

Фториндатные стекла

П.П.Федоров, Р.М.Закалюкин, Л.Н.Игнатьева, В.М.Бузник

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

117333 Москва, Ленинский просп., 59, факс (095) 135 – 1011

Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение»

Института кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

248033 Калуга, ул. Академическая, 2, факс (084) 224 – 8614

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, факс (423) 231 – 1889

Хабаровский научный центр Дальневосточного отделения Российской академии наук

680000 Хабаровск, ул. Шевченко, 9, факс (421) 233 – 7495

Рассмотрены составы, свойства и представления о структуре фториндатных стекол. Эти стекла характеризуются низкими энергиями фононов и вследствие этого — очень низкими теоретическими оптическими потерями в ИК-диапазоне. Судя по данным колебательной спектроскопии, степень полимеризации октаэдров во фториндатных стеклах меньше, чем во фторгаллатных и фторалюминатных. Отмечено, что составы фториндатных стекол, содержащих до девяти компонентов, не могут считаться полностью оптимизированными. Проведен сравнительный анализ химической и термической стабильности фториндатных и фторцирконатных стекол. Фторид индия легко гидролизует, что обуславливает неустойчивость стекол и оптические потери. Обсуждены перспективы использования фториндатных стекол в лазерах, волоконной оптике, сцинтилляционных приборах.

Библиография — 157 ссылок.

Оглавление

I. Введение	767
II. Физико-химические свойства фторида индия	769
III. Оптимизация составов стекол	769
IV. Строение фториндатных стекол	774
V. Свойства и перспективы применения фториндатных стекол	776
VI. Заключение	777

I. Введение

Фторидные стекла начали интенсивно исследовать в середине 1970-х годов. К этому времени были известны фторбериллатные и фторалюминатные стекла. Непредвиденное открытие

фторцирконатных стекол с высокими значениями координационных чисел атомов-стеклообразователей (к.ч. 6–8) способствовало развитию исследований стеклообразования в многокомпонентных фторидных системах и выявлению других фторидов — «прародителей стекла». Фторидные стекла — перспективные оптические материалы, в том числе для телекоммуникационных систем, так как они характеризуются гораздо более широкой областью пропускания в ИК-диапазоне, чем силикатные стекла. Для исследования строения фторидных стекол привлекают разнообразные экспериментальные и расчетные методы. При описании результатов используют различные модели стеклообразного состояния (кристаллитную, неупорядоченной сетки, напряженных смешанных кластеров, химического двойничкования, ионного стекла, полимерную, коллоидную и т.д.). Предложен ряд критериев стеклообразования.^{1–11}

К настоящему времени наиболее изучены стекла на основе фторида циркония типа ZBLAN — $53 \text{ ZrF}_4 \cdot 20 \text{ BaF}_2 \cdot 4 \text{ LaF}_3 \cdot 3 \text{ AlF}_3 \cdot 20 \text{ NaF}$.[†] Чтобы предотвратить восстановление Zr^{4+} до Zr^{3+} во фторцирконатные стекла типа ZBLAN вводят небольшие добавки фторида индия (0.015–0.25 мол.%).^{12, 13} Восстановление не происходит, так как пара $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$ (так же как, например, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, но не

П.П.Федоров. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИКАН. E-mail: ppf@newmail.ru

Область научных интересов: материаловедение, фазовые равновесия, рост кристаллов, фториды, стекла, кристаллохимия.

Р.М.Закалюкин. Инженер НИЦ «Космическое материаловедение» ИКАН. E-mail: ruslan@ns.cry.ras.ru

Область научных интересов: неорганические фториды, ионные проводники, стекла.

Л.Н.Игнатьева. Доктор химических наук, старший научный сотрудник ИХ ДВО РАН. E-mail: chemi@online.ru

Область научных интересов: колебательная спектроскопия, стекла, квантовая химия, неорганические фториды.

В.М.Бузник. Академик, председатель ХНЦ ДВО РАН.

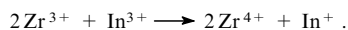
E-mail: bouznic@khsc.khv.ru

Область научных интересов: материаловедение, фториды, колебательная спектроскопия, ЯМР, стекла, квантовая химия.

Дата поступления 13 марта 2000 г.

[†] Составы стекол везде приведены в мол.%.

$\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^{+}$) характеризуется бóльшим электрохимическим потенциалом, чем пара $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$ (см.^{14,15}). Протекает окислительно-восстановительная реакция



Аналогичную роль, видимо, играют добавки InF_3 во фторгафнатных стеклах: они предотвращают восстановление Hf^{4+} до Hf^{3+} (см.^{16–18}). Наличие одновалентного индия в стекле приводит к появлению в спектре двоятого пика поглощения в УФ-области.¹⁴

При введении до 4 мол.% InF_3 в ZBLAN устройчивость стекла к кристаллизации немного повышается. Также увеличивается показатель преломления, но менее существенно, чем при добавлении PbF_2 (см.¹⁹). При введении до 3 мол.% InF_3 во фторцирконатное стекло типа ZBLALi с высоким (~8 мол.%) содержанием PbF_2 эффект стабилизации не был достигнут.²⁰ При увеличении концентрации InF_3 во фторгафнатном стекле, содержащем 5 мол.% CeF_3 , интегральный выход люминесценции Ce^{3+} падает.¹⁸ Попытки стабилизировать стекло $24\text{CdF}_2 \cdot 29\text{CdCl}_2 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 36\text{NaF}$ добавкой до 8 мол.% InF_3 были неудачными.²¹

В последнее время значительный интерес исследователи проявляют к стеклам с высоким содержанием фторида индия, так называемым фториндатным стеклам. Эти стекла характеризуются более низкими средними значениями энергии фононов (~510 см⁻¹), чем традиционные фторцирконатные стекла (~580 см⁻¹).²² Соответственно фториндатные стекла могут поглощать в более дальней ИК-области. Границы прозрачности простираются от УФ-диапазона до ~7–8 мкм в ИК-диапазоне (для фторцирконатных и фторалюминатных стекол — от УФ-диапазона до ~5.5 мкм).[‡] Вследствие этого расчетные значения минимальных оптических потерь, определяемых совокупностью релеевского и многофононного рассеяния, во фториндатных стеклах существенно ниже, чем во фторцирконатных. Например, для стекла BiZrYbT ($30\text{BaF}_2 \cdot 30\text{InF}_3 \cdot 20\text{ZnF}_2 \cdot 10\text{YbF}_3 \cdot 10\text{ThF}_4$) такие потери составляют ~0.002 дБ·км⁻¹ при длине волны 3 мкм (см.²³), а для ZBLAN — ~0.044 дБ·км⁻¹ при длине волны 2.55 мкм (см.²⁴). Поэтому фториндатные стекла можно считать перспективными материалами, которые могут найти применение в ИК-технике, в частности в системах волоконной оптической связи для передачи информации в ИК-диапазоне. Однако вследствие технологических трудностей реальные оптические потери во фториндатном волокне далеки от расчетных, они больше, чем в волокне на основе ZBLAN, и еще больше, чем в силикатном оптическом волокне (см. ниже). Возможность использования расчетных характеристик фториндатных стекол для разработки многокилометровых волоконных оптических систем передачи информации в диапазоне 2.5–3.7 мкм, по-видимому, появится еще не скоро. Характерно, что примеси 3d-элементов, которые в ничтожно малых количествах влияют на пропускание во фторидных стеклах в диапазоне 0.7–1.5 мкм,³ практически не влияют на пропускание в диапазоне 2.5–3.2 мкм. В диапазоне 2.5–3.2 мкм существенный вклад в поглощение вносят ОН-группы (полоса при 2.9 мкм),^{24–26} что создает серьезные технологические трудности из-за легкого гидролиза фторида индия. Другие анионные примеси, в частности SO_4^{2-} , также существенно влияют на оптические характеристики фториндатных стекол в этом диапазоне.²⁷

Перспективы использования фторидных стекол в коммуникационных опто-волоконных системах связаны с особенностями реальных систем на основе силикатных волокон с величинами потерь менее 1 дБ·км⁻¹. В системах первого поколения, известных с 1976 г., используют монгомодовое волокно (рабочая длина волны 0.8 мкм). В системах следующего поколения, разработанных в 1983 г., используют как

одномодовое, так и многомодовое волокно (рабочая длина волны 1.3 мкм, второе телекоммуникационное окно). Современное, третье поколение систем работает на длине волны 1.5 мкм (третье телекоммуникационное окно), соответствующей минимальным оптическим потерям силикатного волокна.²⁸ Системы всех трех поколений требуют установки лазерных усилителей сигнала с интервалом в несколько десятков километров.

Фторидные и особенно фториндатные стекла характеризуются низкими энергиями фононов, поэтому возможно создание на их основе эффективных лазеров с высоким квантовым выходом (до 6–7% (см.²⁹)). Для разных рабочих длин волн стекла легируют различными ионами РЗЭ: 0.8 мкм — Tm^{3+} , 1.3 мкм — Pr^{3+} или Nd^{3+} , 1.5 мкм — Er^{3+} (см.³⁰). Легирование ионами РЗЭ фториндатных стекол осуществляется легче, чем фторцирконатных.³¹ В последние годы наиболее активно разрабатывается фторидное волокно, легированное ионами Pr^{3+} , которое необходимо для создания оптических усилителей, использующихся в телекоммуникационных системах.^{17,32,33}

Активным элементом системы волоконной связи является оптическое волокно, состоящее из сердцевины и оболочки. К материалам сердцевины и оболочки предъявляют ряд требований. Показатель преломления сердцевины (n_1) должен быть больше, чем показатель преломления оболочки (n_2), коэффициенты термического расширения, а также температуры стеклования и кристаллизации сердцевины и оболочки должны быть близки. Чтобы достичь максимальной эффективности работы лазерных усилителей, необходимо использовать одномодовые оптические волокна (т.е. волокна с малым диаметром сердцевины — 3–5 мкм) с высоким (0.35–0.4) значением апертуры^{20,34}

$$N_A = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

или величины

$$\Delta n = \frac{n_1 - n_2}{n_1}.$$

Возможно, что фториндатные стекла найдут применение также в качестве оптических волноводов (в частности, в медицине) для передачи лазерного излучения в ИК-диапазоне от твердотельных $\text{Er}:\text{YAG}$ (2.94 мкм) и газовых СО-лазеров (4.8–5.5 мкм). Ограничивающим фактором при этом является порог разрушения стекла.²⁹

Халькогенидные (типа As_2S_3) и халькогалогенидные стекла (образующиеся, например, в системах $\text{Ge}-\text{As}-\text{Te}-\text{I}$, $\text{Hg}-\text{Pb}-\text{S}-\text{I}$ (см.³⁵)), а также смешанные галогенидные (например, бромидные,³⁶ и хлорид-фторидные стекла²¹) характеризуются более низкими, чем фториндатные стекла, средними значениями энергии фононов. Халькогенидные стекла прозрачны в значительно более дальней ИК-области, однако ограниченно пропускают в видимой области спектра. Смешанные галогенидные стекла малоустойчивы к атмосферному воздействию и легко гидролизуются.

Фториндатные стекла по сравнению с фторцирконатными имеют повышенную термическую устойчивость, если судить по разности температур стеклования (T_g) и начала (T_x) экзотермического эффекта кристаллизации на кривых нагревания

$$\Delta T = T_x - T_g$$

или по критерию Грубы³⁷

$$H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x},$$

где T_m — температура плавления.[‡]

‡ В оригинальной статье³⁷ в этой формуле в качестве T_m использовали температуру начала плавления (солидуса), а в ряде других работ (см., например,³⁸) — температуру ликвидуса. Разность между ними может быть существенной.

‡ Границы прозрачности определены приблизительно, так как они зависят не только от состава, но и от толщины образца.

По мнению ряда авторов (см., например,³⁹) фторидатные стекла более устойчивы, чем фторцирконатные. Для получения объемных отливок фторидатных стекол требуются меньшие скорости охлаждения стеклообразующих расплавов.⁴⁰ По-видимому, эта характеристика сильно зависит от технологии приготовления стекол (кислородосодержащие примеси вызывают их кристаллизацию).⁴¹

Критические скорости охлаждения (R_c) стеклообразующих расплавов можно определить экспериментально, например методом, предложенным в работе⁴², — из зависимостей наблюдаемого переохлаждения ΔT_1 (разность между температурами ликвидуса и начала кристаллизации) от скорости охлаждения R (линейная экстраполяция в координатах $\ln R - 1/\Delta T_1^2$ на бесконечное переохлаждение). Другой метод — расчет с использованием данных, полученных по ТТТ-кривым (температура — время — трансформация).^{43, 44} Оба метода требуют трудоемких экспериментов. Значения R_c по данным разных работ сильно расходятся. Так, для пятикомпонентного стекла $30 \text{ BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4$ при измерениях первым методом найдены значения, отличающиеся почти на два порядка: 1.7 (см.⁴⁵) и $120 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см.⁴⁴) (для ZBLAN эти значения составили 0.7 и $3 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно). Измерения вторым методом дали $R_c = 102 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ (для ZBLAN $8 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$).²³ Возможно, что такое различие объясняется разными условиями приготовления образцов.

