-

-

Том 58, номер 5, 2022

Двойные фториды лития и редкоземельных элементов — материалы фотоники. 2. Некоторые физические и спектрально-генерационные характеристики	
В. В. Семашко, С. Л. Кораблева, П. П. Федоров	467
Силицирование карбидных фаз в системах Ті–Та–С и Ті–Zr–С в газовой атмосфере SiO	
И. М. Беляев, П. В. Истомин, Е. И. Истомина	513
Синтез Mo ₂ C методом температурно-программируемого карбидирования с использованием ксерогелей молибденовых синей	
Н. Н. Гаврилова, М. Д. Баженова, М. А. Мячина, В. В. Назаров	521
Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Nb–Zr–N	
А. Л. Восков, И. А. Ковалев, Г. П. Кочанов, А. В. Шокодько, А. И. Огарков, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев	530
Синтез и оптические свойства $R_2O_2S:Ln^{3+}$ (R = Gd, Y; Ln = Eu, Tb)	
Е. И. Сальникова, Ю. Г. Денисенко, О. В. Андреев	538
CBC-прессование композитов на основе системы TiB2-B4C-Al	
Ю. В. Богатов, В. А. Щербаков, А. Е. Сычев	548
Структурные превращения керамики, образующейся в процессе высокотемпературной нитридизации сплава Zr–Nb	
И. А. Ковалев, С. В. Шевцов, Г. П. Кочанов, С. В. Федоров, С. В. Канныкин, А. И. Ситников, А. И. Огарков, А. В. Шокодько, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев	554
Исследование зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения литиевоборатных расплавов от содержания оксида лития	
А. А. Хохряков, С. Ю. Мельчаков, М. А. Самойлова, В. В. Рябов	562
Влияние всесторонней изотермической ковки на формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве 1570С	
О. Ш. Ситдиков, Е. В. Автократова, Б. И. Атанов, М. В. Маркушев	569

УДК 621.3.038.825+546.161/65/34

ДВОЙНЫЕ ФТОРИДЫ ЛИТИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ – МАТЕРИАЛЫ ФОТОНИКИ. 2. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. В. В. Семашко^{1, 2}, С. Л. Кораблева¹, П. П. Федоров^{3, *}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия ²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

**e-mail: ppfedorov@yandex.ru* Поступила в редакцию 21.08.2021 г. После доработки 11.12.2021 г.

Принята к публикации 18.12.2021 г.

Приводятся основные физические характеристики кристаллических матриц состава LiRF₄ (R = Y, Gd–Lu). Анализируется прогресс использования кристаллов, активированных редкоземельными ионами, в квантовой электронике. При этом особое внимание уделено современным достижениям реализации лазерной генерации в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Упоминаются также некоторые применения этих кристаллов в других областях фотоники, в науке и технике.

Ключевые слова: двойные фториды, редкоземельные ионы, физические характеристики, спектроскопические свойства, лазерные характеристики

DOI: 10.31857/S0002337X22050025

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей части обзора [1] обсуждаются физико-химические и технологические аспекты формирования структуры LiRF₄ ($\mathbf{R} = \mathbf{Y}, \mathbf{Gd} - \mathbf{Lu}$) в монокристаллах и наноматериалах. В этой части приводятся значимые для применения в фотонике характеристики кристаллов, активированных редкоземельными ионами (**РЗИ**): рассматриваются их оптические, теплофизические и лазерные свойства, упоминаются также различные их применения.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ LIRF₄ (R = Y, Gd–Lu), ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФОТОНИКЕ

Как уже отмечалось в предыдущей части обзора [1], структура кристаллов двойных фторидов LiRF₄ (R = Y, Gd–Lu) относится к тетрагональной сингонии, близкой к шеелиту, кристаллы обладают оптической анизотропией. Их привлекательность для фотоники обусловлена несколькими свойствами:

1. Прозрачностью в широком спектральном диапазоне: от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК, что позволяет использовать данные мате-

риалы в различных, в том числе и уникальных, приборах фотоники. Коротковолновый край диапазона прозрачности матриц LiRF₄ определяется либо шириной их запрещенной зоны (для кристаллов LiYF₄, LiLuF₄ и LiGdF₄) [2], либо поглощением, обязанным межконфигурационным $4f^{n}-4f^{n-1}5d$ переходам трехвалентных РЗИ (для кристаллов LiRF₄, где R = Tb–Yb) [3–8]. Длинноволновая же граница диапазона прозрачности этих кристаллов примерно одинакова, ограничена частотами колебаний кристаллической матрицы (фононным спектром) и достигает 8–10 мкм. Разнящиеся в литературе данные по диапазону прозрачности, повидимому, связаны с недостаточной химической чистотой исследуемых образцов.

2. Способностью к активации ионами с достраиваемыми электронными оболочками, главным образом РЗИ или ионами актиноидов, причем интерес к последним не столь высок из-за их радиоактивных превращений. При этом для иттриевой подгруппы лантаноидов ("тяжелые земли" Gd– Lu) возможно образование смешанных кристаллов с любым соотношением упомянутых трехвалентных элементов и Y³⁺, вплоть до кристаллических соединений типа LiGdF₄, LiTbF₄ и т.д. (см. [1]).



Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента теплопроводности $(k_{\parallel c})$ смешанных кристаллов LiY_{1-x}Lu_xF₄ (x = 0-1) при T = 300 K [22].

3. Узким фононным спектром с максимальной частотой фононов, не превышающей при температурах, близких к комнатной, 470 см⁻¹ [9–12], что приводит к уменьшению вероятности безызлучательной релаксации возбужденных состояний активаторных ионов, росту их времен жизни и квантового выхода люминесценции. Более того, это свойство позволяет реализовывать оптическое усиление и лазерную генерацию в среднем ИК-диапазоне и между такими состояниями активаторов, для которых в других материалах требуется применение криогенных температур.

4. Существенно более низким и отрицательным значением термооптического коэффициента dn/dT по сравнению с другими материалами фотоники (см., например, [13]). При этом в случае использования этих кристаллов в качестве активных элементов лазеров, несмотря на то что коэффициент линейного расширения кристаллов LiYF₄ и LiLuF₄ почти вдвое больше, чем, например, широко применяемого в квантовой электронике кристалла иттрий-алюминиевого граната (YAG), реализуются меньшие температурные искажения генерируемого лазерного излучения [14]. В частности, и в расчетах, и в экспериментах наведенная накачкой оптическая сила термолинзы в активных элементах из Nd:LiYF₄ и Nd:LiLuF₄ значительно меньше, чем, например, в Nd:YAG [15-17]. Недостатком является астигматизм вследствие анизотропии термолинзы, усложняющий ее компенсацию.

В качестве других недостатков кристаллических матриц LiRF₄ следует упомянуть низкие по сравнению с другими материалами фотоники твердость (4–5 по Моосу [18]), теплопроводность [13, 19–22] и ненулевую растворимость в воде (по данным [23–25], для кристаллов LiYF₄ она составляет ~0.03 мг/(см² день), что затрудняет их применение в высокомощных лазерах, а также ограничивает срок эксплуатации.

При активации кристаллов или попытках замещения катионов матрицы на РЗИ теплопроводность еще более ухудшается, что обусловлено увеличением степени дефектности и разупорядочения кристаллической структуры [19-22]. С этим также может быть связано отличие экспериментально устанавливаемых различными исследователями значений теплопроводности матриц одного и того же химического состава. Так, например, согласно [13], теплопроводность номинально чистых кристаллов YLF при комнатной температуре составляет $k_{|c} = 7.2$ Вт/(м К), а при легировании ионами Nd³⁺ (1 ат. %) падает до значения 6.44 Вт/(м К). В случае выращивания смешанных кристаллов, например состава $LiY_{1-x}Lu_xF_4$, коэффициент теплопроводности вначале падает с ростом x, а затем вновь возрастает до значения, соответствующего матрице LiLuF₄ (рис. 1) [22]. Аналогично резкое падение коэффициента теплопроводности наблюдается при активации кристаллов YLF ионами Yb³⁺: в твердом растворе LiY_{0.3}Yb_{0.7}F₄ при 300 K $k_{\perp c}$ = 3.4 BT/(м K), а в кристалле LiYbF₄ k_{1c} = 4.5 Bt/(м K) [19].

В табл. 1 суммированы известные из литературы и интернет-источников основные физические свойства кристаллов LiRF₄, важные для применения данных материалов в устройствах фотоники. К сожалению, приходится констатировать, что многие из них, особенно в случае активации кристаллов большинством из широко используемых примесных ионов, остаются до сих пор неизвестными, что ограничивает возможности теоретического расчета лазерных генераторов и других узлов квантовой электроники с применением кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита.

ЛАЗЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ LIRF₄, АКТИВИРОВАННЫХ РЗИ, И ИХ ИНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОНИКЕ

Привлекательность практического использования кристаллов LiRF₄ в фотонике связана с возможностью их активации трехвалентными ионами лантаноидов (РЗИ). Электронная структура этих ионов формируется полностью заполненными внутренними оболочками (включительно по $5p^6$), соответствующими ксеноновому остову, валентныТаблица 1. Значимые для фотоники и лазерной техники физические свойства кристаллических матриц LiRF4 (R = Y, Gd–Lu) (более подробная инфор-

	Термооптический коэффициент dn/d7******,	$10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	$\begin{split} \Delta T = 100-300 \text{ K} \\ \lambda = 1064 \text{ HM} \\ \mu = 10546 \text{ HM} \\ \mu = 1.0536 \times 10^{-3} \\ A_0 = -0.10364 \\ A_1 = 1.0536 \times 10^{-5} \\ \mu = 1.0536 \times 10^{-5} \\ \mu = -3.8934 \times 10^{-2} \\ A_1 = -1.5482 \times 10^{-2} \\ A_1 = -1.5482 \times 10^{-2} \\ A_2 = 2.1742 \times 10^{-5} \\ 13] \\ \Delta T = 297 - 357 \text{ K} \\ \lambda = 633 \text{ HM} \\ \mu = -0.2569 \\ A_1 = -0.269 \\ A_1 = -0.54 \\ A_0 = -2.8970 \\ A_0 = -2.8970 \\ A_0 = -2.8970 \\ A_1 = -0.67 \\ A_0 = -2.8970 \\ A_1 = -0.54 \\ A_0 = -2.8970 \\ A_1 = -0.54 \\ A_0 = -2.8870 \\ A_1 = -0.54 \\ A_0 = -2.881 \\ A_0 = -2.86 \\ A_1 = -0.67 \\ A_0 = -2.86 \\ A_1 = -0.61 \\ A_0 = -2.86 \\ A_0 = -2.$
	гы уравнения при $T = 300$ K я показателя на указанных к волн	ъ	A = 1.31021 * B = 0.84903 C = 0.00876 D = 0.53607 E = 134.95660 [14]
	Коэффициен Селлмейера* или значени преломления длина:	no	A = 1.38757* $B = 0.70757$ $C = 0.00931$ $D = 0.18849$ $E = 50.99741$ $[14]$
	Теплоем- кость, Дж/(г К)	(T = 300 K)	0.791 [27]
	Плотность, г/см ³	(T = 300 K)	3.973 [27]
AX CCDUIKAX)	Коэффициент температурного расширения*******	$10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	$\Delta T = 100-300 \text{ K}$ $\Delta T = 100-300 \text{ K}$ $A_0 = -7.9972$ $A_1 = 0.1181$ $A_2 = -1.4579 \times 10^{-4}$ $\Delta \eta = -4.7454$ $A_1 = 9.4241 \times 10^{-2}$ $A_2 = -1.4974 \times 10^{-4}$ [13] [13]
тветствующ	Теплопро- водность, Вт/(м K)	(T = 300 K)	5.3(дс) **** 7.2(с) [13] 5.8(дс) [19]
изанных в сос	Максималь- ная частота фононного спектра	(T = 300 K), cm^{-1}	447 [11]
pauorax, yke	Ширина запрещен- ной зоны/ энергия экситона	кристал- лической матрицы, эВ	~11.0/~11.0 [2]
риведена в	Коротко- волновая граница	прозрач- ности, нм	<113 [2-4]
мация ш	Мат- рица		LiYF4

ДВОЙНЫЕ ФТОРИДЫ ЛИТИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица	1. Продол	жение								
Мат- рица	Коротко- волновая граница	Ширина запрещен- ной зоны/ энергия экситона	Максималь- ная частота фононного спектра	Теплонро- водность, Вт/(м K)	Коэффициент температурного расширения******,	Плотность, г/см ³	Теплоем- кость, Дж/(г К)	Коэффициент Селлмейера* п или значения преломления н длинах	ы уравнения три <i>T</i> = 300 К 1 показателя 4а указанных волн	Термооптический коэффициент dn/d7*****,
	прозрач- ности, нм	кристал- лической матрицы, эВ	(T = 300 K), cm^{-1}	(T = 300 K)	$10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$	(T = 300 K)	(T = 300 K)	no	ьe	10 ⁻⁶ K ⁻¹
LiGdF ₄	~ 114	~11.7/~10.9 [2]	432 [10]	Нет данных	Нет данных	5.320 [27]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
LiTbF ₄	~222 [8]	Нет данных	444 [12]	Нет данных	Нет данных	5.46 [28]	Нет данных	$A = 1.80878^{**}$ $B = 0.34546$ $C = -2.575 \times 10^{-8}$ $D = 1.924 \times 10^{-8}$ $E = -0.00497$ $\lambda_1 = 0.14003 [29]$ $A = 2.154^{***}$ $B = 0.007$ $C = -0.009$ $D = 0.004 [8]$	$A = 1.81294^{**}$ $B = 0.42458$ $C = -3.284 \times 10^{-8}$ $D = 2.087 \times 10^{-8}$ $E = -0.00518$ $\lambda_1 = 0.13492$ $[29]$ $A = 2.236^{***}$ $B = 0.01$ $C = -0.036$ $D = 0.005$ [8]	T = 302 K $\mu_{JI3} \lambda = 500 \text{ HM}$ $dn_o/dT = -7.30$ $dn_o/dT = -9.21$ $\mu_{JI3} \lambda = 1000 \text{ HM}$ $dn_o/dT = -5.67$ $dn_o/dT = -5.41$ $dn_o/dT = -5.41$ $dn_o/dT = -6.83 [29]$
LiDyF ₄	~ 193 [8]	Нет данных	453 [12]	Нет данных	Нет данных	5.19 [28]	Нет данных	A = 2.153*** B = 0.008 C = 0.034 D = 0.004 [8]	$A = 2.236^{***}$ $B = 0.0076$ $C = -0.0024$ $D = 0.004$ [8]	Нет данных
LiHoF ₄	~ 164 [8]	Нет данных	445 [12], 446 [11]	Нет данных	Нет данных	5.18 [28]	Нет данных	$A = 2.147^{***}$ B = 0.008 C = 0.035 D = 0.004 [8]	$A = 2.225^{***}$ $B = 0.009$ $C = -0.003$ $D = 0.0037 [8]$	Нет данных
LiErF ₄	~ 163 [8]	Нет данных	448 [12], 450 [11]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	$A = 2.143^{***}$ B = 0.009 C = 0.045 D = 0.003 [8]	$A = 2.220^{***}$ B = 0.008 C = -0.005 D = 0.0026 [8]	Нет данных
LiTmF ₄	~165 [8]	Нет данных	456 [9], 457 [11]	Нет данных	Нет данных	5.14 [28]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных

470

СЕМАШКО и др.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

Термооптический коэффициент dn/dT******, 10 ⁻⁶ K ⁻¹		Нет данных	$\begin{array}{l} \Delta T = 100-300 \text{ K} \\ \Delta T = 1064 \text{ HM} \\ \Delta D = 1064 \text{ HM} \\ \Delta D = 28.459 \\ A_0 = 28.459 \\ A_1 = -0.54623 \\ A_2 = 2.6191 \times 10^{-3} \\ A_2 = -3.8485 \times 10^{-6} \\ \Delta D = -3.8485 \times 10^{-6} \\ \Delta D = -3.341 \\ A_0 = 33.941 \\ A_0 = 33.941 \\ A_1 = -0.62295 \\ A_2 = 2.9489 \times 10^{-3} \\ A_3 = -4.388 \times 10^{-6} \\ 113 \end{array}$	юй длине волны λ [26]; $E\lambda^2$, где $F = (T - 23)(T +$; верен лишь в областях глографических осей. не температур ΔT , ука-
ты уравнения при <i>T</i> = 300 K я показателя на указанных к волн	и	$A = 2.206^{***}$ B = 0.010 C = -0.018 D = 0.001 [8]	1.488 (λ = 543 нм) [27 1.494 (λ = 633 нм) [32	пения на заданн $-(\lambda_1 + DF)^2] +$ $-(\lambda_1 + DF)^2] +$ а волны в мкм. танной формуле ги вдоль кристал гину в диапазо
Коэффициен Селлмейера* или значени преломления длина:	0 ⁰ u	$A = 2.141^{***}$ B = 0.008 C = 0.035 D = 0.004 [8]	1.464 (λ = 543 нм) [27] 1.468 (λ = 633нм) [32]	оказателя прелом- оказателя прелом. Ура в $K, \lambda - длин;$ но, что расчет по L с теплопроводност илъ искомую вели
Теплоем- кость, Дж/(г K) (<i>T</i> = 300 K)		Нет данных	0.510 [27]	для расчета п. ллмейера $n^2 =$ T— температ км; естествен е. ээффициентах
Плотность, г/см ³ (<i>T</i> = 300 K)		Нет данных	6.170 [27]	используется используется ой формуле Се мого образца и температур ы данные о кс которые позвс
Коэффициент температурного расширения*******, 10 ⁻⁶ K ⁻¹		Нет данных	$\Delta T = 100-300 \text{ K}$ $\Delta T = 100-300 \text{ K}$ Δu_c $A_0 = -8.6582$ $A_1 = 0.13791$ $A_2 = -2.1263 \times 10^{-4}$ $\Delta u_c = -4.1475$ $A_1 = 9.6003 \times 10^{-2}$ $A_2 = -1.5365 \times 10^{-4}$ [13]	$P_{1}^{2} = C) + D\lambda^{2}/(\lambda^{2} - E)$ па. по полифицированно я температуры изучае ($\lambda^{2} - C) - D\lambda^{2}, \lambda - \mu \pi$ ($\lambda^{2} - C) - D\lambda^{2}, \lambda - \mu \pi$ сгрицы и при заданнос р наоборот перепутан 0.
Теплопро- водность, Вт/(м K) (T = 300 K)		4.5(<i>c</i>)***** [19]	6.3(<i> c</i>) 5.0 (<i>Lc</i>) [13] 5.9(<i> c</i>)*****	$A = A + B\lambda^2/(\lambda^2)$ ературы образ преломления т преломления т преломления преломления преломления преломления преломления с т с $A + B$, преломления т преломления с т с $A + B$, преломления преломления с т с $A + B$, преломления т с преломления с т с $A + B$, преломления с т с с с $A + B$, преломления с т с с с с с с с с с с с с с с с с с с
Максималь- ная частота фононного спектра (T = 300 K),	CM	460 [12], 462 [11]	462 [12]	страния и поличит пол
Ширина запрещен- ной зоны/ энергия жситона кристал- лической	матрицы, эВ	Нет данных	~12.3/~11.4 [2]	с уравнение (с уравнения за с уравнения за сы для расчета ей влияние на ощенной форл стетьях, напри татьях, напри тачения парам
Коротко- волновая граница прозрач- ности, нм		~ 158 [8]	<109 [6-7]	млтирическо юффициенты оэффициенты учитываюци асчет по упр альной дисп некоторых с и водятся зн оляводятся зн
Мат- рица		LiYbF4	LiLuF ₄	* Э ** Ко ** Ко + 569.3), *** Рг без аном: **** В **** В ***** Мл

занном в соответствующей ячейке таблицы.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица 1. Окончание

том 58 № 5

ми электронами $6s^2$ - и $5d^1$ - или одним из 4f-электронов, а также электронами, заполняющими по мере увеличения заряда ядра в ряду редкоземельных элементов 4f-оболочку. Именно электронами незаполненной 4*f*-оболочки, их переходами внутри 4f-конфигурации и в состояния следующих возбужденных смешанных $4f^{n-1}5d$ -, $4f^{n-1}6s$ - и $4f^{n-1}6p$ конфигураций обусловлены магнитные и оптические свойства активированных кристаллов. Важным обстоятельством является то, что 4f-оболочка локализована внутри заполненных 5s-, 5p-оболочек. и поэтому спин-орбитальное взаимодействие для 4f-электронов значительно превышает вклад внешнего электростатического поля кристаллической матрицы. С другой стороны, 5d- и 6s-оболочки имеют значительно больший эффективный радиус и сильнее подвержены внешним воздействиям [33]. По этой причине энергия барицентров мультиплетов 4*f*-конфигурации практически не зависит от кристаллической матрицы, в которую внедрен РЗИ, и наблюдается лишь штарковское расщепление его мультиплетов, не превышающее нескольких сотен см⁻¹. Энергия 4*f*-мультиплетов трехвалентных РЗИ при этом может быть определена вплоть до ~40000 см⁻¹ по диаграмме Dieke и Crosswhite [34], а до энергий, соответствующих ВУФ-диапазону, - с помощью расширенной диаграммы, составленной Meijerink с соавторами [35, 36]. Напротив, для переходов на состояния смешанных конфигураций подобная диаграмма может быть построена только для конкретной кристаллической матрицы, поскольку энергия мультиплетов смешанных конфигураций и их расщепления могут составлять несколько тысяч см $^{-1}$. В работах [37-42] детально обсуждаются особенности переходов на состояния смешанных конфигураций и приводится их теоретическая интерпретация.

На рис. 2 приведена сводная схема энергетических уровней 4*fⁿ-* и 4*fⁿ⁻¹5d*-конфигураций трехвалентных РЗИ в кристаллах LiYF₄ (YLF) и LiLuF₄ (LLF). Схема построена по данным спектроскопии поглощения [3-7] и возбуждения люминесценции [38-42]. Ввиду незначительности изменения параметров кристаллических полей в матрицах $LiRF_4$ (R = Y, Gd-Lu) смещение и штарковские расшепления энергетических $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -состояний не заметны в масштабе рис. 2. Так, например, даже в спектрах 4f-5d поглощения ионов Ce^{3+} переход от кристаллов LiYF₄ к LiLuF₄ приводит лишь к незначительному смещению полос и увеличению кристаллического расшепления мультиплетов 5*d*-конфигурации, которые составили соответственно ~340 и ~10 см⁻¹ [43, 44]. Подробная штарковская схема энергетических уровней РЗИ в кристаллах LiRF₄ представлена в публикациях, упоминаемых в списке литературы данного обзора, и по мере необходимости будет приводиться при обсуждении лазерноспектроскопических свойств конкретных активаторных ионов.

Используя внутриконфигурационные 4f-4fпереходы в кристаллах LiRF₄ удается реализовать эффективные люминофоры и активные среды для лазеров, оптических усилителей и линейных преобразователей¹ ИК- и видимых областей спектра, а межконфигурационные $4f^{n-1}5d-4f^n$ переходы используются в устройствах фотоники ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов. Вплоть до настояшего времени наиболее широкое применение в квантовой электронике получили кристаллы $LiRF_4$ (R = Y, Gd, Lu), активированные ионами Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ и Yb³⁺. Ниже приводятся достигнутые с их использованием результаты. При этом основное внимание уделено применению этих кристаллов в лазерах УФ- и видимого диапазонов спектра, поскольку применения для других диапазонов уже являлись предметом многочисленных обзоров.

Ион Ce³⁺. Активация кристаллов LiRF₄ (R = Y, Gd-Lu) ионами Ce^{3+} интересна, прежде всего, с точки зрения созлания лазеров УФ-лиапазона спектра, функционирующих на основе 5d-4f-переходов [43-47]. Причем наибольший интерес представляют кристаллы LiYF₄, LiLuF₄ и их твердый раствор LiY_{1-x}Lu_xF₄ (x = 0-1), в которых квантовый выход 5d-4f-люминесценции ионов Се³⁺ близок к единице [48]. Схема энергетических уровней иона Ce^{3+} в кристаллах $LiY_{1-x}Lu_xF_4$ с обозначением электронных переходов, задействованных при получении лазерной генерации. а также эволюция положения энергетических состояний в зависимости от относительной концентрации катионов матрицы Lu³⁺ (*x*) приведены на рис. 3 [43, 49]. В настоящее время УФ-лазерная генерация реализована на переходах между нижним штарковским уровнем мультиплета ${}^{2}D_{3/2}$ 5dконфигурации и мультиплетами ${}^{2}F_{5/2}$, ${}^{2}F_{7/2}$ 4*f*-кон-фигурации ионов Ce³⁺ в кристаллах LiYF₄ [45, 46], LiLuF₄ [47] и LiY_{1 - x}Lu_xF₄ [50, 51]. При этом накачка лазеров осуществлялась в области переходов ${}^{2}F_{5/2}(4f) - {}^{2}D_{3/2}$, ${}^{2}D_{5/2}(5d)$ на длинах волн ~300, 248 или 213 нм. Как видно из рис. 3, в случае возбуждения состояний 5d-конфигурации ионов Се³⁺ в кристаллах YLF происходит ионизация активаторных ионов за счет последовательного поглощения двух УФ-фотонов накачки, что приводит к фотодеградации (соляризации) активной

¹ Имеется в виду лазер, накачиваемый лазерным излучением, который иногда рассматривается как линейный преобразователь излучения лазера накачки в другое лазерное же излучение другой длины волны.



Рис. 2. Сводная схема энергетических уровней $4f^{n}$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций трехвалентных РЗИ в кристаллах LiYF₄ и LiLuF₄ (по данным работ [3–7, 37–42]); энергии $4f^{n}5d$ -состояний ионов обозначены заштрихованными прямоугольниками, высота которых отражает полуширины соответствующих спектральных полос в спектрах $4f^{n}-4f^{n-1}5d$ -переходов (для Pm³⁺ приведены расчетные данные).

среды [49, 52]. Напротив, в кристаллах LiLuF₄ ввиду смещения энергетических состояний ионов Ce³⁺ относительно энергетических зон матрицы и расширения запрещенной зоны вероятность такой фотоионизации значительно снижается. Именно этим обусловлены преимущества активной среды на основе кристаллов Ce:LiLuF₄ по сравнению с Ce:YLF. Еще большего уменьшения фотоиндуцированных потерь и связанного с этим улучшения характеристик лазерной генерации удается достигнуть путем соактивации кристаллов Ce:LiLuF₄ ионами Yb³⁺ [52–54]. Рекордные характеристики 5*d*-4*f*-лазерной генерации на ионах Се³⁺ получены для кристаллов Ce, Yb:LiLuF₄ – дифференциальный КПД 62% [55], а на кристаллах Ce,Yb:LiLu_{0.7}Y_{0.3}F₄ реализован наиболее широкий диапазон перестройки длины волны – от 302 до 335 нм [50]. Эти же кристаллы с успехом используются для генерации импульсного УФ-излучения с субнаносекундной длительностью импульсов [56-58] и для усиления УФ-излучения [58-60].

Ион Pr³⁺. На ионах Pr³⁺ в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита (YLF, LiLuF₄, LiY_{1-x}Lu_xF₄, LiGdF₄ и LiYbF₄) удалось реализовать лазерную генерацию на восьми межмультиплетных каналах: в видимой области спектра на переходах ${}^{3}P_{0} - {}^{3}H_{4}$ ($\lambda = 480$ нм) [61, 62], ${}^{3}P_{1} - {}^{3}H_{5}$ ($\lambda =$

= 520 нм) [63–71], ${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{5}$ (λ = 540 нм) [63, 67, 68, 72, 73], ${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{6}$ (λ = 605 нм) [61, 64, 65, 67–69, 72, 73], ${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{2}$ (λ = 640 нм) [63–65, 67–69, 72–76] и ближнем ИК-диапазоне ${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{3}$ (λ ≈ 700 нм) [63, 68, 69, 72, 73], ${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{4}$ (λ = 720 нм) [63–65, 68, 69, 72, 73], ${}^{3}P_{0}-{}^{1}G_{4}$ (λ = 907 нм) [63, 77] и ${}^{1}G_{4}-{}^{3}H_{5}$ (λ = = 1.35 мкм) [77] (рис. 4). В кристаллах Pr:YLF осуществлена также лазерная генерация и по каскадной схеме ${}^{3}P_{0}-{}^{1}G_{4}-{}^{3}H_{5}$ [78].

