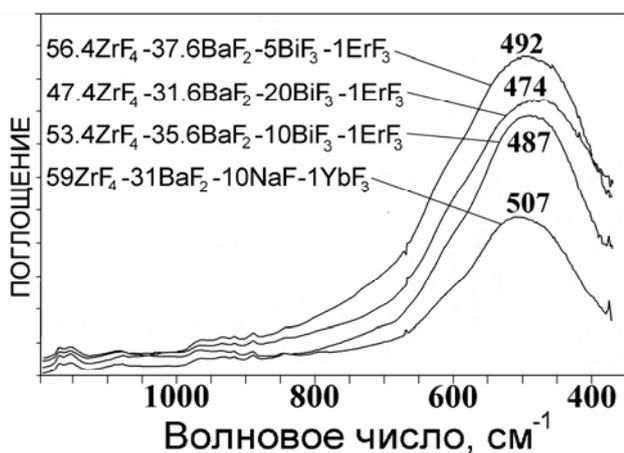


Рис. 8. ИК-спектры стекол в системе $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$

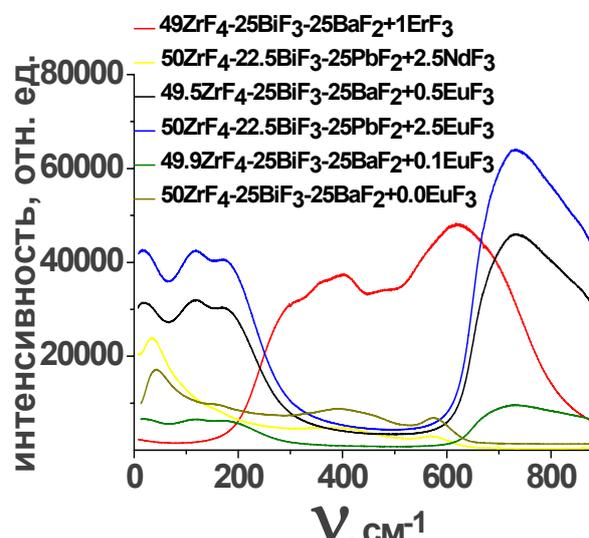


Рис. 9. Спектры НРС стекол в системе $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-LnF_3$

ИК-спектров, вид спектров КР при возбуждении КР спектра лазером с длиной волны 532 нм кардинально изменяется при введении в состав стекол трифторидов РЗЭ (рис. 9). Выявленные изменения обусловлены вкладом фотолуминесценции РЗЭ в спектры НРС данных фторцирконатных стекол. В пользу этого говорит чувствительность обсуждаемых спектров к природе РЗЭ и изменение спектра при использовании лазера с другой длиной волны (488 нм).

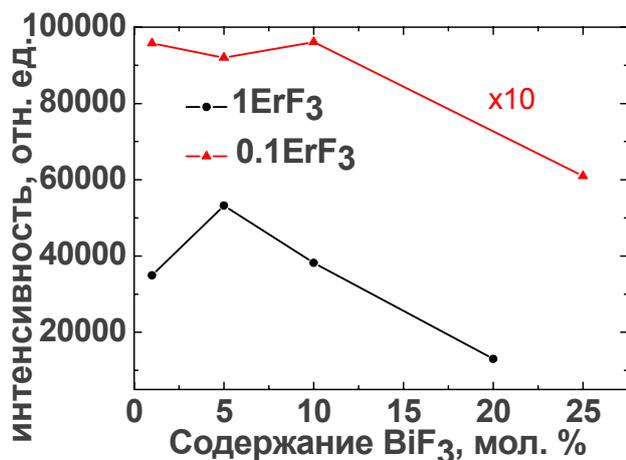


Рис. 10. Зависимость интенсивности полос в спектрах НРС в системе $ZrF_4-BiF_3-BaF_2-ErF_3$ от содержания в системе трифторида висмута

Вклад фотолуминесценции в спектр НРС (ниже 900 см^{-1}) настолько велик, что маскирует КР спектр, тем не менее, анализ этого вклада позволил получить

определенную информацию о фотолюминесценции РЗЭ в стеклах обсуждаемой системы. Выявлено, что Nd^{3+} и Yb^{3+} не дает люминесценции в обсуждаемой частотной области (при использовании лазера с $\lambda_0 = 532$ нм), в то время как можно наблюдать эмиссию Eu^{3+} , соответствующую переходам 536 и 554 нм, и эмиссию Er^{3+} , соответствующую переходам 543 и 552 нм. Из анализа спектров НРС стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ (рис. 10) выявлено влияние содержания BiF_3 в стекле на интенсивность фотолюминесценции Er^{3+} , причем характер влияния зависит от содержания ErF_3 в стекле. Выявлено, что BiF_3 может, как увеличивать, так и уменьшать интенсивность фотолюминесценции. Увеличение концентрации ErF_3 приводит к уменьшению эффективности фотолюминесценции.