II. Физико-химические свойства фторида индия

Фторид индия при нормальном давлении имеет высокотемпературную кубическую модификацию типа ReO_3 .⁴⁶ При понижении температуры он переходит в тригональную модификацию типа VF_3 , пр. гр. $R\bar{3}c$ (рис. 1). Температура плавления InF_3 составляет 1320°C (см.^{48, 49}). Фторид индия характеризуется высоким давлением пара,⁵⁰ сильно испаряется при нагревании выше 900°C , при слабом нагревании легко гидролизуется, при хранении на воздухе поглощает влагу. Гидрат $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ очень трудно обезводить, так как гидролиз происходит за счет кристаллизационной воды даже при комнатной температуре⁵¹

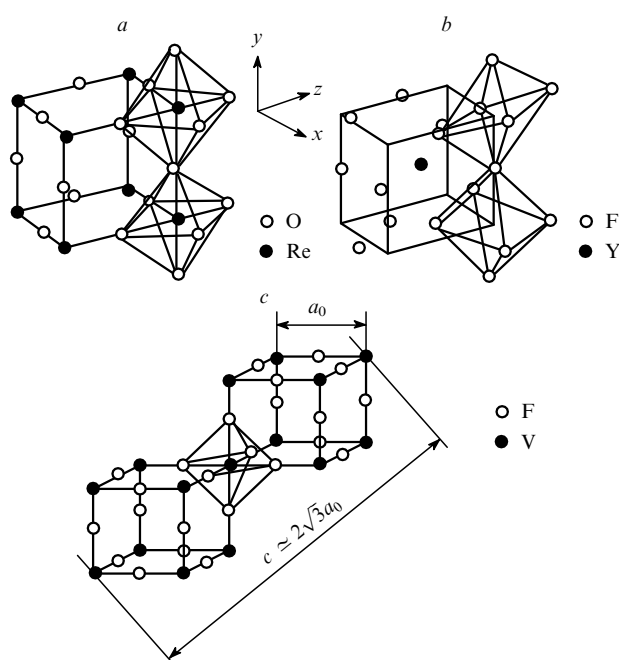
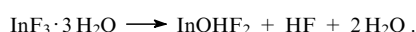


Рис. 1. Структурные типы ReO_3 (a), $\beta\text{-YF}_3$ (b) (см.⁴⁷), VF_3 (c).

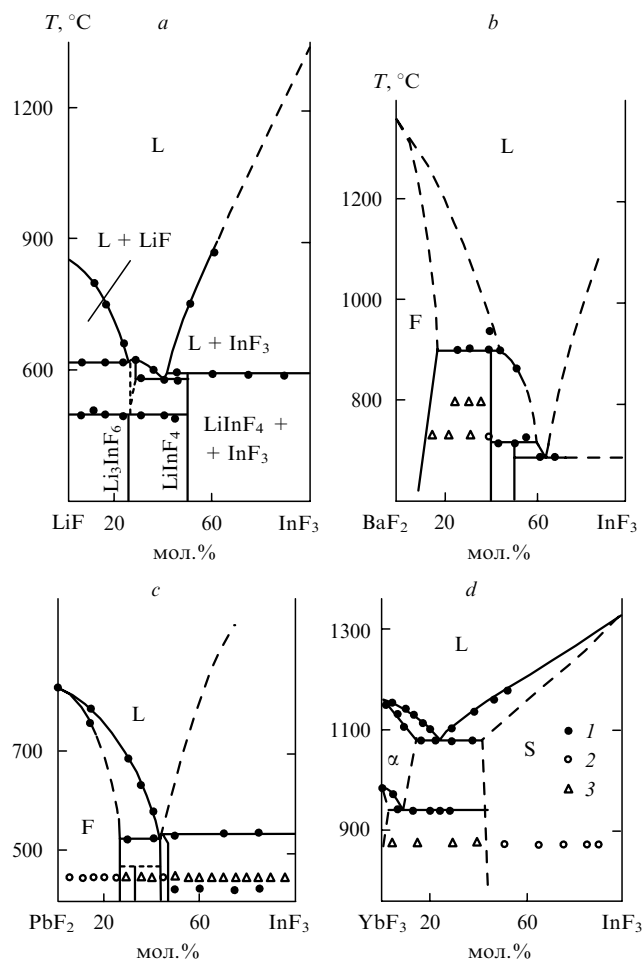


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $\text{LiF}-\text{InF}_3$ (a), $\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ (b), $\text{PbF}_2-\text{InF}_3$ (c) и $\text{YbF}_3-\text{InF}_3$ (d).^{48, 53} 1 — данные ДТА, 2 — однофазные образцы, 3 — двухфазные образцы по данным РФА.

L — расплав, F — твердый раствор со структурой флюорита, S — твердый раствор со структурой ReO_3 , α — твердый раствор со структурой $\alpha\text{-YF}_3$.

Ионный радиус In^{3+} существенно меньше радиусов катионов лантанидов, по размеру он близок к радиусу иона скандия и существенно больше радиусов ионов галлия и алюминия.⁵²

Ион	La^{3+}	Y^{3+}	Lu^{3+}	In^{3+}	Sc^{3+}
$r, \text{\AA}$ (к.ч. 8)	1.30	1.159	1.117	1.06	1.01

При переходе от InF_3 к трифторидам тяжелых РЗЭ ($\text{Lu}-\text{Er}$, Y) имеет место морфотропный переход. Фторид индия частично растворяется в высоко- и низкотемпературных модификациях RF_3 , отвечающих структурным типам соответственно $\alpha\text{-YF}_3$ и $\beta\text{-YF}_3$.⁵³

Фторид индия, как сильная кислота Льюиса, образует многочисленные соединения с фторидами одновалентных и двухвалентных металлов (рис. 2).^{46, 54}

III. Оптимизация составов стекол

Фторид индия сам не стеклется, но наряду с другими кислотами Льюиса, такими как AlF_3 , ZrF_4 , GaF_3 , ZnF_2 , (рис. 3), является «прародителем» стекла. Согласно классификации, предложенной в работе¹¹, фторид индия относится к стеклообразователям второй степени, поскольку при обычных скоростях закалки ($\sim 10^3 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$) стекла образуются в некоторых двойных системах, а именно $\text{InF}_3-\text{BaF}_2$ (см.^{55, 56}),

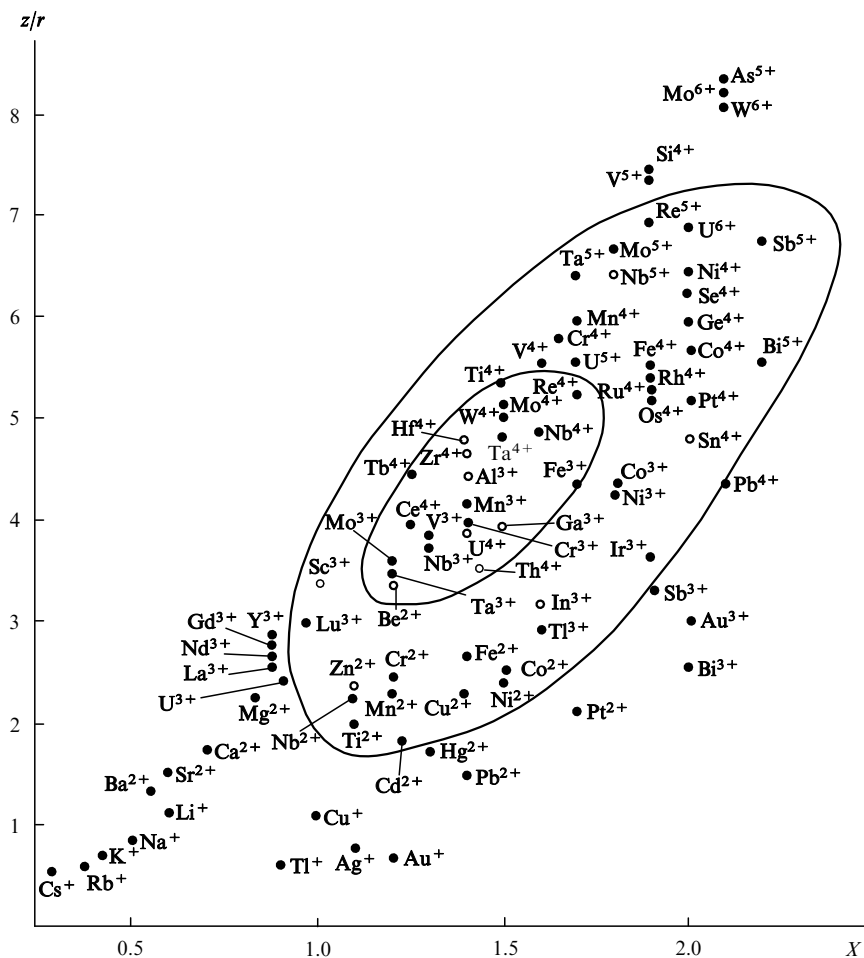


Рис. 3. Положение стеклообразователей на диаграмме электроотрицательность (X)–обобщенный момент катиона (z/r).¹⁰ z — степень окисления, r — ионный радиус; светлыми точками выделены катионы-стеклообразователи.

$\text{InF}_3\text{--PbF}_2$ (см.⁵⁷) и $\text{InF}_3\text{--SrF}_2$ (см.⁵⁸). Области стеклования в первых двух системах находятся в окрестностях эвтектических точек, фазовая диаграмма третьей системы не изучена.

Первые сообщения о синтезе фториндатовых стекол относятся к началу 1980-х годов.^{55,59} Найдена двойная стеклообразующая система $\text{BaF}_2\text{--InF}_3$,⁵⁵ однако образующееся в ней стекло было недостаточно устойчиво. В качестве стабилизирующих компонентов предложены YF_3 , UF_4 (см.⁵⁵), FeF_3 (см.⁶⁰), ZnF_2 , ThF_4 (см.⁶¹), YbF_3 (см.^{23,55,62}), ScF_3 , GaF_3 , CdF_2 (см.⁶³), SrF_2 (см.⁵⁸), MgF_2 (см.^{57,64}), BiF_3 (см.⁶⁵), $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (см.⁶⁶). Позже была найдена вторая стеклообразующая система $\text{PbF}_2\text{--InF}_3$, в которую в качестве стабилизирующих добавок вводили CdF_2 , ZnF_2 , MnF_2 , SnF_2 .

Области стеклообразования в некоторых тройных системах иллюстрирует рис. 4. Отметим, что границы областей стеклообразования выделены ориентировочно. Они зависят от условий эксперимента, в частности очень сильно от скорости охлаждения. Данные разных работ об областях стеклообразования коррелируют, но не совпадают. Например, в работах^{55,61} отмечено стеклообразование в двойной системе $\text{BaF}_2\text{--InF}_3$, в то время как по данным статьи⁶³, стеклуются только трехкомпонентные составы $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--MF}_n$. Расходятся результаты исследований^{57,61} по системе $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--YF}_3$ (см. рис. 4,б) (в работе⁵⁷ выявлены две области стеклообразования). По данным работы⁶³ в системе $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--GaF}_3$ имеется изолированная область стеклообразования, а по данным⁵⁷ — «поясная» область между системами $\text{BaF}_2\text{--InF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{--GaF}_3$ (см. рис. 4,д).

Даже в пределах одного исследования встречаются расхождения. В частности, в работе⁶⁰ из изученных систем $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--MF}_n$ стеклообразование в двойной системе $\text{PbF}_2\text{--InF}_3$ отмечено только в одном случае (см. рис. 4,г), в других случаях отмечено стеклообразование только для трехкомпонентных составов (см. рис. 4,и).