Часть из этих переходов реализована при ламповой накачке при комнатной и пониженных (~100-200 K) температурах [72-74, 77, 78], а также при накачке излучением газовых и жидкостных лазеров [61, 63]. При этом наиболее впечатляющие результаты получены при накачке излучением второй гармоники полупроводниковых лазеров с оптической накачкой (2ω-OPSL) и излучением GaN- и InGaN-лазерных диодов [62, 64-71, 75, 76]. Особый интерес представляют также схемы накачки высоковозбужденных состояний ионов Pr³⁺ с использованием явления сенсибилизированной фотонной лавины, для реализации которой кристаллы YLF:Pr дополнительно активировались ионами Yb³⁺ [79, 80] (рис. 5). С использованием вышеперечисленных активных сред получено излучение в УФ-области спектра



Рис. 3. Схема энергетических уровней $4f^{n}$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций ионов Ce³⁺ относительно энергетических зон кристаллов LiYF₄ и LiLuF₄ (a) [49] и изменение энергий 4f-5d-переходов ионов Ce³⁺ в кристаллах LiY_{1-x}Lu_xF₄ в зависимости от концентрации катионов матрицы Lu³⁺ (б) [43]; вертикальными стрелками показаны электронные переходы, происходящие в результате поглощения излучения накачки (стрелки направлены вверх), и лазерные 5d-4f-переходы (стрелки направлены вниз).

путем внутрирезонаторного нелинейного преобразования частоты, реализованы режимы пассивной модуляции добротности, синхронизации мод и лазерной генерации импульсов с высокой частотой повторения. В частности, в [64] показано, что эффективность преобразования излучения накачки в УФ-излучение с длиной волны 320 нм может достигать 22% для Pr:YLF и 16% для Pr:LLF при максимальной мощности более 360 мВт.

Наиболее важные с практической точки зрения результаты сведены в табл. 2. Экспериментальные исследования, направленные на реализацию УФ-лазерной генерации на $4f5d-4f^2$ -переходах ионов Pr^{3+} в кристаллах LiRF₄, не увенчались успехом изза интенсивного поглощения из возбужденных состояний $4f^2$ -конфигурации [81–83].

Ион Nd³⁺. Исторически ионы Nd³⁺ являются наиболее широко используемыми активаторами кристаллических матриц, на межмультиплетных переходах которых реализуется ИК-лазерная генерация. Это обусловлено разветвленной схемой уровней 4 f^3 -конфигурации ионов Nd³⁺ и вместе с тем единственным метастабильным состоянием ${}^4F_{3/2}$, что позволяет осуществлять эффективную накачку широкополосным излучением импульсных и непрерывных ламп. С развитием полупроводниковых лазеров были также созданы лазеры на кристаллах Nd³⁺:LiRF₄ (R = Y, Gd–Lu) с резонансной переходам ${}^{4}I_{9/2}$ – ${}^{4}F_{5/2}$ диодной накачкой.

Основные данные экспериментов, связанных с реализацией лазерной генерации на этих кристаллах в различных режимах, содержатся в мно-гочисленных справочниках и монографиях [32, 84–90]. Отметим лишь, что ИК-лазерная генерация в зависимости от ориентации кристаллической активной среды в резонаторе лазера реализуется на переходах ${}^{4}F_{3/2}-{}^{4}I_{9/2}$ ($\lambda = 903/908$ нм), ${}^{4}F_{3/2}-{}^{4}I_{11/2}$ ($\lambda = 1047/1053$ нм) и ${}^{4}F_{3/2}-{}^{4}I_{13/2}$ ($\lambda = 1321/1314$ нм) соответственно для π/σ -поляризации (см. рис. 6). Лазерная генерация ИК-излучения характеризуется высокой эффективностью (дифференциальный КПД превышает 51% при накачке кристаллов Nd:YLF лазерными диодами [91]) и стабильностью выходных характеристик.

Кристалл Nd:YLF является вторым после Nd:LaF₃ [92] кристаллом, на котором реализована лазерная генерация на $4f^{2}5d-4f^{3}$ -переходах ионов Nd³⁺ в УФ-диапазоне при использовании в каче-



640 HM Энергия, 10³ см⁻¹ 605 нм 540 HM 520 HM 480 HM 10- ${}^{1}G_{4}$ ${}^{3}F_{4}$ 345 HM $^{3}F_{2}$ ${}^{3}F_{2}$ ${}^{3}H_{6}$ ${}^{3}H_{5}$ ${}^{3}H_{4}$ 0

Рис. 4. Схема межмультиплетных переходов ионов Pr^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, на которых реализована лазерная генерация [61–78].

стве накачки излучения F_2 -лазера ($\lambda = 157$ нм) [93]. УФ-лазерное излучение было получено на длине волны 260 нм в поперечной схеме накачки, была достигнута максимальная энергия излучения ~1 мкДж, а порог возбуждения генерации составил 6 мДж. В этих экспериментах концентрация ионов Nd³⁺ в кристаллах YLF не превышала 0.5 ат. %.

20

В УФ- и видимом диапазонах длин волн получение лазерной генерации затруднено разветвленным спектром поглощения из возбужденного ${}^{4}F_{3/2}$ -состояния ионов Nd ${}^{3+}$ [94], однако при криогенных температурах ее удается возбудить в непрерывном режиме на переходах ${}^{4}P_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$ ($\lambda = 413$ нм) при T < 90 К и ${}^{4}P_{3/2} - {}^{4}F_{5/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$ ($\lambda = 730$ нм) при T << 30 К [95]. Для этого использовался эффект фотонной лавины, а накачка осуществлялась лазерным излучением с длиной волны 603.6 нм. При T = 30 K была достигнута выходная мощность излучения на длине волны 413 нм <10 мкВт при дифференциальном КПД ~ 4.3%. Дифференциальный КПД лазерной генерации на длине волны 730 нм достигал 11%, а при той же температуре (T = 30 K) выходная мощность превысила 30 мВт. Для других кристаллов семейства Nd^{3+} :LiRF₄ и, в частности, для кристаллов Nd:LLF спектроскопическая информация о штарковской структуре уровней Nd^{3+} и о вероятностях переходов между различными состояниями, полезная для создания новых лазеров, содержится, например, в [96]. О получении непрерывной лазерной генерации в смешанных кристаллах Nd:LiY_{1-x}Lu_xF₄ сообщалось в [97].

Ион Pm^{3+} . Поскольку элемент Pm не имеет стабильных изотопов (наиболее стабильные из них ¹⁴⁵Pm и ¹⁴⁷Pm с периодами полураспада соответственно 17.7 и 2.6 года) и обладает заметной радиоактивностью, его спектроскопические и лазерные свойства изучались менее интенсивно по сравнению с другими ионами лантаноидов. Некоторые данные о спектрально-кинетических и лазерных характеристиках иона Pm^{3+} в активированных им стеклах и ряде кристаллов, в т.ч. в кристаллах YLF, приведены в работах [98–101], в которых теоретически и экспериментально установлено сходство свойств ионов Pm^{3+} и Nd^{3+} .

Реализованные и перспективные каналы лазерной генерации (по данным [102]) на ионах



Рис. 5. Схема реализации лазерной генерации с использованием явления сенсибилизированной фотонной лавины, организованной путем соактивации кристаллов Pr^{3+} :LiYF₄ ионами Yb³⁺, в области полос поглощения которых осуществлялась накачка излучением лазерных диодов; цветными стрелками обозначены переходы, используемые для получения лазерной генерации, черными стрелками иллюстрируются процессы накачки [79, 80], пунктирными стрелками обозначены кросс-релаксационные процессы.

Рт³⁺ в твердотельных матрицах приведены на рис. 7. В работе [102] отмечалась деградация оптического качества лазерного материала со временем, обусловленная процессами радиоактивного распада активаторных ионов. В то же время, исследования по облучению кристаллов LiYF4 и LiTmF₄ нейтронами и β-излучением показали отсутствие деградации их оптических свойств, однако в Pm³⁺-активированных образцах обнаружилось присутствие таких ионов, как Nd^{3+} и Sm^{3+} [101]. Эти ионы являются продуктами распада ионов Pm³⁺, они со временем накапливаются и являются примесями, уменьшающими квантовый выход люминесценции с верхнего лазерного уровня ${}^{5}F_{1}$ ионов Pm³⁺, тем самым затрудняя получение эффективной и долговременно стабильной лазерной генерации. Сама же лазерная генерация на кристаллах Pm³⁺:LiRF₄ до сих пор не реализована.

Ион Sm^{3+} . Структура энергетических уровней ионов Sm^{3+} такова, что энергетические зазоры между ними способствуют безызлучательной релаксации возбуждения, а их расположение — эффективным кросс-релаксационным процессам

(рис. 8). Все это в совокупности приводит к сложности реализации лазерной генерации и к тому, что единственным состоянием, на котором реально удается создать инверсную населенность, является мультиплет ${}^{4}G_{5/2}$. Впервые вынужденное излучение на ионах Sm³⁺ было получено на кристалле TbF₃, охлажденном до T = 116 К при накачке излучения импульсной Хе-лампы [103]. Длина волны лазерной генерации составила 593 нм (переход ${}^{4}G_{5/2}-{}^{6}H_{7/2}$). Улучшение эффективности накачки достигалось использованием самоактивированной матрицы TbF₃, обеспечивающей поглощение широкополосного излучения Хе-лампы ионами Tb³⁺ и выход энергии возбуждения на верхний лазерный уровень ${}^{4}G_{5/2}$ ионов Sm³⁺.

На основе аналогичных соображений сенсибилизации непрерывная лазерная генерация была реализована также на кристалле Sm³⁺:LiTbF₄ на двух переходах: ${}^{4}G_{5/2}-{}^{6}H_{7/2}$ ($\lambda = 605$ нм) и ${}^{4}G_{5/2}-{}^{6}H_{9/2}$ ($\lambda = 651$ нм) [104]. При накачке излучением Ar-лазера с $\lambda = 488$ нм в области переходов ${}^{7}F_{6}-{}^{5}D_{4}$ ионов Tb³⁺ дифференциальные КПД генерации составили соответственно 20 и 13%. Максимальная мощность генерации на $\lambda = 651$ нм достигала

Таблица 2. Х: та; приведени	арактеристикі ы результаты г	и лазерного излу тионерских рабо	чения, реализованного на 4f−4f-п от и работ, в которых достигнуты і	ереходах ионов F наиболее значимі	э _г ³⁺ в кристал ые результатı	лах двойных ы при различ	фторидов со структурой шеели- ных режимах накачки
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляри- зация из- лучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
			СW Аг-лазер, Х = 457.9 нм	14.5	163 MBT	144 mBr	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [64]
			* DDC1 *	72	52 MBT	2.9 BT	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 5$ мм [69]
			См 2ш-ОГЭГ λ = 479 нм	45	$\sim 0.5 \ \mathrm{Br}$	4.3 BT	Непрерывный, $T = 300 \text{ K} +$ + УФ-генерация, $\lambda = 261 \text{ HM},$ 1 Вт [67]
	${}^{3}P_{1}-{}^{3}H_{5}$	$522.6/\pi$	$CW GaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	34	210 мВт	75 MBT	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.65% [66]
			CW InGaN**,	62	148 MBT	773 MBT	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 2.9$ мм [68]
			$\lambda = 444 \text{ HM}$	49	381 MBT	1.7 Br	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 4.8$ мм [70]
$LiYF_4$			CW LD $\lambda = 830$ нм, сенсибилизирован- ная Yb—Pr фотонная лавина	7.5	I	143 mBT	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [79, 80]
		479/π	Лазер на красителе, Х = 444 нм	I	8 Дж/см ²	I	M мпульсный, $T \approx 300$ K, C = 0.2 ат. % [62]
	${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{4}$	491/ 0	CW 2ω-OPSL*	7	285 мВт	70 MBT	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.5%, <i>l</i> = 3 мм [63]
		$500/\pi$	λ = 479 нм	9	200 мВт	70 MBT	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 3$ мм [63]
		537.8/ 0	Хе-лампа	I	25 Дж	Ι	Импульсный, $T \approx 110$ K, C = 1 ат. % [72]
			СW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	-	-	19 мВт	Непрерывный, $T = 300 \text{ K}$ [64]
	${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{5}$	545.9/π	CW InGaN**, λ = 444 нм	52	728 мВт	384 MBT	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 2.9$ мм [68]
			$CW 2\omega - OPSL^*$ $\lambda = 479 \text{ HM}$	60	120 мВт	$2.0 \ BT$	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 5$ мм [69]

Примечания	Непрерывный, <i>Т</i> =300 К, <i>C</i> =0.5%, <i>l</i> = 5 мм [69]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 4.8$ мм [70]	M ипульсный, $T \approx 200 \text{ K}$, C = 1 ar. % [72]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [64]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [65]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.5%, <i>l</i> = 5 мм [69]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.65% [66]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 2.9$ мм [68]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.5%, <i>l</i> = 4.8 мм [70]	Импульсный ($f = 10$ Гц), $T \approx 300$ К, $C = 0.5-0.6$ ат. % [74]	Непрерывный, T = 300 К [64]	Непрерывный, <i>T</i> = 300–380 К, <i>C</i> = 0.5 ат. % [75]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.5%, <i>l</i> = 5 мм [69]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.65% [66]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 4.8$ мм [70]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [79, 80]
Выходная энергия (мощность) генерации	1.5 Br	0.6 BT	I	7 MBT	350 MBT	1.8 Br	40 MBT	418 MBT	1.1 Br	2.3 BT	266 MBT	112 MBT	2.8 BT	170 мВт	2.3 BT	276 мВт
Пороговая энергия (мощность) накачки	114 MBT	1145 MBT	5.5 Дж	110 MBT	105 MBT	26 MBT	105 мВт	125 мВт	784 MBT	25 Дж	8 MBT	20 MBT	17 MBT	50 мВт	51 MBT	I
Дифферен- циальный КПД генерации, %	44	33	I	1.2	32	48	14	32	40	~0.2	25.9	39 (33.5 опт. КПД)	68	41	57	15
Источник накачки	$CW 2\omega$ -OPSL* $\lambda = 479 \text{ HM}$	$CW InGaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	Хе-лампа	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм		$\lambda = 479 \text{ HM}$	$CW GaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	CW InGaN**,	$\lambda=444~\mathrm{HM}$	Хе-лампа	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	$CW GaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	CW 2ω OPSL* λ = 479 нм	$CW GaN^{**},$ $\lambda = 444 HM$	$CW InGaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	CW LD $\lambda = 830$ нм, сенсибилизирован- ная Yb—Pr фотонная лавина
Длина волны, нм/поляри- зация из- лучения	-/ 103	004/10				مر 2 /م	0/7.000						630 5/15			
Лазерный переход					$3p_{0}-3H_{c}$	0							${}^{3}p_{-}{}^{-3}F_{-}$	1 0 1 2		
Кристалл									LiYF ₄							

478

Таблица 2. Продолжение

СЕМАШКО и др.