4. Оксифторниобатные стекла с трифторидами висмута и редкоземельных элементов

4.1. Термические свойства стекол на основе MnNbOF_5

Выполненные исследования показали, что в стеклообразные системы на основе MnNbOF_5 может быть введено значительное количество (до 60 мол. %) трифторида висмута. Область стеклообразования зависит от соотношения

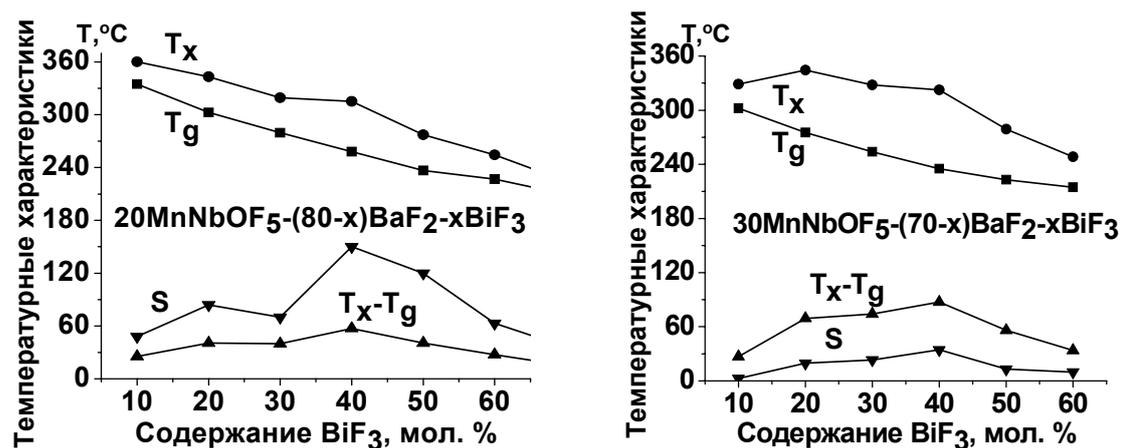


Рис. 11. Зависимость температурных характеристик стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ от содержания в стекле трифторида висмута

$\text{MnNbOF}_5/\text{BiF}_3$, и для всех изученных составов прослеживается понижение температур стеклования (T_g) с введением и увеличением содержания в стекле BiF_3 . Температуры стеклования в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ выявлены в области

340-300 °С, в то время как в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ - от 303 до 223 °С. Величины T_x - T_g и S также чувствительны к количеству BiF_3 в стекле, но зависимость от состава не столь однозначна. Из кривых (рис. 11) можно выделить составы стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации. Результаты исследований показали, что при одинаковом содержании MnNbOF_5 наиболее устойчивыми к кристаллизации являются стекла с содержанием BiF_3 – 20-50 мол. %. Стекла $30\text{MnNbOF}_5\text{-(70-x)BaF}_2\text{-xBiF}_3$ обладают наибольшим интервалом термической устойчивости. При содержании MnNbOF_5 , равном 20, 30 мол. %, наибольшей устойчивостью к кристаллизации характеризуются стекла, содержащие 40 мол. % BiF_3 . Стекло $30\text{MnNbOF}_5\text{-30BaF}_2\text{-40BiF}_3$ наиболее устойчиво к кристаллизации среди рассмотренных систем. Содержание MnNbOF_5 изменялось от 20 до 50 мол. %. Изучено более 50 составов.

4.2. Спектроскопическое исследование стекол на основе MnNbOF_5

Анализ спектров КР стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ (рис. 12) и сделанные отнесения позволили заключить, что структуры стекол, так же как и в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$, сформированы оксифторниобатными полиэдрами, объединенными кислородными мостиками.

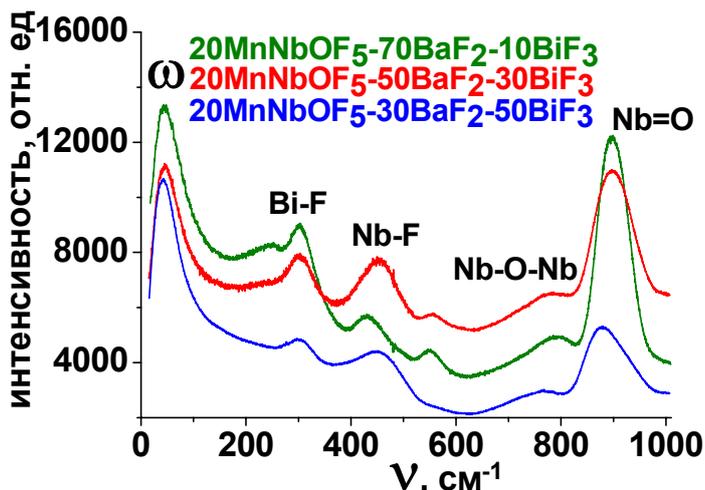


Рис. 12. Спектры КР стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$

ИК-спектры стекол чувствительны к изменению в стекле содержания BiF_3 . В спектре стекла с низким содержанием BiF_3 (рис. 13) наблюдается одиночная (хотя и не симметричная) полоса, соответствующая колебаниям $\nu(\text{Nb-F})$, по