В тройных системах велика скорость расстекловывания. Перспективное для практического применения стекло найдено только в системе $\text{PbF}_2\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$. В работе⁵⁵ описано четырехкомпонентное стекло $40\text{ InF}_3\cdot 32\text{ BaF}_2\cdot 17\text{ YF}_3\cdot 11\text{ PbF}_2$. Образец этого стекла толщиной 2 мм имел предел оптического пропускания 13 мкм. В работе⁶⁰ объемная отливка получена для стекла $30\text{ PbF}_2\cdot 20\text{ BaF}_2\cdot 50\text{ InF}_3$, причем предел пропускания в ИК-области составил ~8.2 мкм при толщине образца 3 мм. С целью повышения стабилизации были предприняты попытки варьирования состава этого стекла добавками ZnF_2 , SrF_2 , AlF_3 , YF_3 , CdF_2 , PbCl_2 . В этой же работе приведены оптические характеристики некоторых 5–8-компонентных стекол (показатели преломления изменяются в интервале 1.549–1.566, пределы ИК-пропускания 7.7–8.9 мкм) и отмечена возможность замещения InF_3 на GaF_3 , а также легирования стекла фторидами РЗЭ. Из стекол этого типа в качестве перспективных отметим $19\text{ PbF}_2\cdot 23.8\text{ BaF}_2\cdot 47.6\text{ InF}_3\cdot 1.9\text{ AlF}_3\cdot 4.9\text{ SrF}_2\cdot 2.8\text{ YF}_3$ (см.⁶⁷) и $48\text{ InF}_3\cdot 24\text{ PbF}_2\cdot 24\text{ BaF}_2\cdot 3\text{ LaF}_3\cdot 1\text{ LnF}_3$ (см.⁶⁸).

Дальнейший поиск оптимальных составов проводился для стекол, не содержащих свинца (по-видимому, это связано с желанием поднять T_g и термическую устойчивость

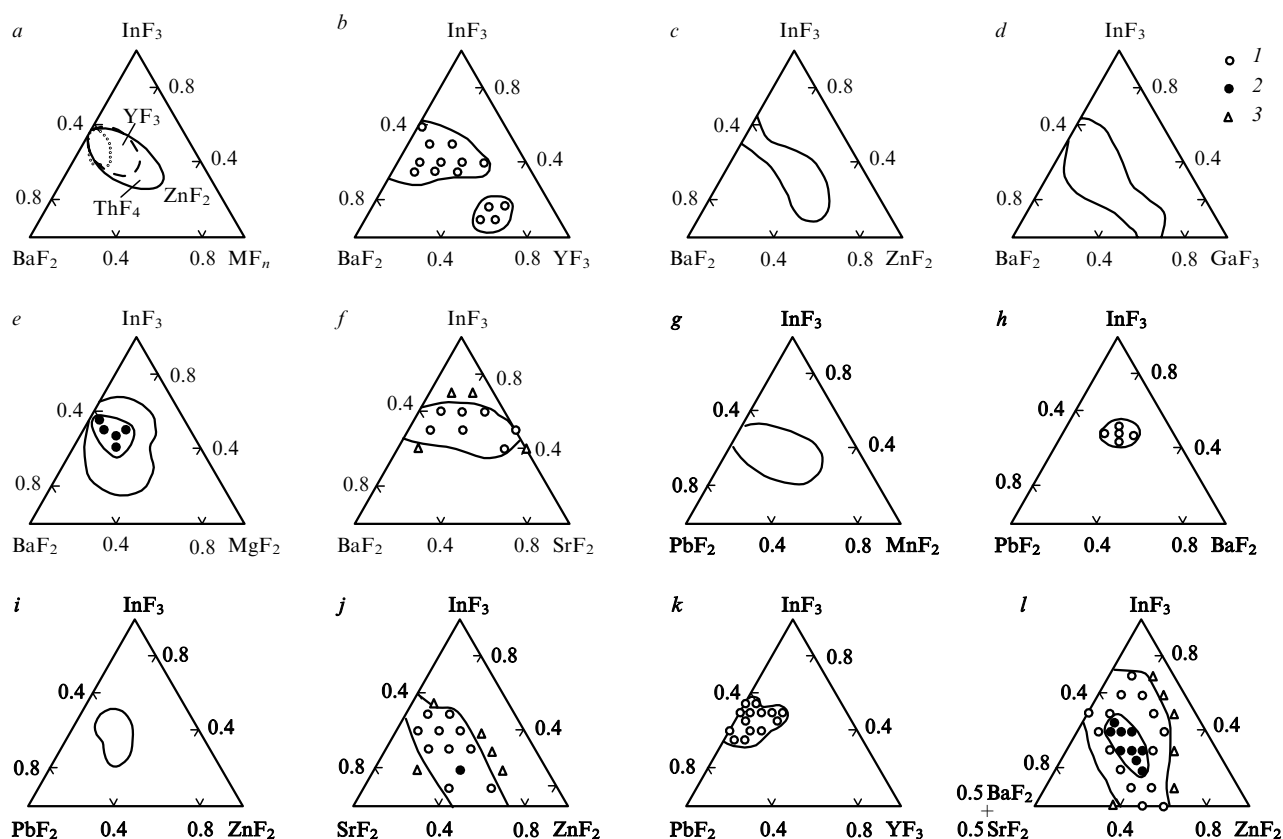


Рис. 4. Области стеклообразования в системах с участием InF_3 .

a — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--MF}_n$ ($M = \text{Y, Th, Zn}$);⁶¹ *b* — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--YF}_3$;⁵⁷ *c* — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ZnF}_2$;⁵⁸ *d* — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--GaF}_3$;⁵⁷ *e* — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--MgF}_2$;⁵⁷ *f* — $\text{BaF}_2\text{--InF}_3\text{--SrF}_2$;⁵⁸ *g* — $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--MnF}_2$;^{59, 60} *h* — $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--BaF}_2$;⁶⁰ *i* — $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--ZnF}_2$;⁶⁰ *j* — $\text{SrF}_2\text{--InF}_3\text{--ZnF}_2$;⁵⁸ *k* — $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--YF}_3$;⁵⁷ *l* — $(0.5 \text{ BaF}_2 + 0.5 \text{ SrF}_2)\text{--InF}_3\text{--ZnF}_2$;⁵⁸ 1 — закаленные стекла, 2 — литые стекла, 3 — стеклокерамика.

стекло). Последовательное повышение стабильности достигалось при увеличении числа компонентов. Например, в работе²³ в четверной системе найдено стекло состава $30 \text{ BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 30 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ ThF}_4$ (получены образцы толщиной 1 см); в пятерной системе обнаружено стекло $30 \text{ BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4$. В работе⁴³ это стекло (образец с $R_c = 120 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) было исходным в экспериментах по усложнению состава. При частичном замещении InF_3 на GaF_3 значение R_c уменьшалось, причем минимальные значения ($20\text{--}25 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) наблюдались для стекла, в состав которого входило 8–14 мол.% GaF_3 . Синтез нескольких устойчивых стекол осуществлен при увеличении числа компонентов системы $30 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 6 \text{ ThF}_4 \cdot 4 \text{ ZrF}_4$ (стекло BIGaZYbTZr , $R_c = 6 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) и $30 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 16 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4 \cdot 4 \text{ MnF}_4$ (стекло BIGaZYbTMn , $R_c = 5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см.^{43, 69})).

Эти стекла можно рассматривать как известные стекла $15 \text{ BaF}_2 \cdot 28.3 \text{ ZnF}_2 \cdot 28.3 \text{ YbF}_3 \cdot 28.3 \text{ ThF}_4$ (см.⁷⁰) и $12.5 \text{ BaF}_2 \cdot 26.25 \text{ YbF}_3 \cdot 35 \text{ ThF}_4 \cdot 26.25 \text{ MnF}_2$ (см.⁷¹), видоизмененные с целью повышения их стабильности и уменьшения содержания радиоактивного тория.

Достаточно устойчивый состав $40 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2$ (стекло IZBS) стал «родоначальником» отдельного семейства стекол.⁵⁸ Авторы работы³⁹ варьировали данный состав, добавляя PbF_2 , CdF_2 , CaF_2 , NaF , GdF_3 . На основании разности ΔT подобрана наиболее устойчивая композиция $40 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 2 \text{ GdF}_3 \cdot 2 \text{ NaF}$ с показателем преломления n , равным 1.4930. Для уменьшения n осуществлено⁷² изоморфное замещение InF_3 на GaF_3 в

широких пределах (до 30 мол.% GaF_3 , оптимально 6 мол.% GaF_3).

Дальнейшее варьирование составов предпринималось с целью повышения устойчивости стекол к кристаллизации, изменения физических свойств (в частности, для подбора подходящих сочетаний сердцевина/оболочка в оптических волокнах), введения соответствующих активаторов для появления специальных свойств стекол, позволяющих использовать их в генераторах стимулированного излучения и сцинтилляционных приборах.

В работе²⁶ для удаления оптически активных ионов Yb^{3+} и Mn^{2+} был подобран восьмикомпонентный состав $27 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ LuF}_3 \cdot 6 \text{ ThF}_4 \cdot 4 \text{ ZrF}_4 \cdot 3 \text{ PbF}_2$, который, однако, характеризовался несколько повышенной критической скоростью охлаждения ($16 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$). Отметим, что для некоторых практических приложений присутствие иттербия желательно (см., например,¹⁶).

В работе⁷³ исследовано замещение BaF_2 на фториды лития, натрия и калия в стекле состава $30 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4$ (стекло BIGaZYbT). При введении щелочных металлов уменьшается показатель преломления; T_g снижается при введении LiF и NaF и остается практически постоянной при введении KF . Критические скорости охлаждения остались примерно на том же уровне (18 для исходного стекла и $12, 7, 24 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ для стекол, легированных 5 мол.% LiF , 12.5 мол.% NaF , 5 мол.% KF соответственно). Семейство стекол $30 \text{ BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4 \cdot 9 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ MF} \cdot 1 \text{ RF}_3$ ($M = \text{Li, Na, K}$; $R = \text{Pr, Nd, Tb}$) с высоким содержанием фторидов щелочных металлов описано в статье⁷⁴.

Авторы работы⁷⁵, чтобы снизить энергию фононов (и тем самым сдвинуть край поглощения в дальнюю ИК-область), попытались уменьшить содержание InF_3 (и других фторидов трехвалентных металлов) ниже 10 мол.%. За основу было взято модифицированное стекло IZBS состава $12.5 \text{ BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 30 \text{ ZnF}_2 \cdot 12.5 \text{ SrF}_2 \cdot 8 \text{ NaF} \cdot 5 \text{ CdF}_2 \cdot 2 \text{ LaF}_3$ (см.⁵⁸). Оказалось, что при замене индия на цинк устойчивость стекла снижается. Частично проблему устойчивости удалось решить при замене некоторого количества InF_3 на GaF_3 и оптимизации содержания модификаторов.

Возможность вхождения SnF_2 в стекло типа IZBS состава $15 \text{ BaF}_2 \cdot 40 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 2 \text{ NaF} \cdot 3 \text{ GdF}_3$ изучена в работе⁷⁶. Обнаружено, что возможно замещение BaF_2 , ZnF_2 или SrF_2 на SnF_2 (до 15–20 мол.%), однако во всех случаях уменьшается T_g , а также разность $T_x - T_g$. При содержании SnF_2 более 20 мол.% появляются кристаллические фазы, в том числе InF_3 . При варьировании соотношения BaF_2 и SrF_2 стекло промежуточного состава (судя по величине ΔT) максимально устойчиво.

В работе³¹ изучали влияние добавок фторидов РЗЭ на свойства стекла состава $30 \text{ PbF}_2 \cdot 20 \text{ GaF}_3 \cdot 15 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ CdF}_2 \cdot 15 \text{ ZnF}_2$; вводили до 10 мол.% RF_3 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Er, Yb, Lu}$). Установлено, что устойчивость стекла сначала повышается, затем падает, проходя через максимум при содержании 1–2 мол.% RF_3 . В целом фториды РЗЭ действуют как модификаторы. В стеклообразующую систему $\text{BaF}_2 - \text{InF}_3 - \text{ZnF}_2$ может быть введено до 20 мол.% GdF_3 (см.⁷⁷), однако наиболее устойчивы композиции, включающие 10 мол.% GdF_3 и 10 мол.% SrF_2 .

Возможности варьирования состава девятикомпонентного стекла $28 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 16.5 \text{ BaF}_2 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 9 \text{ PbF}_2 \cdot 6 \text{ NaCl} \cdot 5 \text{ SrF}_2 \cdot 3 \text{ CaF}_2 \cdot 0.5 \text{ PrF}_3$, имеющего предел оптического пропускания при 10 мкм, исследованы в работе⁷⁸. Хлорид натрия введен для увеличения сечения поглощения на $f-f$ -переходах РЗЭ. Обнаружено, что 10 мол.% GaF_3 может быть замещено на InF_3 , 4 мол.% GaF_3 — на YF_3 , а PbF_2 — полностью на CaF_2 или частично на SrF_2 или BaF_2 без кристаллизации.