Примечания	Импульсный, <i>T</i> ≈ 180 К, <i>C</i> = 1 ат. % [72]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [64]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 4.8$ мм [70]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 5$ мм [69]	M мпульсный, $T \approx 250 \text{ K}$, C = 1 ar. % [72]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [64]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.5%, <i>l</i> = 5 мм [69]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.65% [66]	Непрерывный, $T = 300$ K, C = 0.5%, $l = 4.8$ мм [70]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [79, 80]	Импульсный, <i>T</i> ≈ 300 К, <i>C</i> = 0.6 ат. % [77]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [64]	Mмпульсная каскадная гене- рация, $T \approx 110$ K [78]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [65]	Импульсный, $T \approx 110 \text{ K}$ [73]	Импульсный, $T \approx 110 \text{ K}$ [73]
Выходная энергия (мощность) генерации	I	71 мВт	1.3 Br	1.5 Br	I	40 mBr	$1.0 \ BT$	130 MBT	$1.0 \ Br$	Ι	I	23 MBT	I	480 MBT	I	I
Пороговая энергия (мощность) накачки	15 Дж	105 MBT	78 MBT	65 MBT	50 Дж	98 MBT	16 мВт	150 мВт	100 мВт	I	70 Дж	280 MBT	15 Дж	201 мВт	20 Дж	12 и 4 Дж
Дифферен- циальный КПД генерации, %	I	10.3	36	50	I	7.2	53	30	42	I	I	7.3	I	53	I	I
Источник накачки	Хе-лампа	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	$CW InGaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	$CW 2\omega$ -OPSL* $\lambda = 479 \text{ HM}$	Хе-лампа	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	$CW 2\omega$ -OPSL* $\lambda = 479 \text{ HM}$	$CW GaN^{**},$ $\lambda = 444 HM$	$CW InGaN^{**},$ $\lambda = 444 \text{ HM}$	CW LD, $\lambda = 830$ нм, сенсибилизирован- ная Yb—Pr фотонная лавина	Хе-лампа	СW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	Хе-лампа	$CW 2\omega$ -OPSL*, $\lambda = 479 \text{ HM}$	Хе-лампа	Хе-лампа
Длина волны, нм/поляри- зация из- лучения	695.4/σ	$697/\pi$	408 / س	11/060	719.0/σ			720 <i>/</i> π			6.906	$907.4/\pi$	906.6, 1346.5	523/π	538/?	604.2 или 607.1
Лазерный переход			${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{3}$					${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{4}$			${}^{3}P_{0}-{}^{1}G_{4}$		${}^{3}P_{0}-{}^{1}G_{4}-{}^{3}H_{5}$	${}^{3}P_{1}-{}^{3}H_{5}$	${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{5}$	${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{6}$
Кристалл							LiYF,	t							LiLuF ₄	

479

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

Таблица 2. Продолжение

Примечания	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К [65]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.45% [66]	Импульсный, $T \approx 300 \text{ K}$ [73]	Непрерывный, $T = 300 \text{ K} + $ + УФ-лазерная генерация, $\lambda = 320 \text{ нм}$, 261 мВт [65]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.45% [66]	$[1, \dots, \dots, \dots, M] = T \approx 200 V [73]$	-1 MILIVIECHERN , $I \sim 300$ N [73]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 K [65]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 0.45% [66]	Импульсный, <i>T</i> ≈ 110 К, <i>C</i> = 0.6 ат. % [77]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 1%, <i>l</i> = 10 мм [71]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>C</i> = 1%, <i>l</i> = 10 мм [76]	Импульсный, $T \approx 110$ K, C = 0.6 ат. $% [77]$	Непрерывный, $T = 300$ K,	C = 0.20% [66]	Непрерывный, T = 300 K [64]	Непрерывный, $T = 300$ К,	C = 0.20% [66]	о лазера с оптической накачкой.
Выходная энергия (мощность генерации	330 MBT	30 MBT	l	550 MBT	160 MBT	I		490 MBT	150 MBT	I	380 MBT	340 MBT	Ι	75 MBT	58 MBT	I	160 MBT	100 MBT	оводникового
Пороговая энергия (мощность) накачки	77 мВт	125 MBT	9 Дж	66 мВт	100 MBT	15 Дж	28 Дж	99 MBT	110 MBT	25 Дж	Ι		11 Дж	210 MBT	110 MBT	I	100 mBT	60 MBT	оники полупре
Дифферен- циальный КПД генерации, %	35	12	I	52	38	Ι	I	56	24	I	19	6	Ι	34	20	Ι	53	33	ением второй гарм
Источник накачки	CW 2 ω -OPSL*, $\lambda = 479 \text{ HM}$	$CW GaN^{**}$, $\lambda = 444 HM$	Хе-лампа	СW 2ω-OPSL*, 入 = 479 нм	$CW GaN^{**}$, $\lambda = 444 HM$	Хе-лампа	Хе-лампа	$CW 2\omega$ -OPSL* $\lambda = 479 \text{ HM}$	$CW GaN^{**}$, $\lambda = 444 HM$	Хе-лампа	CW InGaN**,	$\lambda = 444 \text{ HM}$	Хе-лампа	CW GaN**,	$\lambda = 444 \text{ HM}$	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	CW GaN**,	$\lambda = 444 \text{ HM}$	semiconductor laser) – накачка излуч
Длина волны, нм/поляри- зация из- лучения		001/00	640.1/?	640/ 0		695.8/?	721.5/?		120/11	6.906	522.6/π	640/σ	1.3468/?	522/π	607/ σ	639/ 0	640/ 0	$720/\pi$	d optically-pumped
Лазерный переход	3 D 3 H	r ₀ - m ₆		${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{2}$		${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{3}$		${}^{3}P_{0} - {}^{3}F_{4}$		${}^{3}P_{0}-{}^{1}G_{4}$	${}^{3}P_{1}-{}^{3}H_{5}$	${}^{3}P_{0} - {}^{3}F_{2}$	$^{1}G_{0}^{-3}H_{5}$	${}^{3}P_{1}-{}^{3}H_{5}$	${}^{3}P_{0}-{}^{3}H_{6}$	3 2 3 2	${}^{-}F_{0} - {}^{-}F_{2}$	${}^{3}P_{0}-{}^{3}F_{4}$	requency-doubled
Кристалл					$LiLuF_4$							$L^{1}I = x^{L}Ux^{\Gamma}4$	$LiYbF_4$			$LiGdF_4$			* 200-OPSL (f

480

Таблица 2. Окончание

СЕМАШКО и др.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5

²⁰²²



Рис. 6. Упрощенная схема уровней ионов Nd^{3+} в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Gd–Lu); вертикальными направленными вниз стрелками обозначены известные лазерные переходы.

28 мВт. При резонансной накачке излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптическим возбуждением (CW 2 ω -OPSL, λ = 479.6 нм, максимальная мощность 4 Вт) в области перехода ${}^{6}H_{5/2}$ – ${}^{4}I_{9/2}$ ионов Sm $^{3+}$ в кристаллах LiLuF $_{4}$ удается возбудить непрерывную лазерную генерацию на переходах ${}^{4}G_{5/2}$ – ${}^{6}H_{7/2}$ ($\lambda = 606$ нм) и ${}^{4}G_{5/2}$ – ${}^{6}H_{9/2}$ ($\lambda =$ = 648 нм) [105]. Достигнута максимальная выходная мощность лазерной генерации на длине волны 606 нм в 86 мВт, а на длине волны 648 нм -93 мВт. Дифференциальный КПД по поглощенной мощности излучения накачки составил соответственно 13 и 15% при оптимальном коэффициенте отражения выходного зеркала резонатора $R_{opt} = 1.7\%$. Интересной особенностью лазерной генерации на обоих переходах является модуляция генерируемого излучения, представляющая собой близкую к регулярной последовательность пичков с периодом следования ~200 мкс, который, согласно данным [105], зависит от коэффициента отражения выходного зеркала резонатора. В настоящее время природа данного эффекта не ясна, а авторы связывают ее с насыщением поглощения из возбужденных состояний ионов Sm³⁺.

ной люминесценцией в красной области спектра, обусловленной межмультиплетными 4f-4f-переходами с метастабильного состояния ${}^{5}D_{0}$ на состояния ${}^{7}F_{i}$ (рис. 9 [106]). Однако величины сечения поглощения переходов на высоковозбужденные мультиплеты ионов Eu³⁺ в области энергий больше 15000 см⁻¹ в кристаллах оказываются достаточно малыми, что затрудняет реализацию лазерной генерации с ламповой накачкой. Кроме того, эффективное возбуждение состояния ${}^{5}D_{0}$ проблематично ввиду отсутствия подходящих распространенных и дешевых лазерных источников накачки. По этим причинам лазерная генерация на переходах ионов Eu³⁺ осуществлена до сих пор лишь в некоторых кристаллах. Так, с накачкой излучением импульсных ламп стимулированное излучение получено на переходе ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ в кристаллах Y_2O_3 ($\lambda = 611.3$ нм) [107] и YVO_4 ($\lambda =$ = 619.3 нм) [108] при криогенных температурах (T = 220 и 90 K соответственно), а с использованием лазерного возбуждения непрерывная лазер-

Ион Eu³⁺. Ион Eu³⁺ в кристаллах и кристалли-

ческих наночастицах проявляет себя интенсив-



Рис. 7. Реализованные (сплошные стрелки) и перспективные (пунктирные стрелки) каналы лазерной генерации на ионах Pm³⁺ в твердотельных матрицах (по данным [102]); оранжевой вертикальной стрелкой показана накачка Pb–In-фосфатного стекла, активированного ионами Pm³⁺, излучением лазера на красителе на длине волны 570 нм, верти-кальными направленными вверх стрелками показаны возможные каналы оптической накачки.

ная генерация получена на переходе ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ ионов Eu³⁺ в кристаллах KGd(WO₄)₂ (λ = 702.3 нм) и KY(WO₄)₂ (λ = 702.1 нм) [109, 110]. В последнем случае накачка осуществлялась излучением второй гармоники лазера Nd:KGW на длине волны 533.6 нм в полосу поглощения ${}^{7}F_{0}-{}^{5}D_{1}$ ионов Eu³⁺.

Среди фторидов лазерная генерация реализована на переходе ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ ($\lambda = 702.3$ нм) ионов Eu³⁺ лишь в кристаллах YLF [106, 111]. Эксперименты осуществлялись на кристалле Eu³⁺:YLF, вырашенном с перпенликулярным направлением оптической оси относительно кристаллической були и с содержанием активатора 7.6%. В качестве накачки использовалось непрерывное излучение второй гармоники лазера на титане в сапфире $(\lambda_{\text{нак}} = 393.5 \text{ нм})$. Порог возбуждения стимулированного излучения составил 115 мВт, а дифференциальный КПД лазерной генерации достигал 5% по поглощенной мощности накачки. Столь незначительный КПД авторы [106] связывают с возможными потерями, обусловленными поглощением из возбужденного состояния ${}^{5}D_{0}-{}^{5}H_{5,6}$ ионов Eu³⁺, и отсутствием при проведении экспериментов антиотражающих покрытий на внутрирезонаторных элементах. В работе [106] также содержится важная спектроскопическая информация о сечениях переходов, которая полезна для теоретических оценок возможности осуществления лазерной генерации на других переходах ионов Eu³⁺ в кристаллах семейства LiRF₄.

Ион Gd³⁺. В литературных источниках имеется лишь единственное упоминание об использовании межмультиплетных переходов ионов Gd³⁺ в качестве лазерных (в кристаллах Gd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ [112]). Спектроскопические свойства Gd³⁺ в кристаллах LiRF₄ достаточно подробно обсуждались в [113–115]. Отсутствие реального интереса к данному иону со стороны исследователей, работающих в области квантовой электроники, обусловлено локализацией его энергетических состояний в области энергий, соответствующих квантам ультрафиолетового диапазона и отсутствием подходящих для их возбуждения источников накачки (рис. 2).

Самоактивированный кристалл $LiGdF_4$ представляет некоторый интерес с точки зрения разработки люминофоров, возбуждаемых вакуумным ультрафиолетовым излучением, с квантовой эффективностью, превышающей единицу (см.,

Pm³⁺

Tb³⁺



Рис. 8. Схема реализации лазерной генерации на переходах ионов $\text{Sm}^{3+4}G_{5/2}-{}^{6}H_{7/2}$ и ${}^{4}G_{5/2}-{}^{6}H_{9/2}$ с использованием в качестве сенсибилизаторов ионов Tb^{3+} в кристаллах LiTbF₄ и при накачке кристалла Sm^{3+} :LiLuF₄ излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2 ω -OPSL).

например, [116, 117]). Однако из-за низких сечений 4f-4f-переходов ионов Gd^{3+} энергетическая эффективность такого люминофора остается незначительной [117].

Ион Тb³⁺. История использования кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита, активированных ионами Tb³⁺, в качестве лазерного материала начинается с работы Jenssen с соавторами [118]. В ней сообщается о получении лазерной генерации в зеленой области спектра на переходе ${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{5}$ (λ = 544.5 нм) в кристалле LiY_{0.5}Tb_{0.25}Gd_{0.25}F₄. Генерация была получена при накачке излучением импульсной Хе-лампы при комнатной температуре. Пороговая энергия накачки составила 50 Дж на 1 дюйм длины кристалла диаметром 4 и длиной 40 мм. Достигнута энергия импульса лазерной генерации 50 мДж. Особенностью иона Tb³⁺ в кристаллах фторидов являются малые значения сечения поглощения 4*f*-4*f*-переходов (~2 × 10^{-21} см²), что затрудняет их заселение при использовании оптической накачки. С другой стороны, большое люминесцентное время жизни мультиплета ${}^{5}D_{4}$ в кристаллах YLF и LLF, составляющее 4.8 мс вплоть до концентрации ионов Tb³⁺ 30 ат. % и спадающее до



Рис. 9. Схема энергетических уровней ионов Eu³⁺ в кристаллах YLF [106]; стрелками показаны межмультиплетные переходы, соответствующие либо наиболее интенсивным линиям в спектрах поглощения и люминесценции, либо интересным с точки зрения осуществления селективной лазерной накачки.