мере увеличения в составе стекла BiF_3 в ИК-спектре четко прослеживается поднятие низкочастотного крыла полосы. Это связано с появлением в спектре полосы ниже 400 см^{-1} , характеризующей колебания Bi-F , что свидетельствует в пользу присутствия в структуре стекол фторвисмутовых полиэдров. На это же указывает наличие полосы в области 300 см^{-1} в спектрах КР обсуждаемых стекол (рис. 12).

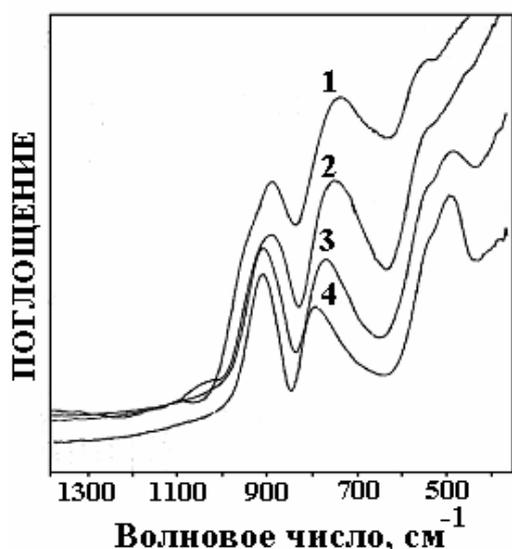


Рис. 13. ИК-спектры поглощения стекол

- 1 – $20\text{MnNbOF}_5-10\text{BaF}_2-70\text{BiF}_3$,
 2 – $20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$,
 3 – $20\text{MnNbOF}_5-50\text{BaF}_2-30\text{BiF}_3$,
 4 – $20\text{MnNbOF}_5-70\text{BaF}_2-10\text{BiF}_3$

Низкочастотная область спектров КР исследуемых стекол характеризуется наличием бозонного пика в области $45-43 \text{ см}^{-1}$ (рис. 12). Существенных изменений частоты и интенсивности «бозонного» пика или прослеживаемой тенденции изменения при варьировании в составе стекла содержания BiF_3 не выявлено. В спектрах КР стекол системы $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ бозонный пик наблюдался в той же области 45 см^{-1} , но замена модификатора Ba^{2+} на Pb^{2+} приводила к снижению его частоты до 33 см^{-1} . Это дает основание предположить, что в стеклах системы $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ полиэдры, образуемые трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка. Они формируют собственные слои или области, напрямую не связанные с цепями или кольцами, образуемыми оксифторниобатными анионами. Такая особенность построения стеклообразной сетки может быть причиной выявленной при термическом исследовании многоступенчатой кристаллизации

обсуждаемых стекол. При этом предполагалось, что кристаллические фазы, образующиеся в стекольной матрице при температурах, соответствующих первому пику кристаллизации, будут содержать в своем составе фториды или оксиды висмута.

4.3. Особенности кристаллизации стекол на основе MnNbOF_5

Результаты термических исследований показали, что большинство стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ характеризуется наличием многоступенчатой кристаллизации (рис. 14). ИК-спектр образца, прогретого

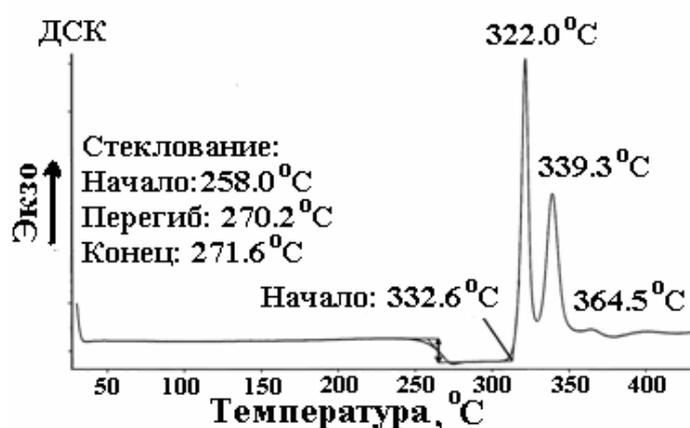


Рис. 14. Кривая ДСК для стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{BiF}_3$