В работе⁷⁹ исследовано стекло типа IZBS с добавкой 5 мол.% NaCl или LiCl . Установлена сложная температурная зависимость вязкости и отмечено раздвоение температуры T_g . С учетом этого предложена двухфазная модель стекла.

Составы и свойства некоторых фторинданных стекол приведены в табл. 1, а эволюцию их составов отражает схема 1.

Для повышения стабильности стекол использовали методический прием, заключающийся в усложнении состава и увеличении числа компонентов системы. Этот метод получил название «принцип большого беспорядка» (confusion principle).⁷⁰ Эффективность усложнения состава объясняется тем, что трудно достигнуть упорядоченной структуры (эффект блокировки, obstruction effect)^{76,86} при большом разнообразии типов локального упорядочения, т.е. полиморфизма кластеров. Заметим, что стекла BiGaZrYbTZr и BiGaZrYbTMn (см.⁶⁹) содержат по шесть (!) стеклообразователей при одном модификаторе. Во многих случаях при усложнении состава и изоморфных замещениях одного из компонентов стекла на другой наблюдается стабилизирующий «поликатийный эффект», который заключается в повышении устойчивости стекла, достигающей максимума для некоторого промежуточного состава.⁸⁷ Для фторинданных стекол разного состава такой эффект наблюдался при частичном изовалентном замещении InF_3 на GaF_3 (см.^{43,57,75,88}) и гетеровалентном замещении InF_3 на ZnF_2 (см.⁷⁵) (изоморфизм стеклообразователей), а также бария на стронций⁷⁵ (изоморфизм модификаторов). Дестабилизация, наблюдавшаяся при замене InF_3 на ZnF_2 , по-видимому, объясняется тем, что исходное стекло уже стабилизировано (достигнуто оптимальное отношение $\text{InF}_3 : \text{ZnF}_2$). При частичном замещении InF_3 на AlF_3 (см.^{38,43}) стабильность стекол не менялась. Замещения PbF_2 на SrF_2 , так же как и BaF_2 на PbF_2 , систематически не исследованы. Замещение BaF_2 на PbF_2 в стекле BiZrYbT приводит к его дестабилизации.⁴³

С учетом концепции изоморфизма наблюдаемые замещения вполне ожидаемы и соответствуют так называемой геохимической звезде индия.⁸⁹ В частности, широкий гетеровалентный изоморфизм индия и цинка известен среди соединений различной степени ионности. С физико-химической точки зрения в соответствии с критерием Роусона сущность принципа большого беспорядка сводится к понижению температур эвтектик при увеличении числа компонентов в системе.¹⁰ Заметим, что в работе²³ предполагался пятикомпонентный состав BiZrYbT с температурой плавления 650°C , близкий к составу эвтектики, однако приведенная в этой же работе термограмма противоречит данному предположению. Также не соответствует эвтектике термограмма стекла

Таблица 1. Некоторые свойства фторинданных стекол: температуры ($^\circ\text{C}$) стеклования T_g , начала экзотермического эффекта кристаллизации T_x , максимума пика экзотермического эффекта кристаллизации T_c , начала плавления (солидуса) T_m , показатель преломления для белого излучения или на длине волны 584.9 нм (n), плотность (d , г·см⁻³), коэффициент термического расширения (α , $10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$).

Состав, мол.%	T_g	T_x	T_c	T_m	n	d	α	Ссылки
40 $\text{InF}_3 \cdot 43 \text{ BaF}_2 \cdot 17 \text{ YF}_3$	332	400	—	—	—	—	—	55
41 $\text{InF}_3 \cdot 43 \text{ BaF}_2 \cdot 16 \text{ YbF}_3$	328	388	—	—	—	—	—	55
40 $\text{InF}_3 \cdot 44 \text{ BaF}_2 \cdot 16 \text{ UF}_4$	307	377	—	—	—	—	—	55
40 $\text{InF}_3 \cdot 23 \text{ BaF}_2 \cdot 21 \text{ CaF}_2 \cdot 16 \text{ UF}_4$	298	357	—	—	—	—	—	55
40 $\text{InF}_3 \cdot 32 \text{ BaF}_2 \cdot 17 \text{ YF}_3 \cdot 11 \text{ PbF}_2$	304	372	—	—	—	—	—	55
37 $\text{InF}_3 \cdot 22 \text{ BaF}_2 \cdot 21 \text{ MnF}_2 \cdot 15 \text{ YF}_3 \cdot 5 \text{ LaF}_3$	306	356	—	591	—	—	—	80
37 $\text{InF}_3 \cdot 22 \text{ BaF}_2 \cdot 21 \text{ CdF}_2 \cdot 15 \text{ YF}_3 \cdot 5 \text{ LaF}_3$	306	356	—	591	—	—	—	80
20 $\text{PbF}_2 \cdot 40 \text{ CdF}_2 \cdot 40 \text{ InF}_3$	222	255	—	—	—	—	—	60
48 $\text{PbF}_2 \cdot 25 \text{ ZnF}_2 \cdot 27 \text{ InF}_3$	214	258	—	—	—	—	—	60
40 $\text{PbF}_2 \cdot 30 \text{ MnF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3$	209	263	—	—	—	—	—	60
40 $\text{PbF}_2 \cdot 25 \text{ MnF}_2 \cdot 35 \text{ InF}_3$	202	238	—	—	—	—	—	60
30 $\text{PbF}_2 \cdot 20 \text{ BaF}_2 \cdot 50 \text{ InF}_3$	250	318	—	588	1.5492	—	—	60
20 $\text{PbF}_2 \cdot 30 \text{ BaF}_2 \cdot 50 \text{ InF}_3$	283	351	—	—	—	—	—	60
40 $\text{BaF}_2 \cdot 40 \text{ FeF}_3 \cdot 20 \text{ InF}_3$	336	409	—	—	—	—	—	60
30 $\text{BaF}_2 \cdot 30 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4$	324	447	—	650	1.517	5.56	171	23
50 $\text{CdF}_2 \cdot 35 \text{ GaF}_3 \cdot 15 \text{ InF}_3$	285	367	—	580	—	—	—	63

Таблица 1 (окончание).

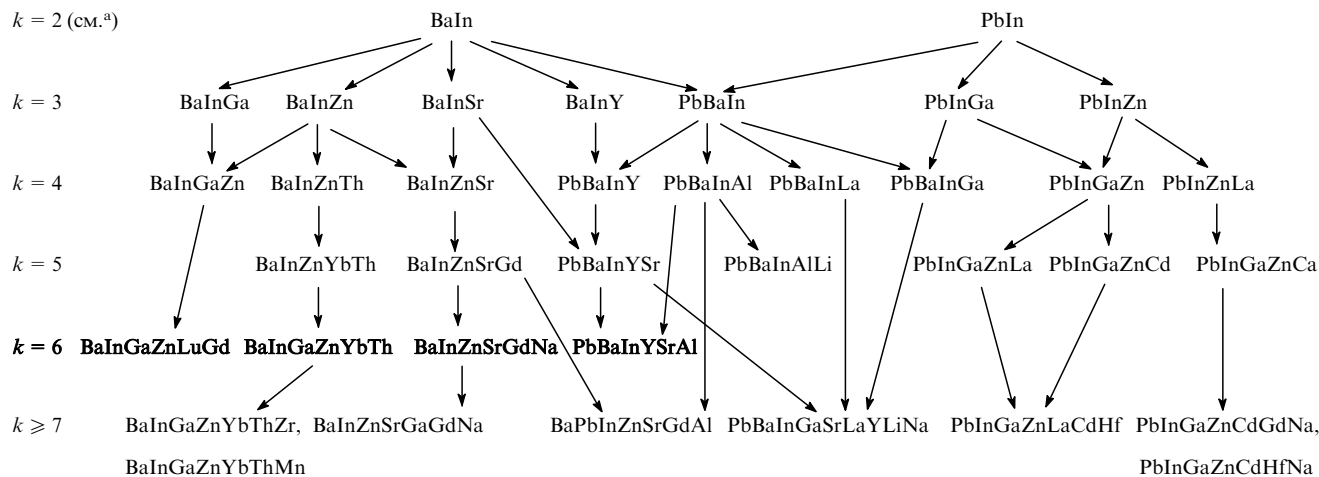
Состав, мол. %	T_g	T_x	T_c	T_m	n	d	α	Ссылки
40 InF ₃ · 25 BaF ₂ · 20 ZnF ₂ · 5 CdF ₂ · 10 NaF	283	346	—	537	1.495	5.09	—	63
55 InF ₃ · 22.5 BaF ₂ · 22.5 SrF ₂	324.5	381	386	—	—	—	—	58
40 InF ₃ · 40 BaF ₂ · 20 ZnF ₂	287	360	—	—	—	—	—	58
40 InF ₃ · 20 BaF ₂ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂	300.6	388	396	—	1.5005	5.14	187	58
30 InF ₃ · 15 BaF ₂ · 30 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 5 CdF ₂	290.6	393	401	—	1.4990	5.05	—	81
50 InF ₃ · 40 YF ₃ · 10 BaF ₂	333	416	425	—	—	4.96	—	57
50 InF ₃ · 3 YF ₃ · 33 BaF ₂ · 14 SrF ₂	323	395	401	—	—	5.09	—	57
50 InF ₃ · 5 YF ₃ · 31.5 BaF ₂ · 13.5 SrF ₂	328	412	419	—	—	5.10	—	57
45 InF ₃ · 10 YF ₃ · 31.5 BaF ₂ · 13.5 SrF ₂	339	390	394	—	—	5.07	—	57
45 InF ₃ · 5 YF ₃ · 35 BaF ₂ · 15 SrF ₂	327	385	394	—	—	5.10	—	57
50 InF ₃ · 5 YF ₃ · 13.5 BaF ₂ · 31.5 SrF ₂	332	418	425	—	—	5.02	—	57
40 InF ₃ · 20 BaF ₂ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂	300.6	388	396	—	1.5005	5.14	187	58
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 15 BaF ₂ · 5 CdF ₂	291	383	400	—	1.4980	—	182	39
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 5 SrF ₂ · 25 BaF ₂ · 10 PbF ₂	277	366	372	—	1.5300	—	189	39
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 15 BaF ₂ · 5 CaF ₂	295	385	390	—	—	—	186	39
30 InF ₃ · 30 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 15 BaF ₂ · 5 NaF	290	380	389	—	1.4870	—	192	39
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 17 BaF ₂ · 2 GdF ₃ · LaF ₃	294	390	410	—	1.5080	—	—	39
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 16 BaF ₂ · 2 GdF ₃ · 2 NaF	290	390	401	—	1.4930	4.99	—	39, 82
15 InF ₃ · 20 GaF ₃ · 30 PbF ₂ · 20 CdF ₂ · 15 ZnF ₂	260	354	364	—	—	—	—	83
	243	354	374	—	1.611	6.017	166	31
30 BaF ₂ · 18 InF ₃ · 12 GaF ₃ · 20 ZnF ₂ · 10 YbF ₃ · 6 ThF ₄ · 4 ZrF ₄	330	442	—	641	1.5050	5.44	171	43
30 BaF ₂ · 18 InF ₃ · 12 GaF ₃ · 16 ZnF ₂ · 10 YbF ₃ · 10 ThF ₄ · 4 MnF ₄	332	442	—	634	1.5090	5.56	—	43
27 BaF ₂ · 18 InF ₃ · 12 GaF ₃ · 20 ZnF ₂ · 10 LuF ₃ · 6 ThF ₄ · 4 ZrF ₄ · 3 PbF ₄	332	478	—	579	—	—	—	26
29 PbF ₂ · 3 PbCl ₂ · 15 InF ₃ · 20 GaF ₃ · 13 ZnF ₂ · 20 CdF ₂	250	370	—	—	1.60	—	170	32
10 BaF ₂ · 61 InF ₃ · 47 ZnF ₂ · 26 SrF ₂ · 4 GaF ₃ · 5 CdF ₂ · 2 LaF ₃	306	380	—	—	1.498	4.88	209	75
15 BaF ₂ · 40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 2 NaF · 3 GdF ₃	291	383	—	—	—	5.114	—	76
40 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 BaF ₂ · 10 SrF ₂ · 10 GdF ₃	300	405	424	582	—	—	—	77
30 BaF ₂ · 30 InF ₃ · 15 ZnF ₂ · 25 BiF ₃	250	—	350	—	1.578	—	—	65
28 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 16.5 BaF ₂ · 12 GaF ₃ · 9 PbF ₂ · 6 NaCl · 5 SrF ₂ · 3 CaF ₂ · 0.5 PrF ₃	—	—	—	—	1.5091	5.15	—	78
36 InF ₃ · 20 ZnF ₂ · 20 SrF ₂ · 16 BaF ₂ · 6 GaF ₃ · 2 NaF	—	—	—	—	1.49	4.8	—	84
30 BaF ₂ · 18 InF ₃ · 12 GaF ₃ · 20 ZnF ₂ · 9 YF ₃ · 6 ThF ₄ · 4 ZrF ₄ · NdF ₃	320	—	—	—	—	—	—	85
19 ZnF ₂ · 17 InF ₃ · 17 GaF ₃ · 43 PbF ₂ · 4 LaF ₃	236	327	—	460	1.61135	6.32	—	86
30 PbF ₂ · 20 GaF ₃ · 15 InF ₃ · 15 ZnF ₂ · 20 CaF ₂	265	345	—	—	1.564	5.55	—	см. ^a

^a Данные работы R.Lebullenger, L.A.O.Nunes, A.C.Hernandes. In *XII International Symposium on Non-oxide Glasses and Advanced Materials. Extended Abstr.* Florianópolis-s.c. Brazil, 2000. P. 439

IZSB.⁹⁰ Такое несоответствие может свидетельствовать о скрытых резервах повышения устойчивости. Однако проведенные исследования показали, что устойчивость фторинданных стекол практически выходит «на насыщение» при

числе компонентов, равном 6 или 7. Выход на насыщение соответствует правилу Бережного⁹¹ для температур многокомпонентных эвтектик.