Рис. 10. Схема получения лазерной генерации на переходах ${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{5}, {}^{5}F_{4}$ (сплошные стрелки, направленные вниз) ионов Tb³⁺ в кристаллах LiYF₄ и LiLuF₄ при накачке излучением импульсной ксеноновой лампы [118], излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2 ω -OPSL) [119] и второй гармоникой лазера на Ti³⁺:Al₂O₃ [121]; пунктирными стрелками обозначены нереализованные каналы лазерной генерации.

~2 мс в кристаллах LiTbF₄ [119], позволяет эффективно накапливать энергию накачки на этом состоянии. Поэтому в [118] использовались кристаллы с высоким (25 ат. %) содержанием ионов Tb³⁺. Кроме того, кристаллы были сенсибилизированы ионами Gd³⁺ с целью увеличения эффективности ламповой накачки. На рис. 10 приведена схема энергетических уровней ионов Tb³⁺ в кристаллах LiLnF₄ (Ln = Y, Lu), на которой изображены различные способы возбуждения лазерной генерации на переходах ${}^{5}D_{4}$ - ${}^{5}F_{5}$, ${}^{5}F_{4}$, а в табл. 3 приведены ее основные характеристики.

Важным является то обстоятельство, что, вопреки ожиданиям сильного поглощения из возбужденных 5D_j -мультиплетов ионов Tb³⁺ на состояния близко расположенной смешанной $4f^{7}5d$ конфигурации, на лазерных переходах ${}^5D_4 - {}^5F_5$, 5F_4 оно незначительно, поскольку переходы ${}^5D_j(4f^8) - {}^9D(4f^{7}5d)$ запрещены. Напротив, в области переходов ${}^5D_4 - {}^5F_{J>4}$ сечение поглощения из возбужденных состояний превышает сечения стимулированного излучения и лазерная генерации на этих переходах в кристаллах YLF и LLF невозможна [120]. Результаты зондирования возбужденных кристаллов LiRF₄ (R = Y, Lu) также свидетельствуют о том, что максимальное оптическое усиление на переходах ${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{5}$, ${}^{5}F_{4}$ наблюдается для σ -поляризованного излучения [120].

С появлением мощных полупроводниковых источников излучения лазерную генерацию на переходах ионов Tb³⁺ в кристаллах получают путем резонансного ${}^{7}F_{6}-{}^{5}D_{4}$ -возбуждения на длинах волн ~486-488 нм. В частности, в кристалле LiY_{0.84}Tb_{0.16}F₄ при использовании излучения второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2ω-OPSL) удается реализовать лазерную генерацию на переходе ${}^{5}D_{4} - {}^{5}F_{5}$ одновременно на двух длинах волн: $\lambda = 542$ и 544 нм. Порог ее возбуждения составил ~8 мВт, мощность излучения на $\lambda = 544$ нм достигала 158 мВт, а дифференциальный КПД по поглощенной мощности – ~55% [120]. О несколько лучших энергетических характеристиках сообщается в работе [122], авторами которой на кристалле $LiY_{0.85}Tb_{0.15}F_4$ с ориентацией оптической оси c, направленной вдоль лазерного резонатора (c-cut), на этом же переходе достигнуты дифференциаль-

$i RF_4$	
сталлах I	
+ в крис	
3 Tb ³⁻	
х ионов	
рехода	
lf—4f-πe	
ro Ha 4	
ванно	
еализо	
ния, р	
излуче	
рного	
я лазе	
тучени	
оп ви	
I ycлoв	
тики и	
стерис	
e xapar	
НОВНЫ	<u> </u>
3. Oci	Jd-Lu
Габлица	$(\mathbf{R} = \mathbf{Y}, \mathbf{C})$

$(\mathbf{K} = \mathbf{I}, \mathbf{U}\mathbf{a})$	-LU)						
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляриза- ция излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
LiYF ₄ $C_{Tb} = 25\%$ $C_{Gd} = 25\%$	$^5D_4-^5F_5$	544.5	Хе-лампа	I	50 Дж/дюйм	50 мДж	Импульсный, <i>T</i> = 300 K, 4 × 40 мм ² , LiY _{0.5} Tb _{0.25} Gd _{0.25} F ₄ [118]
	$^5D_{4-}{}^5F_5$	542 и 544/б 544/б	CW 2ω-OPSL* λ = 486.2 нм CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	55 $(T_{oc}^{**} = 1.0\%)$ 63 $(T_{oc}^{*} = 25\%)$	$ \begin{array}{c} 8 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.0\%) \\ 155 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.9\%) \end{array} $	$\begin{array}{c} 158 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.0\%) \\ 1117 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.9\%) \end{array}$	CW, T = 300 K, <i>a-cut</i> **** 4.7 mm, 16%Tb:LiYF ₄ [120] CW, T = 300 K, <i>c-cut</i> 30 mm, 15%Tb:LiYF ₄ [122]
LiYF ₄	$^5D_4-^5F_4$	587/σ 582/σ	СW 2ω-OPSL λ = 486.2 нм CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	$22 (T_{oc} = 3\%)$ $21 (T_{oc} = 2.1\%)$	32 MBT $(T_{oc} = 3\%)$ $\sim 820 \text{ MBT}$ $(T_{oc} = 2.1\%)$	71 mBr ($T_{oc} = 3\%$) 106 mBr ($T_{oc} = 2.1\%$)	CW, T = 300 K a-cut 4.7 MM, 16%Tb:LiYF ₄ [120] CW, T = 300 K, c-cut 30 MM, 15%Tb:LiYF ₄ [122]
	$5D_4 - 5F_5$ $5D_4 - 5F_5$	542 и 544/о 587/о	CW 2ω-OPSL λ = 486.2 HM CW 2ω-OPSL λ = 486.2 HM	$58 (T_{oc} = 1.6\%) $ $14 (T_{oc} = 3\%) $	$\begin{array}{c} 35 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.6\%) \\ 107 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 3\%) \end{array}$	$\begin{array}{c} 613 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 1.6\%) \\ 82 \text{ MBT} \\ (T_{\text{oc}} = 3\%) \end{array}$	CW, <i>T</i> = 300 K, <i>a-cut</i> 11.4 MM, 14%Tb:LiLuF ₄ [119, 120]
LILUI	${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{5}$ ${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{4}$	542/G 587/G	CW 2ω-Ti ³⁺ .Al ₂ O ₃ лазер λ = 359 нм	$ \begin{array}{c} 40 \\ (T_{oc} = 1.7\%) \\ 20 \\ (T_{oc} = 1\%) \end{array} $	~45 MBT ($T_{oc} = 1.7\%$) ~80 MBT ($T_{oc} = 1\%$)	$\sim 80 \text{ MBT}$ $(T_{oc} = 1.7\%)$ $\sim 35 \text{ MBT}$ $(T_{oc} = 1\%)$	CW, <i>T</i> = 300 K, <i>a-cut</i> 11.4 MM, 14%Tb:LiLuF ₄ [121]
LiTbF4	${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{5}$	544.1/0	CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	36(СW) 45 (квази-СW, <i>Q</i> **** = 10) (<i>T</i> _{oc} = 1.2%)	455 мВт (CW) 350 мВт (квази-CW, Q**** = 10) (T _{oc} = 1.2%)	315 MBT (KBa3 $M-CW$, $Q^{****} = 2$) ($T_{oc} = 1.2\%$)	СW и квази-СW, <i>T</i> = 300 K, <i>a-cut</i> , 6 мм LiTbF ₄ [122]
* J.m. OPSI	frequency_	loubled ontically-num	ined semiconductor lase	менненкаси сапсасн — (*	таничина расската	ОТОВОЛИНИОВОСП	пазена с оптинеской накангой

485

* 20-OPSL (frequency-doubled optically-pumped semiconductor laser) — накачка излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой.
** T₀₀ — коэффициент пропускания выходного зеркала резонатора.
*** Q — скважность импульсов накачки.
*** a-cut или c-cut — означает, как вырезан кристаллический образец и ориентированы его кристаллографические оси относительно оси лазерного резонатора: для *a-cut* кристалла можно получить лазерную генерацию в обеих (π или σ) поляризациях, а для *с-сиt* только в σ-поляризации.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58

Nº 5

ный/энергетический КПД по поглощенной мощности накачки 63 и 55% соответственно. При этом выходная мощность излучения на длине волны 544 нм составила 1.17 Вт. Авторы [120, 122] также приводят результаты исследования лазерной генерации в желтой области спектра на переходе ${}^{5}D_{4}-{}^{5}F_{4}$ (см. табл. 3). При этом из-за больших значений внутрирезонаторных потерь энергетические характеристики вынужденного излучения на этом переходе примерно вдвое хуже, чем аналогичные характеристики генерации в зеленой области спектра. Причем, согласно [123], длина волны лазерного излучения может перестраиваться в пределах контуров спектральных линий.

Переход от кристаллов Tb:YLF к кристаллам Tb:LLF практически не изменяет энергетические характеристики лазерной генерации на ионах Tb³⁺ [119–123].

Многообещающим лазерным материалом представляются также самоактивированные кристаллы LiTbF₄, поскольку высокая концентрация ионов Тb³⁺ при сохранении приемлемого квантового выхода люминесценции позволяет в перспективе разработать на их основе мощные дисковые лазеры видимого диапазона. Впервые о непрерывной и квази-непрерывной лазерной генерации на этом кристалле сообщается в [122]. Установлено, что порог возникновения вынужденного излучения составил ~455 мВт для непрерывной накачки и снижался до ~350 мВт при скважности импульсов накачки, равной 10. При этом также рос дифференциальный КПД лазерной генерации – от 36 до 45%. Подобное поведение свидетельствует о существенном влиянии тепловых эффектов, индуцируемых в кристалле LiTbF₄ излучением накачки, вследствие снижения теплопроводности матрицы по сравнению с образцами, содержащими меньшее число ионов-активаторов.

Привлекательным способом накачки кристаллов, активированных ионами Tb³⁺, является использование УФ-излучения гармоник серийных твердотельных лазеров (например, третьей гармоники лазера на Nd:YAG ($\lambda = 355$ нм) и им подобных). Кроме того, коэффициенты поглощения в УФ области спектра в несколько раз превышают аналогичные коэффициенты на длинах волн 486-488 нм, что позволяет уменьшить толщину лазерных элементов и снизить влияние возникающих при накачке тепловых эффектов. В работе [121] осуществлены эксперименты по получению лазерной генерации на переходах ${}^{5}D_{4} - {}^{5}F_{5}, {}^{5}F_{4}$ ионов Тb³⁺ в кристаллах LLF при накачке непрерывным излучением с длиной волны 359 нм. Результаты исследований показывают, что переход к УФ-накачке не приводит к существенному ухудшению лазерных характеристик (см. табл. 3) и тем самым

подтверждают работоспособность предлагаемого подхода.

Ион Dy³⁺. Исчерпывающие данные о спектроскопических свойствах кристаллов Dy³⁺:YLF и Dy³⁺:LLF опубликованы авторами [124–128]. Результаты их исследований свидетельствуют о перспективности использования 4f-4f-переходов ионов Dy³⁺ для создания лазеров ИК- и видимого диапазонов [129]. Однако точно так же как и для ионов Sm³⁺ и Eu³⁺, имеются сложности с эффективной накачкой состояний ионов Dy³⁺, по крайней мере до энергий ~26000 см⁻¹, из-за низких вероятностей переходов ${}^{6}H_{15/2} - {}^{6}H_{j}$, ${}^{6}F_{j} - {}^{4}F_{9/2}$... [124— 129]. Эта же причина обуславливает невозможность реализации непрерывной лазерной генерации с конечными состояниями ${}^{6}H_{i}$, ${}^{6}F_{i}$ ввиду их длинных (миллисекундных) времен жизни. Увеличение же концентрации ионов Dy³⁺ приводит к интенсивным кросс-релаксационным процессам, поэтому для практических применений она не должна превышать ~ 10^{21} см⁻³ (<10 ат. %) [130].

ИК-лазерная генерация на ионах Dy^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита в настоящее время осуществлена на межмультиплетных переходах ${}^{6}H_{11/2} - {}^{6}H_{13/2}$ ($\lambda = 4.34$ мкм) [131] и ${}^{6}H_{13/2} - {}^{6}H_{15/2}$ ($\lambda = 2.96$ мкм) [132]. С целью исключения высоких внутрирезонаторных потерь, обусловленных поглощением паров воды в воздухе, лазерные эксперименты осуществлялись в атмосфере CO₂ или N₂. Схема энергетических состояний ионов Dy³⁺ в кристаллах LiRF₄ с обозначенными лазерными переходами и переходами, инициируемыми излучением накачки, представлена на рис. 11, а основные характеристики лазерного излучения суммированы в табл. 4.

В видимом диапазоне стимулированное излучение теоретически может быть реализовано на переходах с состояния ${}^4F_{9/2}$ на нижележащие мультиплеты ${}^{6}H_{j}$, ${}^{6}F_{j}$, однако вплоть до настоящего времени лазерная генерация осуществлена лишь на переходах ${}^{4}F_{9/2} - {}^{6}H_{13/2}$ и ${}^{4}F_{9/2} - {}^{6}H_{11/2}$ [133, 134]. Причиной этого, как уже упоминалось выше, является накопление населенности на долгоживущих нижних лазерных уровнях в результате многочисленных кросс-релаксационных процессов, приводящее к невозможности создания инверсной населенности или возникновения т.н. нерегулярной самомодулированной лазерной генерации, наблюдаемой, например, в кристаллах Dy³⁺:YLF и Dy³⁺:LLF при непрерывной накачке излучением InGaN-лазерного диода с длиной волны 450 нм [130, 133, 134]. Значительно уменьшить время жизни нижних лазерных уровней удается путем соактивации кристаллов ионами Tb³⁺ и Eu³⁺. Так, в кристаллах LLF, содержащих 4 ат. %



Рис. 11. Схема энергетических уровней иона Dy^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 ; цветными стрелками показаны каналы накачки и лазерной генерации, пунктирными – процессы кросс-релаксации [130–134]; схемы уровней ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} приведены для иллюстрации процессов опустошения нижних лазерных уровней, позволяющих реализовать непрерывную лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра [130, 133].