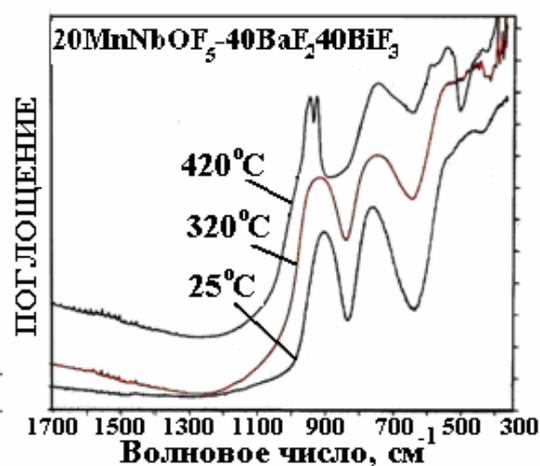


Рис. 15. ИК-спектры стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{BiF}_3$

до температуры 320 °C (первый пик кристаллизации) в целом показывает сходство со спектром исходного стекла (рис. 15), хотя выявлено изменение

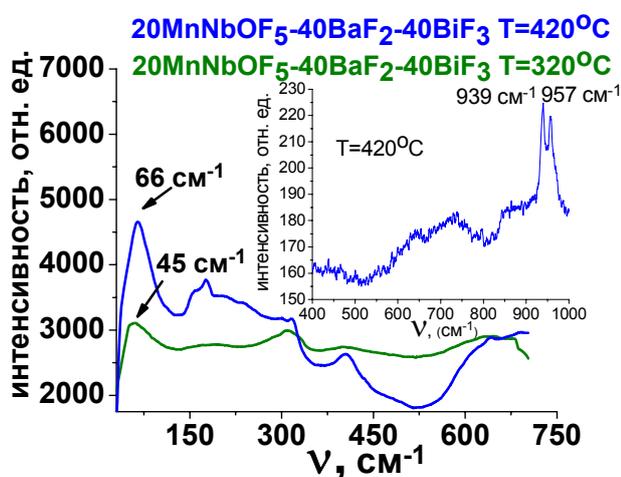


Рис. 16. Спектры КР стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{BiF}_3$

частот полос, указывающее на изменение прочностей связей в стеклообразующих полиэдрах. Некоторые изменения наблюдаются в спектрах КР (рис. 16), они проявляются в уширении полосы, характеризующей колебания Nb-O-Nb (880 см^{-1}), так как будто, в структуре появляются неэквивалентные связи данного типа. В

области ниже 100 см^{-1} в спектрах КР прогретых стекол наблюдается бозонный пик, наличие и форма которого указывает на сохранение стекла, несмотря на появление кристаллической фазы. Заметного смещения частоты бозонного пика (45 см^{-1}) в КР спектре стекла, прогретого до 320 °C , не обнаружено. Однако при изотермической выдержке стекла при температуре первого пика кристаллизации бозонный пик смещается до 60 см^{-1} . Сохранение стеклофазы при 320 °C и появление кристаллической фазы в стекле подтверждается

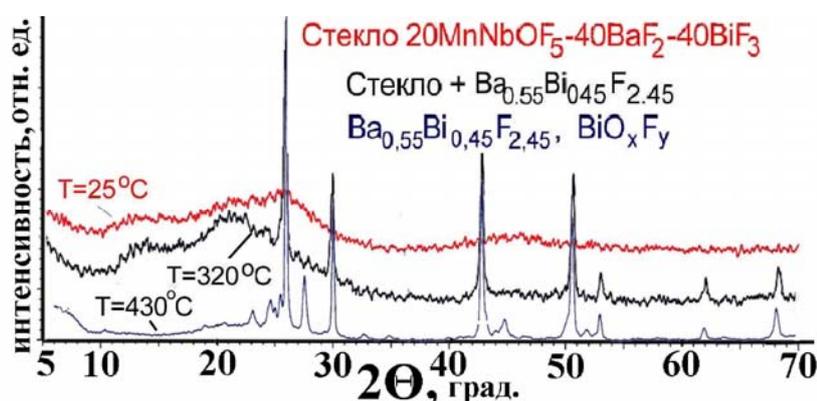


Рис. 17. Дифрактограммы стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{BiF}_3$ при разных температурах

данными РФА (рис. 17). На рентгенограмме стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{BiF}_3$ на фоне двух оставшихся гало четко прослеживается появление пиков кристаллической фазы, по данным РФА, состава $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$. После прогрева стекла до температуры второго пика кристаллизации (340 °C) исчезает гало в области $2\Theta=40\text{-}50^\circ$. Небольшое гало в области $2\Theta=20^\circ$ сохраняется даже при температуре 420 °C . Закристаллизованное стекло при этой температуре имеет в составе фазы: $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$, BiO_xF_y , $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ и небольшое количество BaNbOF_5 .