Схема 1



^a k — число компонентов, указан только катионный состав стекол.

IV. Структура фториндатных стекол

Для выяснения строения фториндатных стекол необходимо знать структуры кристаллических соединений, по составу близких к составам изучаемых стекол, и выявить типы полимерных образований, способствующих формированию стекла (критерий Стенворта¹). Измерения показали, что температурная зависимость вязкости расплавов ряда фториндатных стекол (как и фторцирконатных) в координатах $\lg \eta \sim 1/T$ существенно нелинейная. Это является признаком «хрупких» стекол и свидетельствует о протекании процессов полимеризации при охлаждении расплавов, а также о более ионном характере фторидных стекол по сравнению, например, с «сильными» силикатными стеклами.^{92,93}

Кристаллические структуры соединений фторида индия отличаются разнообразием и схожи со структурами соединений ScF_3 . Катион индия может иметь к.ч. 6 или 7 (не исключено, что в твердых растворах и 8).

Наиболее характерными полиэдрами являются октаэдры, часто искаженные. Структура InF_3 — трехмерная сетка октаэдров, связанных вершинами (слегка деформированных

в низкотемпературной модификации). Последовательное добавление фторидов одно- и двухвалентных металлов к фториду индия приводит к типичной структурной деполимеризации октаэдрических построек (рис. 5). При этом имеет место последовательность: каркас — слой ($[\text{InF}_4]^-$, соединения MInF_4) или гофрированный слой (LiInF_4) — сетка ($[\text{In}_3\text{F}_{14}]^{5-}$, соединения $\text{M}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$ типа хиолита) — цепь ($[\text{InF}_5]^{2-}$, BaInF_5) — изолированные октаэдры ($[\text{InF}_6]^{3-}$, соединения M_3InF_6). Во всех случаях октаэдры связаны вершинами через мостиковые атомы фтора.^{54,94,95}

В структуре высокотемпературного $\beta\text{-Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ (структурный тип $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$), наряду с изолированными октаэдрами имеются цепи из октаэдров. Известны тройные соединения с октаэдрическими постройками (например, типа веберита $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{InF}_7$). Соединения с октаэдрами InF_6 изоструктурны соответствующим фторалюминатам и фторгаллатам.⁹⁴

Другой важный структурный мотив, который способен дать полимерные структуры, — семивершинные пентагональные бипирамиды $[\text{InF}_7]^{4-}$. В соединениях типа KIn_2F_7 такие бипирамиды, связываясь через экваториальные ребра,

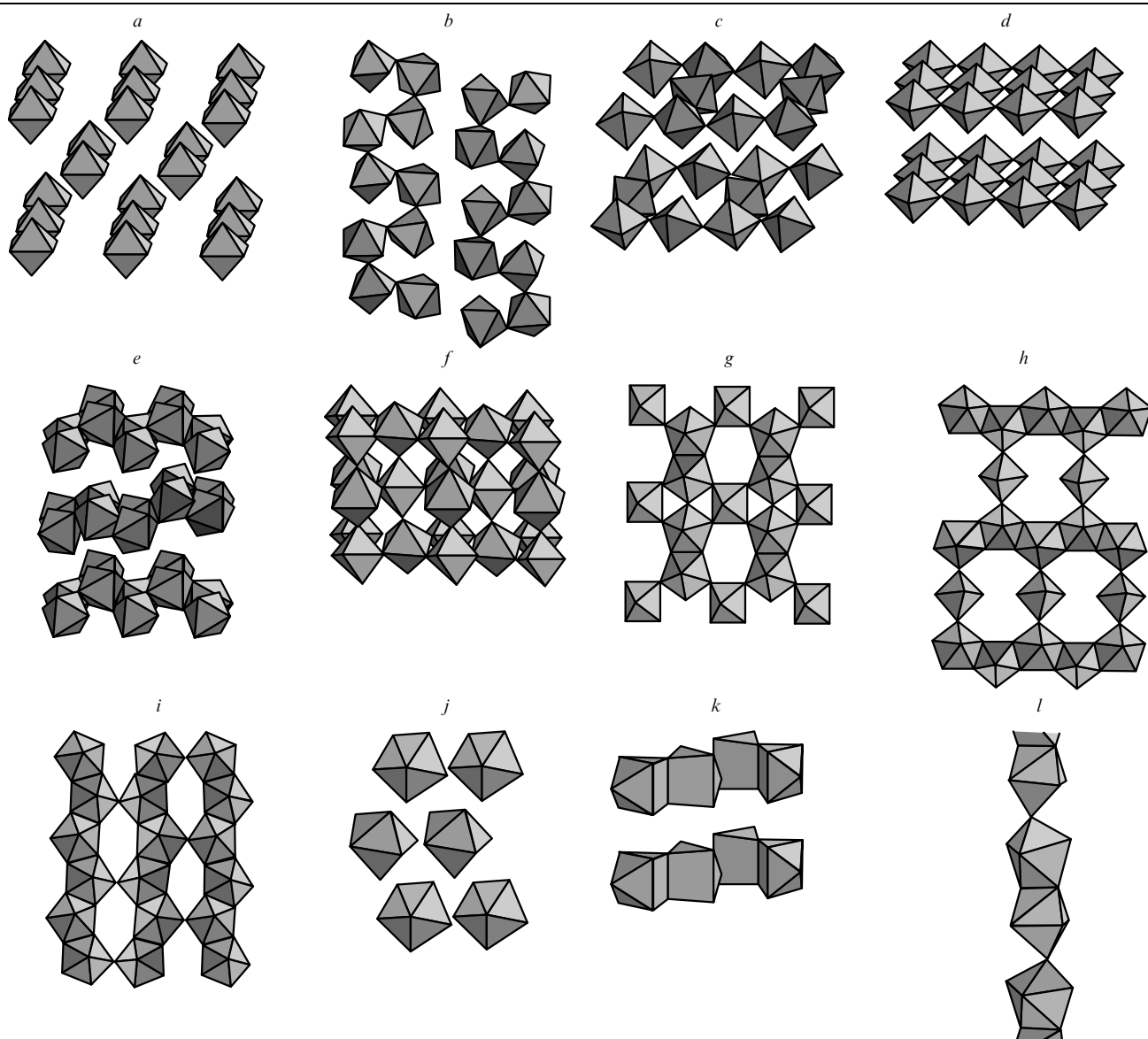


Рис. 5. Упаковки полиэдров $[\text{InF}_6]^{3-}$ и $[\text{InF}_7]^{4-}$ в структурах фториндатов.

a — $[\text{InF}_6]^{3-}$ в структуре M_3InF_6 ; b — $[\text{InF}_5]^{2-}$ в структуре BaInF_5 ; c — $[\text{In}_3\text{F}_{14}]^{5-}$ в структуре $\text{M}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$; d — $[\text{InF}_4]^-$ в структуре MInF_4 ; e — $[\text{InF}_4]^-$ в структуре LiInF_4 ; f — InF_3 ; g — $[\text{In}_3\text{F}_{10}]^-$ в структуре $\text{MIn}_3\text{F}_{10}$; h — $[\text{In}_3\text{F}_{11}]^{2-}$ в структуре $\text{M}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$; i — $[\text{In}_2\text{F}_7]^-$ в структуре MIn_2F_7 ; j — $[\text{InF}_7]^{4-}$ в структуре Sr_2InF_7 ; k — $[\text{In}_2\text{F}_{12}]^{6-}$ в структуре низкотемпературной фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$; l — $[\text{In}_2\text{F}_{11}]^{5-}$ в структуре NaInF_4 .

образуют слои, которые, в свою очередь, через вершины бипирамид объединены в трехмерный каркас. В соединениях $M_2In_3F_{11}$ и MIn_3F_{10} ($M = K, Rb, Cs$) имеют место сростки бипирамид с октаэдрами. Кристаллохимический анализ показал, что структуры, содержащие $[InF_7]^{4-}$, родственны структуре $\alpha-U_3O_8$, которая со своей стороны является производной от структуры $\alpha-UO_3$.⁹⁶ Таким образом, соответствующие фториндаты можно представить как продукт деполимеризации виртуальной модификации InF_3 типа $\alpha-YF_3$. Структурный тип, присущий высокотемпературным модификациям трифторидов тяжелых РЗЭ, по данным порошковой рентгенографии тождествен $\alpha-UO_3$. Его можно описать также как анти- Li_3N . Представленная в работе⁹⁶ структура гипотетического RF_3 также может быть одной из моделей $\alpha-YF_3$. На основе соответствующих модификаций RF_3 образуются твердые растворы с фторидом индия (см. рис. 2). Со структурным типом $\alpha-YF_3$ связаны структуры соединений BaR_2F_8 типа ромбического $BaTm_2F_8$ ($R = Dy-Yb$) и моноклинного $BaLu_2F_8$, в которых возможны изоморфные замещения РЗЭ на индий.⁹⁷

Еще один тип семивершинников, встречающийся во фториндатах, можно описать как тригональные призмы с одной центрированной боковой гранью. Слегка искаженные полиэдры такого типа присутствуют в структурах Sr_2InF_7 и изоструктурного ему Pb_2InF_7 (см.⁹⁸), а двойные семивершинные полиэдры, соединенные по ребру — в низкотемпературной модификации $\alpha-Ba_3In_2F_{12}$ (см.⁹⁹). Структура $NaInF_4$, судя по расшифровке изоструктурного KYF_4 (см.¹⁰⁰), содержит цепи указанных выше семивершинных полиэдров. Их можно представить как продукт полимеризации путем обобществления «шапок» димерных групп, выделенных в $\alpha-Ba_3In_2F_{12}$. Структуру ромбических модификаций $\beta-YF_3$ (см. рис. 1), в которых также может растворяться InF_3 (см. рис. 2), можно представить как результат полимеризации таких полиэдров в трехмерный каркас, вследствие чего они превращаются в восьмивершинные полиэдры, приобретая еще одну «шапку» (тригональные призмы с двумя центрированными гранями).

Таким образом, во фториндатовых (как и во фторцирконатовых) стеклах стеклообразователями могут быть различные структурные единицы. В соответствии с диаграммами, приведенными в работах^{57, 61}, области стеклообразования в системах $BaF_2-InF_3-MF_n$ примыкают к области первичной кристаллизации соединения $BaInF_5$ (см. рис. 2, 4), что свидетельствует в пользу октаэдрического строения этих стекол.

Однако выявление в системе $BaF_2-InF_3-YF_3$ помимо области стеклообразования, прилегающей к створе BaF_2-InF_3 , еще одной, близкой к составу BaY_2F_8 (см.⁵⁷), и существование двух типов стекол со значительно отличающимися T_g , могут свидетельствовать о наличии двух структурных мотивов во фториндатовых стеклах (октаэдры и пентагональные бипирамиды). Но может быть, это связано просто с наличием двух эвтектик (без структурной дифференциации). Стеклование на основе нитрида лития, структурно родственного BaY_2F_8 , отмечено в работе¹⁰¹.