ионов Dy³⁺, время жизни мультиплета ${}^{6}H_{13/2}$ сокращается в 5 раз (с ~300 до ~60 мкс) при соактивации ионами Tb³⁺ (C = 1 ат. %). При этом квантовый выход люминесценции с верхнего лазерного состояния ${}^{4}F_{9/2}$ падает не более чем на 1% [130]. В результате резко увеличивается дифференциальный КПД лазерной генерации (табл. 4), при этом удается реализовать непрерывный режим лазерной генерации и даже осуществить ее на других межштарковских ${}^{4}F_{9/2}$ --б $H_{13/2}$ -переходах.

Подобного эффекта также можно ожидать в случае реализации каскадной генерации типа ${}^{4}F_{9/2}-{}^{6}H_{13/2}-{}^{6}H_{15/2}$, что до сих пор не осуществлено. Поиск других соактиваторов и оптимизация их концентраций остаются до сих пор актуальными.

Ион Но³⁺. Ионы Ho³⁺ в кристаллах LiRF₄ используются для получения лазерной генерации в безопасном для глаз окне прозрачности ИК-диапазона на переходах ${}^{5}I_{7}-{}^{5}I_{8}$ ($\lambda \approx 2.06$ мкм). Именно исследованиям, направленным на получение и улучшение характеристик Ho³⁺-активированных твердотельных ИК-лазеров, посвящено

большинство публикаций [135-141, 144]. Всего в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Er, Ho, Yb и Lu) реализовано 10 каналов лазерной генерации, причем на некоторых из них стимулированное излучение удается возбудить лишь при криогенных температурах (см. рис. 12 и табл. 5). Так, например, при температуре 90 К в самоактивированных кристаллах LiHoF₄ лазерную генерацию удается возбудить на переходах ${}^{5}F_{5}-{}^{5}I_{I}$ (J = 5, 6, 7) [150]. Однако высокая концентрация ионов Ho³⁺ препятствует возбуждению стимулированного излучения на переходах ${}^{5}I_{6}$ — ${}^{5}I_{7}$ и ${}^{5}I_{7}$ — ${}^{5}I_{8}$ вследствие интенсивных кросс-релаксационных процессов типа ${}^{5}I_{6}-{}^{5}I_{4}$ и ${}^{5}I_{7}-{}^{5}I_{8}$, ${}^{5}I_{5}-{}^{5}S_{2}$, ${}^{5}F_{4}$ и ${}^{5}I_{7}-{}^{5}I_{8}$, а также ${}^{5}I_{5}-{}^{5}F_{5}$ и ${}^{5}I_{7}-{}^{5}F_{5}$ и ${}^{5}I_{7}-{}^{5}F_{5}-{}^{5}$ ${}^{5}I_{8}$, опустошающих верхние лазерные уровни ${}^{5}I_{6}$ и ${}^{5}I_{7}$ [151].

Лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра на кристаллах $LiRF_4$ (R = Y, Er, Ho, Yb и Lu) до сих пор возбудить не удалось, но принципиально такая возможность не исключается [152].

Ион Er^{3+} . Как и в случае ионов Ho^{3+} , при малых (до нескольких ат. %) концентрациях ионов

Таблица 4. LiLuF ₄	Основные хар	актеристики и усло	вия получения лазерн	ого излучения, ре	ализованного на	4 <i>f</i> —4f переходах ион	нов Dy ³⁺ в кристаллах LiYF ₄ и
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
	${}^{6}H_{11/2}{}^{-6}H_{13/2}$	4340/б-пол.	Лазер с модуляцией добротности Er:YLF, $\lambda = 1.73$ мкм	5.2 ($T_{\rm oc} = 9.1$)	10—15 мДж	0.22 мДж	Импульсный, <i>T</i> = 300 K, 20 мм, 5%Dy:LiYF ₄ [130]
$LiYF_4$	${}^{6}H_{13/2}{}^{-6}H_{15/2}$	2960/π-пол.	Nd:YAG, λ = 1.32 _{MKM}	I	жДм 06~	I	Импульсный, <i>T</i> = 300 К, <i>a-cut</i> , 30 мм, 1%Dy:LiYF ₄ [131]
	${}^{4}F_{9/2}{}^{-6}H_{13/2}$	574/б-пол.	CW InGaN, λ = 450 нм	6	\sim 370 MBT	~30 MBT	CW, <i>T</i> = 300 K, Dy,Eu:LiYF ₄ [129]
		578/σ-пол.		4	178 MBT	17 мВт	Автомодуляция, T = 300 K, Dy:LiLuF ₄ [129]
LiLuF ₄	${}^{4}F_{9/2}{}^{-6}H_{13/2}$	574/σ-пол.	CW InGaN,	13 ($T_{\rm oc} = 0.59$)	~320 MBT $(T_{\rm oc} = 0.59\%)$	~55 MBT $(T_{\rm oc} = 0.59\%)$	CW, <i>T</i> = 300 K, <i>a-cut</i> , 33 × 3 × 19 MM, Dy (4%), Tb (1%):LiLuF ₄ [132]
		574/σ-пол.		10	244 mBT	47 MBT	CW, <i>T</i> = 300 K, Dy, Eu:LiLuF ₄ [129]
	${}^{4}F_{9/2}{}^{-6}H_{11/2}$	661/π		2	143 mBr	4 MBT	Автомодуляция, T = 300 K, Dy:LiLuF ₄ [129]

488

СЕМАШКО и др.



Рис. 12. Схема энергетических уровней иона Ho³⁺ в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита; цветными стрелками показаны каналы накачки и лазерной генерации; также показана схема уровней сенсибилизаторных ионов Er^{3+} , Tm³⁺ и Yb³⁺, соактивация которыми позволила увеличить эффективность накачки или реализовать накачку излучением других лазеров; цифрами от *I* до *10* показаны известные лазерные переходы ионов Ho³⁺ в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Er, Ho, Yb и Lu) [135–151], длины волн лазерной генерации для этих переходов (см. также табл. 5): *I* – $\lambda \approx 2.06$ мкм, $2 - \lambda \approx 1.673$ мкм, $3 - \lambda \approx 3.914$ мкм, $4 - \lambda \approx 750$ нм, $5 - \lambda \approx 1.183$ мкм, $6 - \lambda \approx 1.392$ мкм, $7 - \lambda \approx 2.83$ мкм, $8 - \lambda \approx 2.352$ мкм, $9 - \lambda \approx 1.49$ мкм и *10* – $\lambda \approx 979$ нм; цифрами 6-2 и 6-3 обозначены каскадные лазерные переходы ⁵S₂–⁵I₅ и ⁵I₅–⁵I₆ соответственно.

 Er^{3+} в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Gd, Lu) все мультиплеты Er^{3+} , локализуемые в области энергий до 20000 см⁻¹, являются излучательными, они характеризуются длинными временами жизни (не менее 100 мкс) и пригодны для использования в качестве верхних лазерных уровней [151, 153]. При этом разветвленный и интенсивный спектр поглощения ионов Er^{3+} позволяет осуществлять накачку этих состояний как излучением импульсных Xe-ламп, так и различных лазеров. Реализованные каналы лазерной генерации и результаты пионерских и наиболее значимых лазерных тестов представлены на рис. 13 и в табл. 6.

С другой стороны, большие времена жизни состояний ${}^{4}I_{J}$ обуславливают самоограниченность лазерных переходов ${}^{4}S_{3/2}-{}^{4}I_{J}$, ${}^{2}H_{9/2}-{}^{4}I_{13/2}$ и ${}^{2}P_{3/2}-{}^{4}I_{11/2}$, что приводит к трудностям получения непрерывной генерации или лазерной генерации с высокой частотой повторения импульсов (см., например, [150, 151, 157, 160, 166 и др.]). Для опустошения нижних лазерных уровней используют либо кросс-релаксационные процессы внутри активаторных ионов путем повышения их концентрации [151–154, 171–174 и др.], либо соактивируют кристаллы ионами Pr³⁺ или Tb³⁺ [160, 165, 183, 184], а также организуют схемы каскадной лазерной генерации [164, 173, 182].

Повышение концентрации ионов Er^{3+} увеличивает вероятности кросс-релаксационных процессов и межионного взаимодействия, что позволяет реализовать эффективную ап-конверсионную накачку, успешно конкурирующую с резонансной накачкой в область полос поглощения высоковозбужденных состояний. В частности, это проявляется при попытках реализовать лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра с использованием мощных лазерных диодов [174–176]. Дальнейшая разработка лазеров на основе переходов ионов Er^{3+} в кристаллах двойных фторидов связывается с оптимизацией их химического со-

Таблица 5.	Основные характ	еристики лазерн	ного излучения, ј	реализованного на	а 4 <i>f</i> —4 <i>f</i> -переход:	ах ионов Но ³⁺ в	кристаллах LiRF ₄ (R = Y, Er, Ho, Yb и Lu)
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляри- зация излучения	Источник накачки	Дифференциаль- ный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
			СW W-лампа	4.75 ($R_{\rm oc} = 80\%$)	150 Br	62 BT	Непрерывный, <i>T</i> = 77 К, <i>a-cut</i> , Ø5 × 75 мм, 0.1%Ho:LiYF ₄ [134]
LiYF4	$6I_{7}^{-5}I_{8}$	$^{-2060/\pi}$		1.3 $(R_{\rm oc} = 85\%)$	12.1 Дж	I	Импульсный, <i>T</i> = 300 К, <i>a-cut</i> , Ø3 × 27 мм, 1.1%Ho:LiYF ₄ [135]
(αρμο*)	0		Хе-лампа	$\begin{array}{l} 0.22\\ (R_{\rm oc}=65\%) \end{array}$	750 Дж (R _{oc} = 65%)	~650 мДж	Импульсный, <i>T</i> = 300 К, <i>a-cut</i> , Ø6.3 × 49мм, 0.4% Но:LiYF ₄ [136]
			СW LD λ = 790 нм	$33 (R_{\rm oc} = 95\%)$	7 MBT	56 MBT	Непрерывный, <i>T</i> = 77–124 К, <i>a-cut</i> , 5 × 5 × 10 мм, 1%Ho:LiYF ₄ [137]
			СW LD λ = 792 нм	30 $(R_{\rm oc} = 98\%)$	108 MBT	26 MBT	Непрерывный, $T = 77-300$ K, a-cut, $l = 2$ мм, $C_{Ho} = 0.4\%$ $C_{Tm} = 6\%$ [138]
			Хе-лампа	I	12 Дж	I	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	617-518	~2060/π	Лазер на красителе λ = 480 нм	>30	0.3 мДж/см	I	импульсный, $I = 500 \text{ с.},$ <i>a-cut</i> , Ø3 × 22 мм, $C_{Ho} = 2\%$ [139]
LiYF ₄			LD $\lambda = 793 \text{ HM}$ $f = 1 \text{ K} \Pi_{\text{I}}$ $\tau_{\text{IMIII}} = 1 \text{ MC}$	15.2 ($R_{\rm oc} = 94\%$)	520 мДж	I	H мпульсно-периодический, $T = 300$ K, $a-cut$, $\emptyset 4 \times 10$ мм, $C_{Ho} = 0.5\%$ $C_{Tm} = 6\%$ [140]
	Каскадная гене- рация ${}^{5}S_{2}-{}^{5}I_{5}$ и ${}^{5}I_{5}-{}^{5}I_{7}$	1392 и 1673	200-Nd-лазер	КПД = 17	10 мДж	175 и 90 мкДж	Импульсный, T = 300 K,
	Каскадная гене- рация ${}^{5}S_{2}-{}^{5}I_{5}$ и ${}^{5}I_{5}-{}^{5}I_{6}$	1392 и 3914	$\lambda = 535 \text{HM}$	I	18 мДж	600 и 25 мкДж	(141, 142]

490

СЕМАШКО и др.

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляри- зация излучения	Источник накачки	Дифференциаль- ный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
	67 51	2055/π	$LD \lambda = 793 HM f = 1 K \Pi_{T} \tau_{mm} = 1 MC$	19.3 $(R_{\rm oc} = 94\%)$	455 мДж	79 мДж	Импульсно-периодический, T = 300 K, <i>a-cut</i> , $@4 \times 10 \text{ мм}$, $C_{\text{Ho}} = 0.5\%$ $C_{\text{Tm}} = 5\%$ [140]
	77 - 18	$2054.2/\pi$	Тт-волокон- ный лазер λ = 1938 нм	41.4 $(R_{\rm oc} = 94\%)$	$\sim 2.4~{ m Br}$	7.1 Br	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К, <i>a-cu</i> , Ø1.3 × 21 мм, <i>C</i> _{Ho} = 0.25% [143]
$LiLuF_4$	${}^{5}S_{2}-{}^{5}I_{7}$	750.1 750.5		I	8 Дж 10 Дж	I	Непрерывный,
	${}^{5}S_{2}-{}^{5}I_{6}$	1018.3	Хе-лампа	I	12 Дж	I	T = 110 K
	${}^{5}S_{2}-{}^{5}I_{5}$	1391.8 1392.0		Ι	5Дж (110 K) 40Дж (300 K)	I	$0.00 \times 45 \text{ mm}, C_{\text{Ho}} = 2\% [144]$
	⁵ S ₂ - ⁵ I ₇	750.6	LD InGaN $\lambda = 449 \text{ HM}$ $f = 50 \text{ L}_{\text{II}}$ $\tau_{\text{HMII}} = 0.1 \text{ MC}$	I	Ι	Ι	Hмпульсно-периодический, T = 300 K, <i>a-cut</i> , $l = 3 \text{ мм}$, $C_{\text{Ho}} = 0.6\% [145]$
LiErF4	⁸ <i>I</i> ² -2 <i>I</i> ⁸	2049-2065/π	Хе-лампа	I	I	I	Импульсный, перестраиваемый T = 300 K, a-cut, $@3 \times 50 \text{ мм}, C_{Ho} = 0.5\%$ $C_{Tm} = 0.5\%$ $C_Y = 4.5\%$ [146]
	${}_{6}I_{7}-{}_{5}I_{8}$	$2060/\pi$	Nd-JIa3ep	КПД = 12.1%	2.2 Дж	-	Импульсный, $T = 300 K$,
L1YbF ₄	eI ⁶ -2I ⁷	$2830/\pi$	$\lambda = 1060 \text{ HM}$	КПД = 2.9%	140 мДж	Ι	a-cut, $Q6 \times 36 \text{ MM}$, $C_{Ho} = 1\% [147, 148]$
	${}^{5}F_{5}-{}^{5}I_{5}$	2352		Ι	ļ	Ι	Mмпульсный. $T = 90 $ K.
$LiHoF_4$	${}^{5}F_{5}-{}^{5}I_{6}$	1490	Хе-лампа	Ι	4—5 Дж/см 7.5 Дж	I	a-cut,
	${}^{5}F_{5}-{}^{5}I_{7}$	979		Ι		-	$O3 \times 15 \text{ mm} [149, 150]$
* αβНо – о например.	бщепризнанные обо. рис. 12)• как правилс	значения сенсибил	изации кристаллс очор Fr ³⁺ рыбира	в, активированных і леотохопо 50 ат % а	ионами Но ³⁺ , ио	нами Ег ³⁺ и Тт ³⁺ т 5 то 12 ат % [13	для повышения эффективности накачки (см., 1-1371

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица 5. Окончание

том 58 № 5



Рис. 13. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита; цветными стрелками с цифрами показаны известные лазерные переходы ионов Er^{3+} в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Er, Gd и Lu) [155–181]; длины волн лазерной генерации для лазерных переходов (см. также табл. 6): $1 - \lambda \approx 470$ нм, $2 - \lambda \approx 560$ нм, $3 - \lambda \approx 702$ нм, $4 - \lambda \approx 552$ нм, $5 - \lambda \approx 850$ нм, $6 - \lambda \approx 1.23$ мкм, $7 - \lambda \approx 1.73$ мкм, $8 - \lambda \approx 670$ нм, $9 - \lambda \approx 2$ мкм, $10 - \lambda \approx 3.4$ мкм, $11 - \lambda \approx 2.9$ мкм и $12 - \lambda \approx 1.62$ мкм; цифрами 11-12, 6-11 и 7-11-12 обозначены каскадные лазерные переходы $^{4}I_{11/2} - ^{4}I_{15/2} - ^{4}S_{3/2} - ^{4}I_{13/2} - ^{4}I_{3/2} - ^{4}I_{13/2} - ^{4}I_{15/2}$ соответственно.