В ИК-спектре образца при температуре 420 °C (рис. 15) просматриваются полосы, область расположения которых дает основание предположить сохранение в системе оксифторниобатных анионов. Форма полосы в области $950\text{-}930 \text{ см}^{-1}$ предполагает наличие двух фаз – кристаллической (BaNbOF_5) и аморфной - остатки стеклообразной сетки из анионов $\text{NbO}_3\text{F}_3^{4-}$, объединенных кислородными мостиками. Показательно, что бозонный пик наблюдается в спектре КР этого образца (рис. 16), указывая на сохранение аморфной фазы, но значение максимума бозонного пика смещается

до 66 см^{-1} , указывая на уменьшение размера области среднего порядка, что, скорее всего, связано с частичной раскристаллизацией оксифторниобатной сетки. Присутствие аморфной фазы также подтверждает наличие T_g при повторном нагреве этого образца.

Состав фаз, получаемых при кристаллизации стекол, в существенной степени зависит не только от соотношения Ва/Ви, но от соотношения всех компонентов системы. В частности, в системе $20\text{MnNbOF}_5-(80-x)\text{BaF}_2-x\text{BiF}_3$ при высоком содержании трифторида висмута, $\text{Ba}/\text{Bi} < 1$, в стекле формируются кристаллы состава $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$. При соотношении $\text{Ba}/\text{Bi}=1$ появляются кристаллы состава $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$. При низких содержаниях BiF_3 - твердые растворы различных фаз. При повышении в составе шихты стекла содержания компонента MnNbOF_5 в целом сохраняется та же тенденция формирования состава кристаллических фаз, но, помимо этого, появляются оксифторниобаты, в частности, BaNbOF_5 . Замена Ba^{2+} на Pb^{2+} не приводит к кардинальным изменениям процесса кристаллизации стекла, состав закристаллизованных фаз отличается.

По данным проведенного АСМ исследования стекло $20\text{MnNbOF}_5-40\text{BaF}_2-40\text{BiF}_3$ составлено из плотно упакованных частиц размерами $50 \pm 20 \text{ нм}$. При прогреве стекла до температуры $320 \text{ }^\circ\text{C}$ размеры частиц в целом сохраняются, но на Фурье-образе изображения наблюдаются области, указывающие на появление упорядочения среди составляющих стекло частиц, подобного кристаллической решетке. Период расположения упорядоченных областей «квадратов» - 520 нм .

4.3. Стекла в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-ErF}_3$

Для получения стекол с низким содержанием BiF_3 (5 мол. %) в большинстве составов нам пришлось добавить в систему стабилизатор (ErF_3). Допированные РЗЭ стекла представляют и самостоятельный интерес, тем более системы данного типа получены впервые. Выявлено, что введение в систему $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3$ 0,5-1 мол. % ErF_3 сопровождается возрастанием

температур стеклования на 10-14 °С. Наблюдаются изменения интервала термической устойчивости и стабильности стекол к кристаллизации. Обнаружить фторид эрбия ($\text{Ba}_{0.625}\text{Er}_{0.375}\text{F}_{2.375}$) в продуктах кристаллизации удалось только в отдельных случаях при 1 мол. % содержании ErF_3 в стекле.

ИК- и КР спектры стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3$, показывают сходство со спектрами висмутсодержащих фторниобатных систем, где BiF_3 больше 10 мол. %. Исключение составляет стекло $25\text{MnNbOF}_5\text{-70BaF}_2\text{-5BiF}_3$, спектр КР которого имеет отличия по ряду параметров (рис. 18), в том числе,