Широкий изоморфизм с галлием во фторидных стеклах (см., например, работы^{57, 75, 82}) является свидетельством в пользу октаэдрического окружения индия. Изоморфизм с алюминием обычно ограничен,³⁸ однако в системе $PbF_2-BaF_2-AlF_3-InF_3$ имеет место полный изоморфизм Al^{3+} и In^{3+} (правда, с сопряженным замещением бария и свинца) как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии.^{41, 102}

Для бинарных стекол, содержащих 50–67 мол.% InF_3 в сочетании с BaF_2 или SrF_2 , методом EXAFS показано, что ближнее окружение индия является октаэдрическим, причем расстояние $In-F$ (2.06–2.07 Å) практически такое же, что и в InF_3 (2.05 Å).¹⁰³ По данным методов EXAFS, рентгеновской радиальной функции распределения и молекулярной динамики для стекла $45InF_3 \cdot 40BaF_2 \cdot 15ErF_3$ средние значения

к.ч. составляют 7.15, 8.86 и 7.83 для In, Ba, Er соответственно. Энергии связи F_{1s} по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии практически равны среднему арифметическому из энергий связи компонентов стекла.¹⁰⁴ В работе⁶⁸ при исследовании ап-конверсионной[†] люминесценции Er^{3+} в стекле $48InF_3 \cdot 24PbF_2 \cdot 24BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 1ErF_3$ обнаружено, что локальная частота колебаний в окрестности ионов Er^{3+} ($260 \pm 10 \text{ см}^{-1}$) значительно ниже средней частоты фонового спектра матрицы ($470 \pm 5 \text{ см}^{-1}$), определяемой методом комбинационного рассеяния света. Данные ЭПР ионов переходных металлов ($Cr^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) в стекле $25.2PbF_2 \cdot 22.5BaF_2 \cdot 44InF_3 \cdot 3.7SrF_2 \cdot 3.8YF_3 \cdot 0.8AlF_3$ свидетельствуют об их октаэдрическом окружении.¹⁰⁵

Важную информацию о строении дают спектроскопические методы. В ИК-спектрах и спектрах КР фториндатовых стекол присутствуют полосы, соответствующие колебательным модам изолированных октаэдров $[InF_6]^{3-}$ (см.^{106, 107}). Согласно интерпретации данных колебательной спектроскопии для стекла IZBS, проведенной в работе¹⁰⁶, в решетке присутствуют одиночные октаэдры $[InF_6]^{3-}$. Позднее для серии стекол составов $60InF_3 \cdot 40BaF_2$, $40InF_3 \cdot 20ZnF_2 \cdot 20SrF_2 \cdot 15BaF_2 \cdot 5CdF_2$ и $20InF_3 \cdot 40ZnF_2 \cdot 20SrF_2 \cdot 15BaF_2 \cdot 5CdF_2$ была подтверждена октаэдрическая координация In^{3+} и высказано предположение о высоком содержании связанных вершинами октаэдров в бинарных стеклах и переходе к почти несвязанной структуре в многокомпонентных стеклах.^{108, 109} При этом колебательные моды октаэдров $[ZnF_6]^{4-}$ и $[InF_6]^{3-}$ близки между собой. В работе¹⁰⁷ исследованы стекла в системах $RF_3-PbF_2-MF_2$ ($R = Ga, In; M = Zn, Mn, Ba$). Методами ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света показано, что в стеклах присутствуют октаэдрические группировки $[InF_6]^{3-}$ и $[GaF_6]^{3-}$, причем степень их полимеризации во фторгаллатных стеклах выше. Авторами работы¹¹⁰ на основании анализа ИК-спектров стекол в системе $PbF_2-BaF_2-AlF_3-InF_3-LiF$ предположено, что их структура состоит из сеток, образованных октаэдрическими полиэдрами. При последовательном замещении InF_3 на AlF_3 , начиная примерно с соотношения 1:1 (~15 мол.% AlF_3), трифторид алюминия формирует в стекле самостоятельную сетку, близкую к структурному мотиву в кристаллическом $Pb_3Al_2F_{12}$. Введение в стекло фторида лития нарушает степень связности полиэдров в сетке стекла.

В работе⁷⁶ отмечено разрушение фториндатового стекла $15BaF_2 \cdot 40InF_3 \cdot 20ZnF_2 \cdot 20SrF_2 \cdot 2NaF \cdot 3GdF_3$ при повышении (судя по спектрам КР) степени полимеризации октаэдров (девитрификация при полимеризации).

В работе¹¹¹ методом прецизионного ЯМР ^{19}F исследованы стекла системы $BaF_2-PbF_2-InF_3$ (PBI) и $48PbF_2 \cdot 25ZnF_2 \cdot 27InF_3$ (PZI). Отмечено, что в химический сдвиг вносят вклады три типа ионов фтора: ионы, не связанные со стеклообразователем, ионы, находящиеся в изолированных октаэдрах вокруг атома-стеклообразователя, и мостиковые атомы фтора, связывающие октаэдры между собой. Относительные содержания этих ионов составляют 5–11, 62–68 и 21–32% для стекол PBI и 11, 37, 52% для PZI. При этом размерность октаэдрических построек для PZI составляет 2D, а для PBI находится в интервале между 1D и 2D.

Таким образом, в соответствии с классификаций по к.ч. катиона-стеклообразователя, приведенной в работе¹¹, фториндатовые стекла, подобно алюминатным, можно отнести к октаэдрическим. При замене $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$ степень полимеризации стекла в целом снижается (она сильно зависит от конкретного состава стекла).

Ряд фториндатовых стекол сложного состава включает различные стеклообразователи. Вероятно, что такие стекла имеют сложное микрогетерогенное строение. В работе¹¹²

[†] Ап-конверсия — флуоресценция ионов при меньшей длине волны, чем действующее лазерное излучение.

изучено свойство стекла $30 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 9 \text{ LuF}_3 \cdot 6 \text{ ThF}_4 \cdot 4 \text{ MnF}_2 \cdot 1 \text{ NdF}_3$. Для лазерного перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} получена генерация стимулированного излучения на двух длинах волн — 1050.2 и 1054.9 нм, что свидетельствует о существовании двух пространственно разделенных подсистем с различным координационным окружением ионов неодима.

V. Свойства и перспективы применения фториндатных стекол

Показатели преломления фториндатных стекол ($n \approx 1.5$) несколько выше, чем стекол типа ZBLAN (см. табл. 1), значения чисел Аббе ($v \approx 80$), характеризующих дисперсию показателей преломления, соответствуют значениям фторцирконатных стекол. На обобщенной v – n -диаграмме фториндатные стекла занимают примерно то же поле, что и фторцирконатные.¹¹³ В работах^{72, 114} измерялись дисперсии показателей преломления стекол типа BIZYTh и IZBS. Показатели преломления и дисперсии могут быть рассчитаны по молекулярным инкрементам,¹¹³ так же как и теоретические минимумы оптических потерь.¹¹⁵ При введении Pb^{2+} и Bi^{3+} показатели преломления этих стекол повышаются, а при замещении In^{3+} на Ga^{3+} , наоборот, снижаются⁷² (как при замещении Zr^{4+} на Hf^{4+} во фторцирконатных стеклах).

Значения теплопроводности и температуропроводности фториндатных стекол на $\sim 20\%$ выше, чем у ZBLAN, но примерно на столько же ниже, чем у большинства силикатных и фосфатных стекол.¹¹⁶ Исследование релаксации напряжений для стекла $40 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 2 \text{ GdF}_3 \cdot 2 \text{ NaF}$ ниже T_g показало, что на этот процесс сильное влияние оказывает влажность атмосферы.¹¹⁷ В табл. 2 приведены характеристики некоторых фториндатных стекол.

Как упоминалось выше, легкий пиролиз фторида индия осложняет получение качественных стекол, причем появление оксофторидных фаз вызывает расстекловывание. В работе⁸³ исследовано влияние фторирующей атмосферы на качество и устойчивость стекла $15 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ GaF}_3 \cdot 30 \text{ PbF}_2 \cdot 20 \text{ CdF}_2 \cdot 15 \text{ ZnF}_2$ при его отливке. Наилучшие образцы получены при пропускании SF_6 (в токе азота), ток фтористого водорода действует несколько слабее. Самое слабое действие оказывает бифторид аммония.

При изучении возможности использования фториндатных стекол в качестве лазерных матриц, проанализированы спектроскопические данные для примесных ионов: UO_2^{2+} (см.¹¹⁸), Er^{3+} (см.^{84, 119–121}), Nd^{3+} (см.^{85, 122–125}), Pr^{3+} (см.^{126–128}), Tm^{3+} (см.^{129–131}), Cr^{3+} (см.¹³²), Yb^{3+} (см.¹³³), Eu^{3+} (см.^{125, 134}). В том числе исследованы нелинейные эффекты, возникающие при лазерном излучении во фториндатных стеклообразующих матрицах, легированных эрбием и неодимом.^{121, 135}

Исследована ап-конверсия в стеклах, активированных Nd^{3+} (см.¹³⁶), Tm^{3+} (см.^{131, 137}), Er^{3+} (см.^{119, 121, 138}), Yb^{3+} (см.¹³⁸), $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ или $\text{Yb}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ (см.^{139–141}).

Таблица 2. Плотность (d), теплоемкость (C) и теплопроводность (λ) некоторых фториндатных стекол.¹¹⁶

Состав, мол. %	d , г·см ^{−3}	C , Дж·г ^{−1} ·К ^{−1}	$\lambda \cdot 10^3$, Вт·К ^{−1} ·см ^{−1}
$30 \text{ PbF}_2 \cdot 15 \text{ InF}_3 \cdot 15 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ CaF}_2$	5.359	0.67	10.4 ± 0.9
$34 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 6 \text{ GaF}_3 \cdot 4 \text{ NaF}$	4.761	0.67	9.9 ± 0.8
$40 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 2 \text{ GdF}_3 \cdot 2 \text{ NaF}$	4.753	0.67	10.2 ± 0.8

С целью повышения эффективности накачки празеодимовых лазеров, использующихся для волоконных усилителей на 1.3 мкм, предложено соактивировать (сенсibilизировать) фториндатные стекла, содержащие иттербий, третьим РЗЭ — неодимом или эрбием.^{16, 17}

При подборе оболочки для стекла $30 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 6 \text{ ThF}_4 \cdot 4 \text{ ZrF}_4$ авторами работы³⁸ обнаружено, что введение 10 мол. % K, 3 мол. % Na (вместо части BaF_2) и 6 мол. % AlF_3 (вместо $\text{InF}_3/\text{GaF}_3$) приводит к $\Delta n = 1.53\%$ при практически тех же величинах коэффициента термического расширения и T_g . Критическая скорость охлаждения при этом немного повышается (20 вместо 6 К·мин^{−1}). В работе⁷² подбор составов сердцевин и оболочки для стекол типа IBS осуществляли путем варьирования n за счет введения GaF_3 и PbF_2 , при этом достигнуто $\Delta n = 0.24\%$.

В работе³² описан подбор стекол оболочки для фториндатного волокна. Хорошие результаты получены для фторфосфатных стекол в сочетании со стеклом GIPCZ. Составляющие стекловолокна 29 $\text{PbF}_2 \cdot 3 \text{ PbCl}_2 \cdot 15 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ GaF}_3 \cdot 13 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ CdF}_2$ (сердцевина) и 20 $\text{NaPO}_3 \cdot 10 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 \cdot 40 \text{ ZnF}_2 \cdot 15 \text{ PbF}_2 \cdot 15 \text{ BaF}_2$ (оболочка) имеют близкие значения T_g и коэффициента термического расширения. Оба стекла смешиваются в неограниченных пропорциях.

Технология изготовления оптического волокна на основе фториндатных стекол быстро развивается. Первые волокна на основе стекла BIZYbT имели величину оптических потерь $\sim 10000 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$ (см.¹⁴²). Для волокна на основе стекла BIGaZYbTMn эта величина составляла уже $500 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$ (см.²⁶). В работе⁷² сообщалось о создании оптического волокна с потерями $400 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$ в области 1.2 мкм. Технология приготовления одномодовых волокон из фторидных стекол системы $\text{InF}_3 - \text{GaF}_3 - \text{PbF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{YF}_3 - \text{LiF} - \text{NaF}$ длиной до 500 м описана в работе¹⁴³. На основе фториндатного стекла, легированного Pr^{3+} , при $\Delta n = 3.6\%$ достигнут минимальный уровень оптических потерь ($114 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$ на длине волны 1.23 мкм). Коэффициент усиления сигнала на длине волны 1.3 мкм составляет $0.18 \text{ дБ} \cdot \text{мВт}^{-1}$. Этого достаточно, чтобы использовать такие волокна в качестве лазерных усилителей, хотя уровень оптических потерь очень далек от теоретического предела и почти в 5 раз выше, чем уровень, достигнутый для оптического волокна на основе ZBLAN. Причиной такого различия, по-видимому, является скрытая кристаллизация. Для снижения оптических потерь необходимо повысить устойчивость стекол к кристаллизации и степень очистки от кислородсодержащих примесей.