става и нахождением условий оптической накачки и лазерной генерации, обеспечивающих такой баланс многочисленных процессов миграции энергии возбуждения, при котором достигалась бы инверсная населенность между заданными энергетическими состояниями. В этой связи полезной для теоретической оценки перспектив достижения желаемых лазерных характеристик представляется работа [185], в которой приводятся данные о параметрах основных процессов миграции энергии возбуждения в кристаллах LiYF₄:Er³⁺.

Ион Tm^{3+} . В связи с недостаточной эффективностью возбуждения ионов Tm^{3+} излучением Xeламп его лазерный потенциал в кристаллах LiRF₄ раскрылся лишь с появлением возможности использовать для накачки лазерные источники излучения. Это позволило реализовать 9 каналов лазерной генерации от синей области спектра до среднего ИК-диапазона (рис. 14). Основные характеристики и условия достижения эффекта стимулированного излучения приведены в табл. 7. Имеются два основных подхода, позволяющих осуществлять эффективную лазерную генерацию на 4f-4f-переходах ионов Tm³⁺:

1) традиционно используемая резонансная накачка в область полос поглощения, соответствующих переходам на энергетические состояния, термодинамически связанные с верхним лазерным уровнем [186–188, 191, 192];

2) накачка с использованием процессов кроссрелаксации в комбинации с безызлучательной передачей энергии [189, 193–199], а также процессов межионного взаимодействия [191–194, 204], причем кросс-релаксация с участием различных соактиваторных ионов и, в первую очередь, с ионами Yb³⁺ органически дополняет первый из подходов и позволяет опустошать долгоживущие нижние лазерные уровни, тем самым способствуя реализации непрерывной лазерной генерации и улучшению ее энергетических характеристик (см, например, [189, 191–194]); такого же эффекта удается достигнуть путем организации каскадной лазерной генерации [190, 192, 206].

x = 1 + 1 + 1, $y = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$	Примечания	Неплевывный	T = 33 K $C_{\text{Er}} = 1\%$	[155]	Непрерывный, <i>T</i> = 10 К <i>C</i> _{Er} = 5% <i>l</i> = 3 мм [156]	Самомодулированный, 100 нс имп., $F_{\text{nosr}} = 100 \text{ кГц}$ T = 60-65 K $C_{\text{Er}} = 5\%$ l = 5 мм [157]	Непрерывный, <i>T</i> = 20 К <i>C</i> _{Er} = 5% <i>l</i> = 5 мм [158]	Непрерывный, <i>T</i> = 9 К <i>C</i> _{Er} = <i>5%</i> <i>l</i> = 3 мм [159]	M мпульсный, $F_{\rm повr} < 10$ $\Gamma_{\rm LI}$ T = 300 K $C_{\rm Er} = 1\%$ l = 2.4 мм [160]	Импульсный, T = 300 K $C_{\rm Er} = 1\%$ l = 2.4 мм [161]
	Выходная энергия (мощность) генерации	6 мВт	2 MBT	3.5 MBT	$360 \text{ MKBT} (P_{\text{Hak}} = 600 \text{ MBT})$	кновения и	460 MBT	34 MBT	30 мкДж	жДм 20.0
םחשחש עשלמעקק	Пороговая энергия (мощность) накачки	10 MBT	180 MBT	70 мВт	180 MBT	ван факт возни ерной генераци	0.8 Br	40 MBT	лкДж	0.1 мДж
	Дифферен- циальный КПД генерации, %	$5 (R_{\rm oc} = 99.5\%)$	$\begin{array}{c} 0.4 \\ (R_{\rm oc}=99.5\%) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.7\\ (R_{\rm oc}=99.5\%)\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.09\\ (R_{\rm oc}=97\%) \end{array}$	Зафиксиро лаз	$\frac{14}{(R_{\rm oc}=90\%)}$	~ 10.8 $(R_{ m oc} = 84\%)$	$\frac{6}{(R_{\rm oc}=80\%)}$	$20 R_{\rm oc} = 64\%)$
0641101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (141101 (14110	Источник накачки	Лазер на красителе λ = 653.2 нм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 969.3–796.9 нм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 969.3–792.9 нм	CW-лазер CCNaCl λ = 1.55 мкм	Лазер на красителе λ = 791 нм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al₂O ₃ λ = 796.9 нм	CW-лазер CCNaCl λ = 1.55 мкм	Импульсный лазер на красителе 入 = 486 нм	Одновременная накачка Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ -импульсный лазер $\lambda = 810$ нм и 1.5 Br Kr-лазер $\lambda = 647$ нм
I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	Длина волны/поляри- зация излучения	-/	409./ HM/TC	560.6 нм/π	701.5 нм/π	551 нм	550.965 нм, 551.250 нм/π		551.6 нм/π	
	Лазерный переход	2 n 4 r	² F3/2 ⁻¹ 11/2	$^{2}H_{9/2}^{-4}I_{13/2}$	$^{2}H_{9/2}^{-4}I_{11/2}$		·	${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{15/2}$		
Tawinina U.	Кристалл					LiYF	·			

лизованного на 4f-церехолах ионов Er^{3+} в кристаллах LiRF, (R = Y, Gd. Er и Lu) 1000 ринениеи Ê ζ I Ę Таблина 6 Основные узнат

2022

Таблица 6.	Продолжен	ие					
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляри- зация излучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мошность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
	${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{15/2}$	551.6 нм/π	СW-лазер Ті ³⁺ :АІ ₂ О ₃	3.4% ($R_{\rm oc} = 95\%$)	418 MBT	367 mBT $(P_{\text{Hak}} = 1.58 \text{ BT}$ Ha $\lambda = 966 \text{ HM}$)	Непрерывный, $T = 300$ K l = 3 мм $C_{\text{Er}} = 1\%$ $C_{\text{Yb}} = 3\% [162]$
			CW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ $\lambda = 974$ нм	26	~60 MBT	45 MBT	Непрерывный, $T = 300 \text{ K}$ l = 44 мм $C_{\text{Er}} = 1\% [163]$
				I	$32.5 \mathrm{Llm}$ $R_{\mathrm{oc}} = 98\%$	Ι	Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К <i>C</i> = 2% Ø5 × 50 мм [164]
_			Хе-лампа	~ 0.03 $(R_{\rm oc} = 78\%)$	~108Дж	~100 мДж	Mмпульсный, T = 300 K Ø5 × 35 мм $C_{\rm Er}$ = 2% $C_{\rm Pr}$ = 0.3% [165]
$LiYF_4$	${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{13/2}$	850.3 нм/π		-0.48 ($R_{ m oc} = 63\%$)	39 Дж	310 мДж	Импульсный, $T = 300 \text{ K}$ Ø5 \times 55 мм $C_{\text{Er}} = 2\%$ [166]
			Импульсный ЕR-лазер на стекле $\lambda = 1.53$ мкм	I	~50 мДж	I	Импульсный, $T = 110$ К 05×75 мм $C_{\rm Er} = 5\%$ [167]
			СW-лазер Ті ³⁺ :Аl ₂ O ₃	22.5 ($R_{\rm oc} = 92.9\%$)	~450 MBT	$\begin{array}{l} 1.2 \text{ BT} \\ (P_{\text{HaK}} = 5.5 \text{ BT}) \end{array}$	Непрерывный, $T = 300 \text{ K}$ l = 6.5 мм $C_{\text{Er}} = 1\% [168]$
		1.2308 мкм	Хе-лампа	I	$40 \mathrm{L}_{\mathrm{w}}$ $(R_{\mathrm{oc}} = 98\%)$	I	Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К C=2% Ø5 × 50 мм [164]
	${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$	1.2292 мкм		~ 0.1 $(R_{\rm oc} = 70\%)$	~78 мДж	~50 мДж	Hмптульсный, $T = 300 KØ5 \times 55 ммC_{\text{Er}} = 2\% [166]$
		~1.23 мкм	Импульсный ЕК-лазер на стекле $\lambda = 1.53$ мкм	I	~130 Дж	I	Импульсный, $T = 110$ К $Ø5 \times 75$ мм $C_{\rm Er} = 5\%$ [167]

СЕМАШКО и др.

галл	Лазерный переход	Длина волны/поляри- зация излучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
		~1.732 mkm		I	~95 Дж	I	Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К <i>C</i> = 2% Ø5 × 50 мм [164]
	${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$	~1.664 мкм	Хе-лампа	I	~189 Дж	I	од с Эд мицтотт Импульсный, <i>T</i> = 110 К Ø5 × 65 мм C _{Er} = 2% [169]
		~1.73 mkm	Импульсный ЕR-лазер на стекле $\lambda = 1.53$ мкм	$\begin{array}{l} \mathrm{K}\Pi \Pi = 11\% \\ (R_{\mathrm{oc}} = 98\%) \end{array}$	5 мДж	$30 $ мДж $(E_{ m Hak} = 270 $ мДж)	Импульсный, $T = 110$ K Ø5 \times 75 мм $C_{\rm Er} = 5\%$ [167]
	${}^{4}F_{9/2} - {}^{4}I_{15/2}$	671 нм	СW-лазер на красителе λ = 791 нм	$ m K\Pi \Pi = 0.3\%$ ($R_{\rm oc} = 99.5\%$)	$\sim 80~{ m MBT}$	$\frac{1 \text{ MBT}}{(P_{\text{HaK}} = 300 \text{ MBT})}$	Непрерывный, $T = 60 \text{ K}$ $C_{\text{Er}} = 5\%$ l = 5 Am [157]
-	${}^{4}F_{9/2} - {}^{4}I_{9/2}$	3.41 мкм/σ	СW-лазер на красителе λ = 650 нм	$\mathbf{K}\Pi \mathbf{\Pi} = 2\%$ ($\mathbf{R}_{\mathrm{oc}} = 99\%$)	~250 MBT	12 MBT	Непрерывный, $T = 77$ К $C_{\rm Er} = 4\%$ l = 5 мм [170]
		~2.9 mkm/ 0	Хе-лампа	I	~130 Дж	Ι	Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К <i>C</i> = 2% Ø5 × 50 мм [164]
		~2.8 mkm	LD 入 = 797 нм	0.7% ($R_{\rm oc} = 99.7\%$)	147 mBr	~200 мкВт	Имптульсно-периодический T = 300 K C = 8% l = 8 MM [171]
	⁴ <i>I</i> _{11/2} ⁻⁴ <i>I</i> _{13/2}		Импульсный ЕК-лазер на стекле Х = 1.53 мкм	17 $(R_{\rm oc} = 90\%,$ $T = 110 \text{ K})$	7 MJж (T = 110 K) 60 MJж (T = 300 K)	I	Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К <i>C</i> = 5% Ø5 × 70 мм [172]
		~2.81 мкм/б	СW- Kr-лазер λ = 647 нм	1.1 ($R_{\rm oc} = 98.4\%$)	20 MBT	~3.9 MBT	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К С — сог
			CW-JIA3ep Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ $\lambda = 972 \text{ HM}$	1.6 $(R_{\rm oc} = 98.4\%)$	15 MBT	~3.9 мВт	$C_{\rm Er} - 3\%$ $l = 2.2 \rm MM [173]$
			LD InGaAs $\lambda = 970 \text{ Hm}$	$35 (R_{\rm oc} = 99.5\%)$	540 MBT	1.1 Br	Непрерывный, $T = 300 \text{ K}$ $C_{\mathrm{Er}} = 15\%$ [174]

Таблица 6. Продолжение

Примечания	Непрерывный и импульсно- технолителений т = 200 К	$C_{\rm Er} = 1\%$ $I = 2.4 {\rm Mm} [175]$	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Er} = 1% <i>l</i> = 2.4 мм [175]	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Er} = 1% <i>I</i> =2.4 мм [176]		Импульсный, <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Er} = 0.5%	06 × 45 мм [145, 177]		Непрерывный, <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Er} = 1% <i>l</i> = 13 мм [178]	Импульсный, <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Er} = 1% <i>l</i> = 6.9 мм [179]	Импульсный, <i>T</i> = 130 К Ø3 × 15 мм [180]	Импульсный, <i>T</i> = 110 К Ø6 × 38 мм [181]
Выходная энергия (мощность) генерации	~58 MBT	\sim 33 MBT	83 MBT	0.8 BT			I		58 MBT	ия лазерной	I	Ι
Пороговая энергия (мощность) накачки	$\sim 200 \text{ MBT}$	~200 MBT	~120 MBT	2.9 Br	17 и 40 Дж ($R_{\rm oc} = 99.5\%$)	$\frac{100 \text{L} \text{w}}{(R_{\text{oc}} = 99.5\%)}$	65 L w ($R_{\text{oc}} = 99.5\%$)	40Дж $(R_{\text{oc}} = 99.5\%)$	~110 MBT	лакт возбуждени генерации	22.5 Дж	7.5 Дж
Дифферен- циальный КПД генерации, %	$9 (R_{\rm oc} = 99.7\%)$	24 ($R_{\rm oc} = 99.7\%$)	20.7 $(R_{\rm oc} = 95.9\%)$	18.6 ($R_{\rm oc} = 96\%$)			I		$21 \\ (R_{\rm oc} = 98\%)$	Установлен ф	I	I
Источник накачки	СW 200-OPSL Х = 486.15 нм	Квази-СW OPSL À = 486.15 нм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 974.2 нм	CW OPSL GaAs-InGaAs λ = 960-980 нм		V.			Ег, Үb-ҮAB-лазер 入 = 1.522 мкм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ 入 = 970 нм	Vo TOTO	AC-JAMILA
Длина волны/поляри- зация излучения			551.6 нм/π		850.7 HM/π, 854.2 HM/σ	1.2295 мкм/π	1.7345 мкм/π	1.8183 мкм/σ	1.606 мкм	551 нм/π	042 7	MH 1.000
Лазерный переход			${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{15/2}$		${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{13/2}$	${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{11/2}$	${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{9/2}$	${}^{4}I_{11/2} {}^{-4}I_{13/2}$	⁴ <i>I</i> _{13/2} - ⁴ <i>I</i> _{15/2}	${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{15/2}$	4 C 4 I	J 3/2 J 13/2
Кристалл				:	LiLuF4					LiGdF4		4

496

Таблица 6. Продолжение

СЕМАШКО и др.