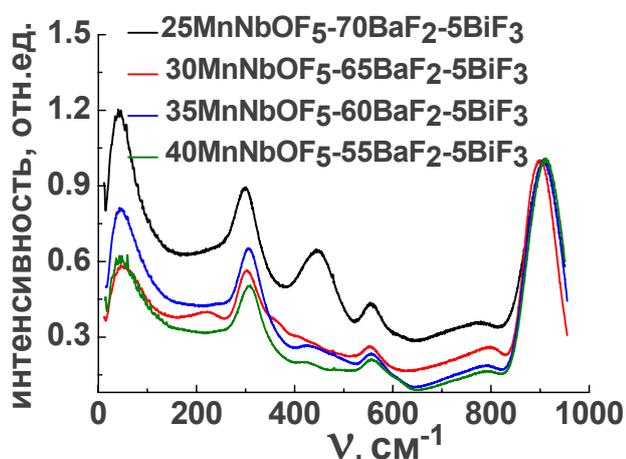


Рис. 18. Спектры КР стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3$

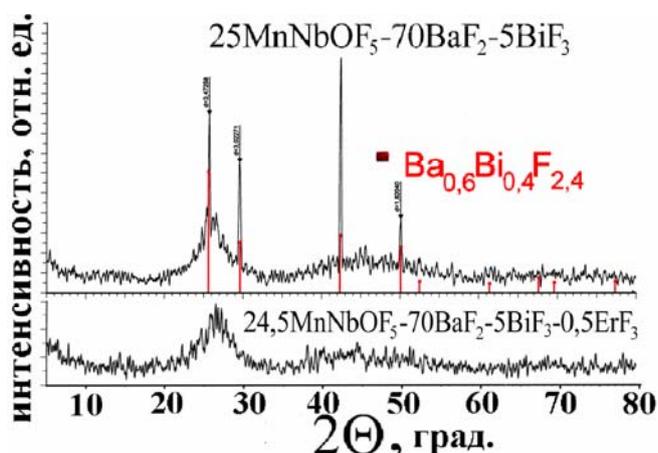


Рис. 19. Дифрактограммы стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$

смещение максимума частоты бозонного пика в низкочастотную область. Выявленные отличия связаны с тем, что, согласно данным РФА анализа, образец $25\text{MnNbOF}_5\text{-70BaF}_2\text{-5BiF}_3$ представляет собой ситалл (рис. 19) – стекло с закристаллизованной фазой, состава $\text{Ba}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{F}_{2.4}$. При добавлении в систему ErF_3 образцы $24,5\text{MnNbOF}_5\text{-70BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-0,5ErF}_3$ и $24\text{MnNbOF}_5\text{-70BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-1ErF}_3$ представляют собой чистые стекла (рис. 19).

ИК спектры стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-ErF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3$ показывают сходство, в то время как спектры КР кардинально отличаются (рис. 20 и 21). Изменения настолько велики, что на фоне наблюдаемых интенсивных полос не представляется возможным выделить

даже наиболее интенсивные полосы КР, характеризующие колебания Nb=O. Столь малое количество введенного в систему допанта не дает основания

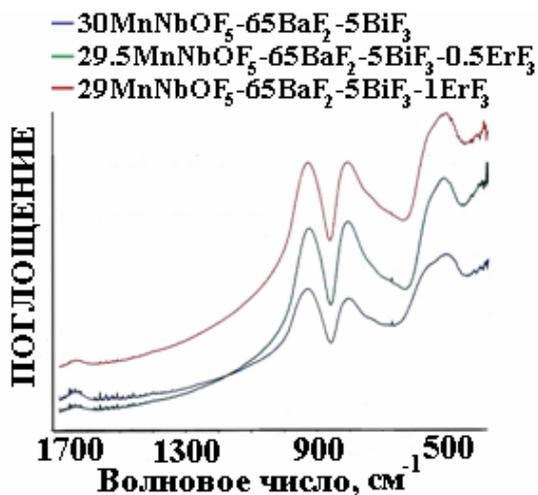


Рис. 20. ИК-спектры стекол в системе $MnNbOF_5-BaF_2-5BiF_3-ErF_3$

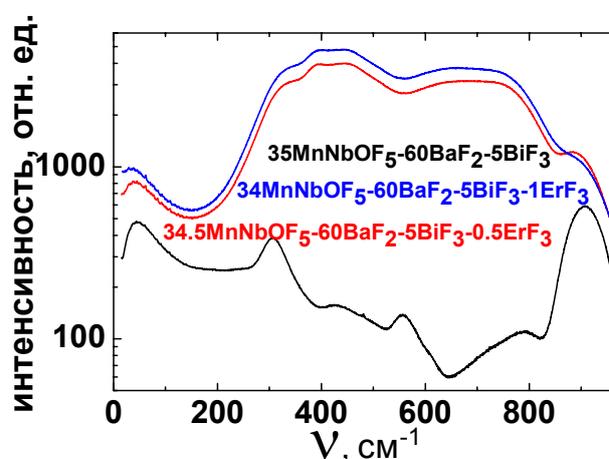


Рис. 21. Спектры НРС стекол в системе $MnNbOF_5-BaF_2-BiF_3-ErF_3$ (Millenia Laser, $\lambda_0=532.1\text{ нм}$)

предположить, что строение сетки стекла существенно изменяется. Более того, в ИК-спектрах весь набор полос, наблюдаемых в системе, в которой эрбий отсутствует, сохраняется. Можно предположить, что наблюдаемые в спектре изменения связаны с появлением фотолюминесценции в образце. В пользу этого говорит различие спектров при возбуждении КР лазерами с длиной волны 532 и

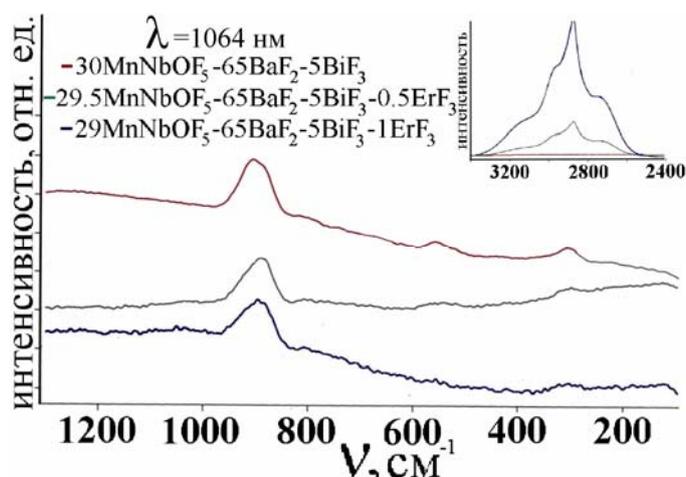


Рис. 22. Спектры неупругого рассеяния стекол в системе $MnNbOF_5-BaF_2-BiF_3-ErF_3$ (лазер с длиной волны 1064 нм)