В работе¹⁴⁴ использовано одномодовое волокно с сердцевинной из стекла $18 \text{ InF}_3 \cdot 20 \text{ GaF}_3 \cdot 32 \text{ PbF}_2 \cdot 10.5 \text{ ZnF}_2 \cdot 10.5 \text{ CdF}_2 \cdot 4 \text{ LaF}_3 \cdot 5 \text{ HfF}_4$, легированного Pr^{3+} , и оболочкой из стекла ZBLAN. Основные характеристики такого волокна: $N_A \approx 0.55$ при 0.6 мкм, оптические потери $150 - 250 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$, коэффициент усиления сигнала при 1.3 мкм равен $0.29 \text{ дБ} \cdot \text{мВт}^{-1}$.

Описаны образцы оптических усилителей на фториндатных стеклах, легированных Nd^{3+} (см.¹⁴⁵) и Pr^{3+} (см.¹⁴⁶).

В качестве элементов твердотельных лазеров могут быть перспективны плоские и канальные волноводы на основе фторидных, в том числе фториндатных стекол. Идея заключается в создании поверхностных структур с высоким показателем преломления. Авторы работы¹⁴⁷ путем диффузии ионов серебра из пленки AgF, нанесенной на поверхность фториндатного стекла, получили такую структуру. Наблюдался¹⁴⁸ ионный обмен Na^+ на Li^+ и K^+ в стекле $15 \text{ BaF}_2 \cdot 18 \text{ InF}_3 \cdot 12 \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 10 \text{ YbF}_3 \cdot 10 \text{ ThF}_4 \cdot 15 \text{ NaF}$, погруженном в расплав солей. Повышение показателя преломления отмечено в обоих случаях, хотя, судя по исследованию объемных образцов,⁷³ введение калия вместо натрия должно было бы понизить n . Наблюдаемый эффект объяснен механическими напряжениями. Авторы работы¹⁴⁹ использо-

вали поверхностный пирогидролит (обработка в парах H_2O): за счет ионного обмена F^- на OH^- показатель преломления повышался. Поверхностная структура наносилась методом фотолитографии. Фторидные пленки для плоских волноводов могут быть получены физическим напылением.⁸⁰

Фториндатные стекла, особенно богатые фторидом свинца, характеризуются достаточно высокой фторионной проводимостью,¹⁵⁰ которая, однако, уступает ионной проводимости кристаллических фаз аналогичного состава. Высокая подвижность ионов фтора зафиксирована во фториндатных стеклах методом ЯМР ^{19}F (см.^{107, 151, 152}). Для стекол типа IZBS и $40\text{RF}_2 \cdot 40\text{BaF}_2 \cdot 20\text{YbF}_3$ наблюдали^{82, 153} уменьшение ионной проводимости при замене индия галлием и далее алюминием. Механические свойства фториндатных стекол изучены авторами работы¹⁵⁴.

VI. Заключение

В отличие от фторцирконатных, составы фториндатных стекол не могут считаться оптимизированными. В многокомпонентных системах с участием InF_3 , по-видимому, существуют несколько концентрационных областей устойчивости стекол. Установлено, что замещение InF_3 на GaF_3 , BaF_2 на SrF_2 вызывает стабилизирующий поликатионный эффект, однако возможность изоморфных замещений BaF_2 на PbF_2 систематически не исследована. Следует отметить, что для поиска оптимальных составов перспективны методы многофакторного планирования эксперимента, Мухина–Гуткиной (добавление нового компонента до появления новой кристаллической фазы),^{10, 155} физико-химического анализа, в том числе с прогнозированием составов многокомпонентных эвтектик.¹⁵⁶

Утверждения о большей химической и термической стабильности фториндатных стекол по сравнению с фторцирконатными спорны. Сильные расхождения (на два порядка) в определении критической скорости охлаждения многокомпонентных фториндатных стекол свидетельствуют о невоспроизводимости технологии их приготовления. Склонность InF_3 к гидролизу обуславливает неустойчивость стекол и оптические потери в диапазоне 2.0–3.2 мкм.

Судя по данным колебательной спектроскопии, фториндатные стекла характеризуются меньшей степенью полимеризации октаэдров, чем фторгаллатные и фторалюминатные. Причины этого неясны.

Мало изучены области использования фториндатных стекол. Оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, сравнительно высокая плотность и возможность легирования различными активаторами расширяют перспективы использования фториндатных стекол. Целесообразно исследовать возможность создания сцинтилляционных материалов (в том числе, легированных церием) с малым временем высвечивания.¹⁵⁷ Вследствие высокой концентрации фторида индия фториндатные стекла могут быть востребованы при создании оптических сцинтилляционных сред для регистрации нейтрино.⁹⁶ Для создания высокоэффективных перестраиваемых лазеров привлекательной является возможность соактивирования фториндатных стекол ионами неодима и хрома.

Литература

1. Г.Роусон. *Неорганические стеклообразующие системы*. Мир, Москва, 1970. С. 312
2. Г.Т.Петровский. *Оптико-механическая пром-сть*. (7), 39 (1964)
3. J.Lucas. *J. Mater. Sci.*, **24**, 1 (1989)
4. Е.М.Дианов, Л.Н.Дмитрук, В.Г.Плотниченко, М.Ф.Чурбанов. *Высококачественные вещества*, (3), 10 (1987)
5. *Fluoride Glass Optical Fibres*. (Ed. P.W.France). Blackie, London, 1990

6. *Fluoride Glass Fiber Optics*. (Eds I.D.Aggarwal, G.Lu). Academic Press, New York, 1991
7. В.Д.Халилев, В.Л.Богданов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 593 (1991)
8. Э.Г.Раков. *Журн. неорг. химии*, **36**, 828 (1991)
9. М.М.Шульц, О.В.Мазурин. *Современные представления о строении стекол и их свойствах*. Наука, Ленинград, 1988
10. П.П.Федоров. *Неорг. материалы*, **33**, 1415 (1997)
11. П.П.Федоров. *Кристаллография*, **42**, 1141 (1997)
12. G.F.West, R.Sen. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 52 (1993)
13. L.Anselm, G.H.Frischat. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 375 (1997)
14. L.J.Andrews, B.T.Hall, R.C.Foilweller, C.T.Moynihan. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 43 (1988)
15. A.J.Bruce, M.Chui-Sabourin, A.E.Neeves, M.M.Broer, W.A.Reed. *Mater. Sci. Forum*, **67–68**, 109 (1991)
16. Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, Л.Н.Дмитрук, В.В.Моцартов, В.В.Осико, С.Е.Сверчков. *Квантовая электроника*, **23**, 103 (1996)
17. Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, В.В.Моцартов, В.В.Осико, С.Е.Сверчков. *Квантовая электроника*, **23**, 109 (1996)
18. K.W.Bell, R.M.Brown, D.J.A.Cockerill, P.S.Flower, P.R.Hobson, B.W.Kennedy, A.L.Lintern, J.M.Parker, M.Sproston. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 42 (1999)
19. L.Wetkamp, T.Westendorf, G.West, A.Kober. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 471 (1988)
20. M.Braglia, D.Guojun, G.Cocito, J.Kraus, S.Mosso. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 44 (1997)
21. M.Matecki, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 82 (1992)
22. R.F.Bartholomew, B.G.Aitken, M.A.Newhouse. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 229 (1995)
23. A.Bouaggad, G.Fonteneau, J.Lucas. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 685 (1987)
24. G.F.West, W.Hofle. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 189 (1997)
25. P.S.Christensen, J.Lucas, M.Ferraris. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 511 (1988)
26. J.L.Adam, F.Smektala, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 31 (1992)
27. Y.Messaddeq, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 77 (1992)
28. Y.Suematsu. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 279 (1988)
29. M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 103 (1995)
30. B.J.Ainslie, S.T.Davey, D.Szebesta, J.R.Williams, M.W.Moore, T.Whitley, R.Wyatt. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 225 (1995)
31. G.Zhang, M.Poulain. *J. Alloys Comp.*, **275–277**, 15 (1998)
32. J.Jiang, G.Zhang, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 11 (1997)
33. R.S.Qumby, B.G.Aitken. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **11**, 3 (1999)
34. A.Jha, S.Jordery, M.Naftaly. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 268 (1995)
35. M.Mitkova, P.Boolechand. *J. Non-Cryst. Solids*, **240**, 1 (1998)
36. J.Cheng, Z.Jin. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 213 (1995)
37. A.Hruby. *Czech. J. Phys.*, **B22**, 1187 (1972)
38. N.Rigout, J.L.Adam, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 161 (1993)
39. Y.Messaddeq, A.Delben, M.Boscolo, M.A.Aegerter, A.Soufiane, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 210 (1993)
40. R.E.O.Diniz, S.J.L.Ribeiro, Y.Messaddeq, G.Ghiselli, L.A.Nunes. *J. Non-Cryst. Solids*, **219**, 187 (1997)
41. Р.М.Закалюкин, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Физика и химия стекла*, **35**, 355 (1999)
42. J.M.Barandiaran, J.Colmenero. *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 277 (1981)
43. I.Chiaruttini, G.Fonteneau, J.Lucas, P.S.Christensen, S.Mitachi. *Mater. Sci. Forum*, **67–68**, 245 (1991)
44. M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 1 (1992)
45. P.A.Tick. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 115 (1988)
46. П.П.Федоров, П.И.Федоров, И.В.Шишкин, И.П.Зибров, Б.П.Соболев. *Фторид индия и фториндаты. (Препринт № 10)*. Ин-т кристаллографии АН СССР, Москва, 1989. С. 37
47. Л.С.Гарашина, Б.П.Соболев, В.Б.Александров, Ю.С.Вишняков. *Кристаллография*, **25**, 294 (1980)
48. П.П.Федоров, И.П.Зибров, Б.П.Соболев, И.В.Шишкин, П.И.Федоров, М.Ф.Свидерский, Н.П.Петранин. *Журн. неорг. химии*, **34**, 741 (1989)
49. M.Samouel, A.de Kozak, J.Renaudin, G.Ferey. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **569**, 169 (1989)
50. R.P.Steiger, J.L.Margrave. *High Temp.-High Press.*, **5**, 471 (1973)

51. П.П.Федоров, О.С.Бондарева, В.А.Стасюк, М.Д.Скорохватов, Б.П.Соболев, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **42**, 698 (1997)
52. R.A.Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A., Fund. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976)
53. П.П.Федоров, И.П.Зибров, Е.В.Тарасова, Л.В.Медведева, Б.П.Соболев, И.В.Шишкин, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **34**, 3150 (1989)
54. J.-C.Champarnaud-Mesjard, B.Frit, B.Gaudreau. *Rev. Chim. Miner.*, **15**, 328 (1978)
55. J.J.Videau, B.Dubois, J.Portier. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. 2, Math.*, **297**, 483 (1983)
56. A.Soufiane, Y.Messaddeq, M.Poulain, B.J.Costa. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 85 (1997)
57. A.Boutarfaia, M.A.Poulain, M.J.Poulain, S.E.Bouaoud. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 36 (1997)
58. Y.Messaddeq, M.Poulain. *Mater. Sci. Forum*, **67–68**, 161 (1991)
59. C.Jacoboni, A.Le Bail, R.de Pape. *Glass Technol.*, **24**, 164 (1983)
60. M.Auriault, G.Guery, A.M.Mercier, C.Jacoboni, R.M.de Pape. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 309 (1985)
61. J.J.Videau, J.-M.Dance, J.Portier, B.Dubois. *Rev. Chim. Miner.*, **23**, 789 (1986)
62. И.В.Шишкин, В.М.Янишевский П.П.Федоров, Б.П.Соболев, Н.П.Петракин, В.А.Бардин. *Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов*. Наука, Москва, 1987. С. 420
63. M.Poulain, M.Poulain. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 137 (1988)
64. M.Poulain, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 87 (1992)
65. Е.Б.Меркулов, В.К.Гончарук. *Тез. докл. X симп. по химии неорганических фторидов*. Москва, 1998. С. 106
66. Y.Messaddeq, D.Grando, P.Melnikov, S.J.L.Ribeiro, L.F.C.Oliveira. *J. Alloys Compd.*, **275–277**, 81 (1998)
67. B.Boulard, C.Jacoboni, M.Rousseau. *J. Solid State Chem.*, **80**, 17 (1989)
68. S.Todotoki, K.Hirao, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 46 (1992)
69. J.Lucas, I.Chiaruttini, G.Fonteneau, P.Christensen, S.Mitachi. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1228**, 56 (1990)
70. J.Lucas. *Proc. SPIE Int. Soc. of Opt. Eng.*, **320**, 22 (1982)
71. Y.Le Pape, G.Fonteneau, J.Lucas. *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 589 (1984)
72. A.Soufiane, F.Gan, H.L.Helgoualch, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 36 (1995)
73. C.Charron, G.Fonteneau, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 213 (1993)
74. G.Amoranth, S.Buddhutu. *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 252 (1992)
75. J.L.Adam, C.Ricordel, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 30 (1997)
76. J.Qiu, K.Maeda, R.Terai, H.Wakabayashi. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 363 (1997)
77. Y.Messaddeq, S.Inoue, C.T.M.Ribeiro. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 179 (1997)
78. A.Akella, E.A.Downing, L.Hesselink. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 1 (1997)
79. J.R.J.Delben, A.A.S.T.Delben, S.L.Oliveira, Y.Messaddeq. *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 14 (1999)
80. C.Jacoboni, O.Perrot, B.Boulard. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 184 (1995)
81. Y.Messaddeq, M.Matecki, M.Poulain. *Mater. Sci. Forum*, **67–68**, 251 (1991)
82. J.Kincs, A.Soufiane. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 388 (1997)
83. A.Jha, B.E.Kinsman, E.R.Taylor, G.Kakarantzas. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 101 (1997)
84. A.Florez, Y.Messaddeq, O.L.Malta, M.A.Aegerter. *J. Alloys Compd.*, **227**, 135 (1995)
85. J.-L.Adam, J.-L.Doualan, L.Criscom, S.Girard, R.Moncorge. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 276 (1999)
86. J.Nishii, Y.Kaite, T.Yamagishi. *Phys. Chem. Glasses*, **30** (2), 55 (1989)
87. J.Qiu, K.Maeda, A.Konishi, R.Terai, K.Kadono. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 109 (1995)
88. G.Zhang, B.Friot, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 6 (1997)
89. А.Е.Ферсман. *Геохимия. Т.4*. Научно-технич. изд-во хим. лит., Ленинград, 1939
90. R.W.A.Franco, C.C.Tambelli, C.J.Magon, J.P.Donosio, Y.Messaddeq, S.J.L.Ribeiro, M.Poulain. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2432 (1998)
91. А.С.Бережной. *Неорг. материалы*, **6**, 1396 (1970)
92. M.Naftaly, A.Jha, E.R.Taylor, K.C.Mills. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 106 (1997)
93. G.Zhang, J.Jiang, M.Poulain, A.S.Delben, J.R.Delben. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 135 (1999)
94. D.Babel, A.Tressaud. In *Inorganic Solid Fluorides*. (Ed. P.Hagenmuller). Academic Press, New York, 1985. P. 77
95. P.Gravereau, J.P.Chaminade, T.Gaewdang, J.Grannec, M.Pouchard, P.Hagenmuller. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 769 (1992)
96. S.Aleonard, Y.Le Fur, J.-C.Champarnaud-Mesjard, B.Frit, M.T.Roux. *J. Solid State Chem.*, **46**, 87 (1983)
97. Н.В.Мачулин, С.В.Николаев, М.Д.Скорохватов, М.А.Терехин, А.В.Этенко, П.П.Федоров, О.С.Бондарева, В.А.Стасюк, Б.П.Соболев, П.И.Федоров, В.Н.Махов. *Разработка новых сцинтилляционных материалов для регистрации нейтрино. (Препринт ИАЭ-6016/2)*. РНЦ «Курчатовский институт», Москва, 1996. С. 9
98. J.Scheffler, R.Hoppe. *J. Fluor. Chem.*, **25**, 27 (1984)
99. J.Scheffler, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **521**, 79 (1985)
100. Y.Le Fur, N.M.Khaidukov, S.Aleonard. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 978 (1992)
101. T.Grande, S.Jacob, J.R.Holloway, P.F.McMillan, C.A.Angell. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 151 (1995)
102. Р.М.Закалюкин, Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1730 (1999)
103. V.Mastelaro, S.Ribeiro, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Mater. Sci.*, **31**, 3441 (1996)
104. Y.Kawamoto, K.Ogura, M.Shojiya, M.Takahashi, K.Kadono. *J. Fluor. Chem.*, **96**, 135 (1999)
105. C.Leguin, J.Y.Buzare, C.Jacoboni. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 112 (1993)
106. R.M.Almeida, J.C.Pereira, R.Alcala. *Phys. Chem. Glasses*, **33**, 187 (1992)
107. Л.Н.Игнатъева, Т.Ф.Антохина, В.Я.Кавун, С.А.Полищук, Е.А.Стремоусова, Е.Б.Петрова, В.М.Бузник, С.Г.Бахвалов. *Физика и химия стекла*, **21**, 75 (1995)
108. R.M.Almeida, J.C.Pereira, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 105 (1993)
109. A.M.Efimov. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 205 (1997)
110. Л.Н.Игнатъева, Р.М.Закалюкин, П.П.Федоров, В.М.Бузник. *Физика и химия стекла*, **26**, (2000) (в печати)
111. B.Bureau, G.Silly, J.Y.Buzare, C.Jacoboni. *J. Non-Cryst. Solids*, **258**, 110 (1999)
112. J.Azkargorta, I.Iparaguirre, R.Balda, J.Fernandes, J.L.Adam, E.Denoue, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 271 (1997)
113. F.Gan. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 9 (1995)
114. G.Fonteneau, I.Chiaruttini, S.Mitachi, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **140**, 340 (1992)
115. M.E.Lines. *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 265 (1988)
116. S.M.Lima, J.A.Sampaio, T.Catunda, R.Lebullenger, A.C.Hernandes, M.L.Baesso, A.C.Bento, F.C.G.Gandra. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 337 (1999)
117. D.A.B.Filho, A.M.Ferraz, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 336 (1997)
118. R.Reisfeld, M.Eyal, C.K.Jorgensen. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 252 (1986)
119. K.Hirao, S.Todoroki, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 40 (1992)
120. W.Lozano, C.B.Dearaujo, L.H.Acioli, Y.Messaddeq. *J. Appl. Phys.*, **84**, 2263 (1998)
121. C.B.de Araujo, G.S.Maciel, N.Rakov, Y.Messaddeq. *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 209 (1999)
122. P.Le Gall, J.L.Adam, J.Lucas. *Mater. Sci. Forum*, **67–68**, 509 (1991)
123. E.Macho, R.Balda, M.J.Elejalde, J.Fernandez, J.L.Adam. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 245 (1993)
124. R.M.Macfarlane, B.Jacquier. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 254 (1993)
125. K.Annapurna, N.S.Hussain, K.R.Reddy, S.Buddhudu. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, **21**, 111 (1996)
126. A.Florez, O.L.Malta, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 315 (1997)

127. C.X.Cardoso, Y.Messaddeq, L.A.O.Nunes, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 277 (1993)
128. V.K.Tikhomirov, M.Naftaly, A.Jha. *J. Appl. Phys.*, **86**, 351 (1999)
129. J.L.Adam, C.Guery, P.Le Gall, J.Lucas. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 517 (1988)
130. I.R.Martin, V.D.Rodrigues, R.Alcala. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 294 (1993)
131. M.F.Joubert, S.Guy, C.Linares, B.Jacquier, J.L.Adam. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 98 (1995)
132. C.R.Mendosa, B.J.Costa, Y.Messaddeq, S.C.Zilio. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 2483 (1997)
133. I.R.Martin, V.D.Rodrigues, U.R.Rodrigesmendoza, V.Lavin. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, 3396 (1998)
134. V.D.Rodrigues, V.Lavin, U.R.Rodrigesmendoza, I.R.Martin. *Opt. Mater.*, **13**, 1 (1999)
135. T.Catunda, M.L.Baesso, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 225 (1997)
136. L.S.Menezes, C.B.Araujo, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 256 (1997)
137. S.Kishimoto, K.Hirao. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 393 (1997)
138. M.T.Murtagh, G.H.Sigel, J.C.Fajardo, B.C.Edwards, R.I.Epstein. *J. Non-Cryst. Solids*, **253**, 50 (1999)
139. D.F.Desousa, L.F.C.Zonetti, M.J.V.Bell, R.Lebullenger, A.C.Hernandes, L.A.O.Nunes. *J. Appl. Phys.*, **85**, 2502 (1999)
140. D.C.Yeh, W.A.Sibley. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 545 (1988)
141. W.Lozano, C.B.Dearaujo, C.Egalon, A.S.L.Gomes, B.J.Costa, Y.Messaddeq. *Opt. Commun.*, **153**, 271 (1998)
142. P.S.Christensen, P.Le Gall, G.Fonteneau, J.Lucas, J.Y.Boniort, J.Leboucq, D.Tregat, H.Poignant. *Mater. Sci. Forum*, **32–33**, 467 (1988)
143. T.Kanamori, Y.Terunuma, Y.Nishida, K.Hoshino, K.Nakagawa, Y.Ohichi, S.Sudo. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 121 (1997)
144. K.Itoch, H.Yanagita, H.Tawarayama, K.Yamanaka, E.Ishikawa, K.Okada, H.Aoki, Y.Matsumoto, A.Shirakawa, Y.Matsuoka, H.Toratani. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 1 (1999)
145. G.S.Macal, L.D.Menezes, C.B.Dearaujo, Y.Messaddeq. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6782 (1999)
146. Y.Nishida, M.Yamada, T.Kanamori, K.Kobayashi, J.Temmyo, S.Sudo, Y.Ohishi. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 1332 (1998)
147. R.P.de Melo, B.J.P.da Silva, E.L.Falca-Filho. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 886 (1995)
148. C.Charron, E.Forget, G.Fonteneau, R.Rimet, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 222 (1995)
149. E.Josse, J.E.Broquin, G.Fonteneau, R.Rimet, J.Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 152 (1997)
150. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, Р.М.Закалокин, Б.П.Соболев, А.И.Болталин, М.Д.Вальковский. *Неорг. материалы*, **35**, 88 (1999)
151. С.Г.Бахвалов, Е.М.Петрова, А.И.Лившиц, А.А.Шубин, В.М.Бузник, В.М.Денисов. *Журн. структ. химии*, **39**, 798 (1998)
152. T.Auler, J.P.Donos, P.L.Frare, C.J.Magon, Y.Messaddeq, A.A.S.T.Delben. *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 92 (1999)
153. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **39**, 119 (1994)
154. B.J.Costa, Y.Messaddeq, S.J.L.Ribeiro. In *The XIIth International Symposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials. (Extended Abstracts)*. Florianopolis, 2000. P. 453
155. Е.Я.Мухин, Н.Г.Гуткина. *Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения*. Гос. изд-во оборонной промышленности, Москва, 1960. С. 128
156. И.К.Гаркушин, Б.В.Анипченко. *Журн. неорг. химии*, **44**, 295 (1999)
157. Б.П.Соболев, П.П.Федоров. *Неорг. материалы*, **29**, 458 (1993)

FLUOROINDATE GLASSES

P.P.Fedorov, R.M.Zakalyukin, L.N.Ignat'eva, V.M.Buznik

A.V.Shubnikov Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences

59, Leninsky prosp., 117333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–1011

Research Centre «Kosmicheskoe Materialovedenie» of A.V.Shubnikov

Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences

2, Ul. Akademicheskaya, 248033 Kaluga, Russian Federation, Fax +7(084)224–8614

Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences

159, Prosp. 100-letiya Vladivostoka, 690022 Vladivostok, Russian Federation, Fax +7(423)231–1889

Khabarovsk Research Centre of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences

9, Ul. Shevchenko, 680000 Khabarovsk, Russian Federation, Fax +7(421)233–7495

The compositions, properties and concepts of structure of fluoroindate glasses are considered. These glasses are characterised by very low phonon spectrum and, hence, very low theoretical optical losses in the IR range. According to vibrational spectroscopy, the degree of polymerisation of the octahedra in fluoroindate glasses is lower than those in fluorogallate or fluoroaluminate glasses. The compositions of fluoroindate glasses, which contain up to 9 components, cannot be regarded as optimised. Comparative analysis of the chemical and thermal stability of fluoroindate and fluorozeirconate glasses is performed. It is shown that the high susceptibility of InF_3 for hydrolysis accounts for the instability of glasses and optical losses. The prospects for the use of fluoroindate glasses in lasers, fibre optics and scintillators are discussed.

Bibliography — 157 references.

Received 13th March 2000