1064 нм. Более того, в спектре НРС стекла $29.5MnNbOF_5-65BaF_2-5BiF_3-0.5ErF_3$ (лазер с $\lambda_0=1064$ нм) появляется полоса в области 2900 см^{-1} , интенсивность которой заметно возрастает при увеличении содержания ErF_3 в стекле (рис. 22). Пересчет в абсолютные значения показывает, что область наблюдаемых в спектрах НРС полос соответствует переходам 542-552 нм

(лазер, $\lambda_0=532.1\text{ нм}$) и 1530 нм (лазер, $\lambda_0=1064\text{ нм}$). При анализе спектров НРС в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-0.5(1.0)ErF}_3$ выявлено, что в обеих системах увеличение содержания ErF_3 приводит не только к увеличению интенсивности

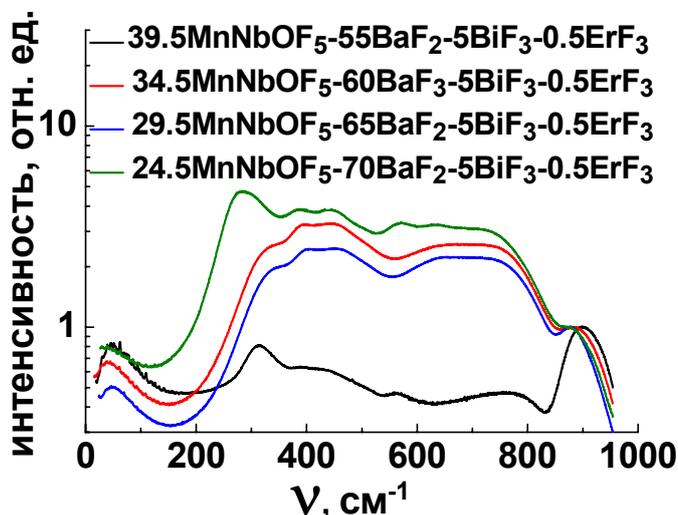


Рис. 23. Спектры НРС стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-5BiF}_3\text{-0.5ErF}_3$

Данный факт можно объяснить следующим образом. Исходя из соотношения в ИК-спектрах интенсивностей полос, характеризующих колебания концевых и мостиковых атомов кислорода, ранее сделано предположение, что по мере изменения содержания в системе оксифторида ниобия в структуре стекла изменяется соотношение полиэдров NbO_3F_3 и NbO_2F_4 . Это, в свою очередь, ведет к изменению содержания в структуре стекла немостиковых атомов фтора, а, как известно из литературных данных, именно наличие немостиковых атомов фтора определяет растворимость редкоземельных ионов в стеклах. Ионы РЗЭ присоединяются в местах немостиковых фторов, количество которых определяет их окружение. Судя по тому, как меняется форма полосы на рисунке 23 при изменении состава матрицы, окружение ионов эрбия в стеклах меняется.

вклада люминесценции, но интересен и другой факт: при одном и том же содержании РЗЭ в стекле в зависимости от состава стекла меняются интенсивности и формы полос. Иными словами, не только количество РЗЭ, но и строение матрицы (соотношения $\text{MnNbOF}_5/\text{BaF}_2$) влияет на уровень фотолюминесценции РЗЭ в стекле.

Выводы

1. Впервые выполнены систематические спектроскопические и термические исследования оксифторидных и фторидных стекол, содержащих трифторид висмута и допированных редкоземельными элементами. Выявлены возможности

использования неупругого рассеяния света для изучения строения, процесса кристаллизации и фотолюминесценции фторидных и оксифторидных стекол.

2. Изучено влияние трифторида висмута на термические свойства стекол в системах $\text{InF}_3\text{--BiF}_3\text{--BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--ZnF}_2\text{--EuF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--BaF}_2\text{--PbF}_2$. Введение в систему трифторида висмута уменьшает температуры стеклования. Интервал термической устойчивости и стабильность стекол к кристаллизации определяются совокупностью составляющих системы компонентов, в том числе и допантов. Выявлены наиболее устойчивые к кристаллизации составы стекол.

3. Стекла в системе $\text{InF}_3\text{--BiF}_3\text{--BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--ZnF}_2\text{--EuF}_3$ строятся из полиэдров InF_6 , объединенных фторными мостиками в стекольные сетки различного порядка связанности в зависимости от природы компонентов стекла. Область среднего порядка формируется объединенными в стекольную сетку фториндатными полиэдрами, катионами Ba^{2+} или Pb^{2+} и группировками ZnF_n .

4. Стекла в системе $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Er}$) независимо от их состава формируются фторцирконатными полиэдрами, объединенными в стекольные сетки фторными мостиками. Введение в состав стекла трифторида висмута смещает край пропускания в длинноволновую область спектра.

5. Впервые получены новые стекла в системах $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3\text{--ErF}_3$. Выявлено, что стекла независимо от их состава формируются $\text{Nb}(\text{O}_x\text{F}_y)_6$ полиэдрами, объединенными в стекольные сетки кислородными мостиками. Область среднего порядка в этих стеклах включает фторниобатные полиэдры и катионы-модификаторы, Ba^{2+} или Pb^{2+} . Трифторид висмута формирует фторвисмутовые полиэдры, которые образуют собственные слои или области.

6. Введение трифторида висмута в оксифторниобатные системы приводит к снижению температур стеклования и кристаллизации, увеличению интервала термической устойчивости и степени устойчивости к кристаллизации. Найдены составы наиболее устойчивые к кристаллизации. Большинство стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ характеризуется многоступенчатой кристаллизацией, что

дает возможность получения прозрачной стеклокерамики с закристаллизованными фазами, содержащими фториды или оксиды Вi. Выявлены составы кристаллических фаз и их зависимость от соотношения в стекле Ва/Вi и Рb/Вi. В зависимости от режима получения формирование стеклокерамики может проходить без изменения стеклообразующей сетки и с ее частичной кристаллизацией.

7. Методом неупругого рассеяния света обнаружено наличие фотолюминесценции в стеклах, содержащих РЗЭ. В стеклах в системах $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-EuF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-EuF}_3$ фотолюминесценция обусловлена эмиссией Eu^{3+} , соответствующей переходам 536 и 557 нм; в стеклах в системах $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$ фотолюминесценция обусловлена эмиссией Er^{3+} , соответствующей переходам 543 и 552 нм. Показано, что интенсивность фотолюминесценции зависит не только от количества редкоземельного элемента в стекле, но и от состава стеклообразной матрицы.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах:

1. Марченко Ю.В. Исследование аморфных материалов методом колебательной спектроскопии // Перспективные материалы. – 2008. – № 5. – С. 203-207.
2. Игнатьева Л.Н., Полищук С.А., Савченко Н.Н., Антохина Т.Ф., Марченко Ю.В., Бузник В.М. Синтез и особенности строения и кристаллизации оксифторниобатных стекол // Вестник ДВО РАН. – 2009. – Т. 144, № 2. – С. 64-71.
3. Меркулов Е.Б., Лукиянчук Г.Д., Марченко Ю.В. Влияние BiF_3 на стеклообразование во фторцирконатных системах // Вестник ДВО РАН. – 2009. – Т. 144, № 2. – С. 34-38.
4. Ignatieva L., Savchenko N., Polyshchuk S., Marchenko Yu., Kuriaviy V., Antokhina T., Bouzник V. Specialties of structure and crystallization of the glasses on the base of oxyfluorides // Journal Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356. – P. 2645-2650.

5. Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Суровцев Н.В., Антохина Т.Ф., Полищук С.А., Марченко Ю.В., Меркулов Е.Б., Бузник В.М. Синтез и исследование висмутсодержащих оксофторниобатных стекол // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 6. . – С. 996-1003.

6. Полищук С.А., Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В., Бузник В.М. Оксифторидные стекла (обзор) // Физика и химия стекла. – 2011. – № 1. . – С. 3-27.

7. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Polyshchuk S.A., Marchenko Yu.V., Bouzник V.M. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$ // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 2645-2650.

Материалы конференций:

1. Ignatieva L., Savchenko N., Surovtsev N., Polyshchuk S., Antokhina T., Bouzник V., Marchenko Yu. The synthesis and study of bismuth-containing glasses by vibrational spectroscopy methods // Third International Siberian Workshop. Advanced Inorganic Fluorides, Vladivostok, Russia. 2008. P. 173-177.

2. Марченко Ю.В. Исследование аморфных материалов методом колебательной спектроскопии // V Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия. 2008. С. 203-207.

3. Ignatieva L., Surovtsev N., Merkulov E., Savchenko N., Marchenko Yu., Bouzник V. Bi-containing Fluoride Glasses in the Systems Based on InF_3 and ZrF_4 //Abstract.- The XII international Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS XII). Iguacu Falls, Brazil. 2009. P.106.

4. Ignat'eva L., Syrovtsev N., Savchenko N., Marchenko Yu., Bouzник V., Low frequency Raman spectra and photoluminescence in the $\text{BiF}_3\text{-}$ and $\text{LnF}_3\text{-}$ containing fluoride glasses, peculiarities of crystallization // Proc. 16th European Symposium on Fluorine Chemistry. Ljubljana, Slovenia. 2010. P.202.