Примечания	Импульсный, <i>T</i> = 90 К Ø3 × 15 мм [180]	Импульсный, <i>T</i> = 110 К Ø6 × 38 мм [181]	Импульсный, $T = 90$ К a-cut, $Ø3 \times 15$ мм [150]		Импульсный, <i>T</i> = 110 К Ø6 × 38 мм [181]			Импульсный, <i>T</i> = 110–300 К <i>C</i> = 2%	OEr = 2.0 $O5 \times 50 \text{ mm} [164]$	Непрерывный, <i>T</i> = 300 К С — со	$V_{\rm Er} = 2.2 \text{MM} [173]$	Непрерывный, T = 300 K $C_{\rm Er} = 1\%$ l = 15 мм [182]
Выходная энергия (мощность) генерации			I	I	I	I		буждения	ИИ	~1.1 MBT	I	340 MBT (2.8 MKM)- 200 MBT (1.6 MKM)
Пороговая энергия (мощность) накачки	25.5Дж	13 Дж	7.5 Дж	15 Дж	70 Дж	17 Дж	нерации	ирован факт воз(кадной генераци	~20 и ~200 мВт	~10 и ~70 мВт	1.2 BT (2.8 mkm)–3 BT (1.6 mkm)
Дифферен- циальный КПД генерации, %	I	I	l	I	I	I	хемы лазерной ген	Зарегистри	Кас	1.3	1.2 ($R_{\rm oc} = 98.4\%$)	4.6 (2.8 мкм)–3.3 (1.6 мкм)
Источник накачки				•			Каскадные с	Ye_TOVITO		СW- Кr-лазер λ = 647 нм	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃	Волоконный лазер λ = 971 нм
Длина волны/поляри- зация излучения	1.2292 мкм	1.2288 мкм	1.732 MKM	1.7042 мкм	2.0005 мкм	2.85 мкм		1.23—2.87 мкм	1.72—2.87 мкм	2.81 μκμ/σ–	1.62 мкм/π	1.73—2.66 и 2.72 и 2.81—1.62 мкм
Лазерный переход	4 C 41		${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{9/2}$		${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{9/2}$	${}^{4}I_{11/2} - {}^{4}I_{13/2}$		${}^{4}S_{3/2}-{}^{4}I_{11/2}-{}^{4}I_{13/2}$	${}^{4}I_{9/2} {}^{-4}I_{11/2} {}^{-1}$	$^{4}I_{11/2}^{$	${}^{4}I_{13/2} {}^{-4}I_{15/2}$	${}^{4}S_{3/2} {}^{-4}I_{9/2} {}^{\sim}$ ${}^{-4}I_{11/2} {}^{-4}I_{13/2} {}^{-4}I_{15/2}$
Кристалл			LiErF ₄							$LiYF_4$		

497

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица 6. Окончание

том 58 № 5 2022



Рис. 14. Схема энергетических уровней иона Tm^{3+} в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Gd, Yb и Lu); сплошными цветными стрелками показаны известные лазерные переходы [186–205]; реализованные каскадные [190, 206] и кросс-каскадные [192] лазерные переходы показаны пунктирными стрелками.

Сравнение лазерных свойств кристаллических матриц YLF, LLF и LiGdF₄, проведенное в [199, 200], выявило некоторое преимущество кристаллов YLF:Tm³⁺. Однако это может быть связано с тем, что кристаллы YLF обладают лучшим по сравнению с другими исследованными матрицами оптическим качеством вследствие того, что технология их выращивания более отработана. Косвенно этот вывод подтверждается почти полным совпадением спектрально-кинетических характеристик ионов Tm³⁺ во всех этих кристаллах [199]. Спектроскопические свойства, их анализ, а также параметры основных процессов, возникающих при возбуждении ионов Tm³⁺ в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, необходимые для разработки устройств квантовой электроники с их использованием, содержатся в [207, 208].

Ион Yb³⁺. Ион Yb³⁺ имеет предельно простую схему энергетических уровней 4*f*-оболочки, состоящую из двух мультиплетов $-{}^{2}F_{7/2}$ и ${}^{2}F_{5/2}$, переходы между штарковскими компонентами которых определяют оптические свойства активированных этим ионом материалов. В случае кристаллов двойных фторидов LiRF₄ (R = Y, Lu и Gd) Yb³⁺-примесной центр характеризуется значительным (несколько миллисекунд) временем

жизни возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ и спектром поглощения ${}^{2}F_{7/2} - {}^{2}F_{5/2}$, удачно согласующимся со спектром излучения мощных InGaAs-лазерных диодов [209]. Кроме того, высокая квантовая эффективность ($\lambda_{reH}/\lambda_{Hak}$) при высоких значениях плотности энергии насыщения коэффициента усиления (~100 Дж/см²) и широкой полосе спектра усиления обуславливает привлекательность этих материалов в качестве активных сред лазеров и оптических усилителей высокой (петаватной) пиковой мощности [210-213]. Так, дифференциальный КПД СW-лазера на переходах ${}^{2}F_{5/2} - {}^{2}F_{7/2}$ ионов Yb³⁺ в кристалле YLF достигает 76% [214], а диапазон перестройки – 80 нм (996–1076 нм для π-поляризации) [215]. Реализованы также лазеры с синхронизацией мод и регенеративные усилители сверхкоротких импульсов [215-217]. Таким образом, с учетом термооптических характеристик кристаллы LiRF4 могут с успехом соперничать с другими материалами. Недостатком подобных активных сред являются процессы реабсорбции в области длин волн лазерной генерации, связанной с трехуровневой схемой их работы, что, однако, успешно купируется понижением температуры кристаллов ниже 77 К [217-220].

Примечания	Импульсный <i>T</i> = 77 К C_{Tm} = 1 ат. % <i>l</i> = 10 мм [186, 187]	Импульсно-периодиче- ский $\tau_{\rm имп} = 100$ нс $f_{\rm noвr} = 500$ кГц T = 15 K a-cut $c_{\rm Tm} = 1.8$ ar. % l = 3 мм [188]	Непрерывный $T = 26$ K a-cut $C_{Tm} = 1.8$ ar. % l = 3 мм [188]			Непрерывный $T = 300$ К $C_{Tm} = 1$ ат. % $C_{Yb} = 10$ ат. %	l = 17.5 mm [189]	
Выходная энергия (мощность) генерации	180 мкДж 10 нс $E_{\rm H}(\lambda_1) = 10$ мДж $E_{\rm H}(\lambda_2) = 3.5$ мДж	~9 MBT	~31 MBT	-	80 MBT^* $P_{\rm H} = 2.5 \text{ BT}$	I	80 MBT^* $P_{\rm H} = 2.5 \text{ BT}$	51 MBT $P_{\rm H} = 490 \text{ MBT}$
Пороговая энергия (мощность) накачки	Ι	$P_{ m nop}(\lambda_2) = 25 \ m MBT$ $P_{ m H}(\lambda_1) = 140 \ m MBT$	$P_{ m nop}(\lambda_2) = 50 \ m MBT$ $P_{ m H}(\lambda_1) = 140 \ m MBT$	-	Ι	I	-	$\sim 190 \text{ MBT}$
Дифферен- циальный КПД генерации, %	$K\Pi Д = 1.3\%$ ($R_{oc} = 90\%$)	$egin{array}{c} { m K}\Pi { m J}=2.4\%$ для $\lambda_2,$ $P_{ m H}(\lambda_1)=140~{ m MBT}$	$egin{array}{c} { m KIIIД}=6.5\% \ { m для} \ \lambda_2, \ P_{ m H}(\lambda_1)=140 \ { m MBT} \end{array}$	Ι	I	I	Ι	$\frac{16}{(R_{\rm oc} = 94\%)}$
Источник накачки	Mмпульсный лазер на красителе $\lambda_1 = 780.78$ нм, $\lambda_2 = 648.77$ нм	СW-лазер Ті ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ ₁ = 784.5 нм, СW-DCM-лазер на красителе	$\lambda_2 = 628.6 \ { m HM}$	СW-лязер Ti ^{3+,} Al,O,	$\lambda = 969 \text{ HM}$	СW LD Х = 960 нм	СW-лазер Ті ³⁺ :АІ ₂ О ₃	СW LD λ = 960 нм
Длина волны, нм/поляризация излучения		450.2	483	~920	Z6L~	1568	810	~1500
Лазерный переход		$^{1}D_{2}^{-3}F_{4}$	$^{1}G_{4-}{}^{3}H_{6}$	$^{1}G_{4}^{-3}F_{4}$	$^{1}G_{4}^{-3}H_{5}$	$^{1}G_{4}^{-3}F_{3}$	${}^{3}H_{4}-{}^{3}H_{6}$	${}^{3}H_{4}-{}^{3}F_{4}$
Кристалл	LiYF ₄							

Таблица 7. Основные характеристики и условия получения лазерного излучения на 4*f*-4*f*-переходах ионов Tm³⁺ в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Gd, Yb и Lu)

тачлица /.	TIPUAUMAK	нис					
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
	$^{3}H_{4}-^{3}H_{5}$	2303	Хе-лампа	I	40 Дж	I	Импульсный <i>T</i> = 110 К <i>C</i> _{Tm} = 1 ат. % Ø6 × 35 мм [190]
		Перестраиваемая	CWAIGaAsLD λ = 781 нм	$7 (R_{\rm oc} = 95.5\%)$	~92 MBT	$\sim 10 \text{ MBT}$ $P_{\rm H} = 240 \text{ MBT}$	Непрерывный <i>T</i> = 300 К С. = 1 ат %
		1449—1455	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃	$15 (R_{\rm oc} = 95.5\%)$	~100 MBT	34 MBT $P_{\rm H} = 320 \text{ MBT}$	$C_{\rm Tb} = 1 {\rm ar.} \% [191]$
	$^{3}H_{4}^{-3}F_{4}$	~1500	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 780 нм	$11 (R_{\rm oc} = 98.7\%)$	$\sim 170~{ m MBT}$	24 мВт	Непрерывный <i>T</i> = 300 K $C_{\mathrm{Tm}} = 1.5$ ат. % $C_{\mathrm{Ho}} = 0.2$ ат. % <i>I</i> = 2.5 мм [192]
LiYF ₄		1452/π 1500/σ 1569/σ		$15 (R_{\rm oc} = 98\%)$	$\sim 500~{ m MBT}$	300 MBT $P_{\rm H} = 3 \text{ BT}$	Непрерывный $T = 300$ K $C_{Tm} = 1$ ат. % $C_{Yb} = 10$ ат. % I = 3.3 мм [193]
		~1500	СW LD 入 = 975 нм	$22 (R_{\rm oc} = 98\%)$	~ 125 мВт	58 MBT $P_{\rm H} = 360 \text{ MBT}$	Непрерывный $T = 300$ K $C_{\rm Tm} = 1$ ат. % $C_{\rm Yb} = 10$ ат. % l = 2.3 мм [194]
	${}^{3}H_{4}-{}^{3}H_{5}$	2998–2318		$18 (R_{\rm oc} = 98\%)$	$\sim 250~{ m MBT}$	450 MBT $P_{\rm H} = 3 \text{ BT}$	Непрерывный $T = 300$ K $C_{\rm Tm} = 1$ ат. % $C_{\rm Yb} = 10$ ат. % l = 3.3 мм [193]
	${}^{3}F_{4}-{}^{3}H_{6}$	1889–1909	Хе-лампа	I	35 Дж	I	Импульсный <i>T</i> = 110 К <i>C</i> _{Tm} = 1 ат. % Ø6 × 35 мм [190]

СЕМАШКО и др.

500

Таблица 7. Продолжение

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022
Примечания	Непрерывный <i>T</i> = 77 К С _{Тт} = 10 ат. % 2 <i>xl</i> = 10 мм [195]	Непрерывный <i>T</i> = 300 К <i>C</i> _{Tm} = 3.5 ат. % 2.5 × 6 × 22 мм <i>l</i> = 22 мм [196]	Непрерывный $T = 300$ К $C_{Tm} = 2 \text{ ar. } \%$ $11 \times 2 \times 20 \text{ мм}$ l = 11 мм [197]	Непрерывный <i>T</i> = 300 K C _{Tm} = 2.5 ат. % 1.5 × 11 × 15.5 мм <i>I</i> = 15.5 мм [198]	Непрерывный <i>T</i> = 300 К <i>a-cut</i> C _{Tm} = 8 ат. % <i>l</i> = 3.38 мм [199]	Непрерывный $T = 300$ K <i>a-cut</i> $C_{Tm} = 2.5 ar. %$ $1.5 \times 11 \times 20 mm$ l = 20 mm [200]
Выходная энергия (мощность) генерации	$7 \mathrm{Br}$ $P_{\mathrm{H}} = 19 \mathrm{Br}$	>18 BT $P_{\rm H} = 80 {\rm Br}$	$P_{\rm H} = 554 \ \rm BT$	$> 80 \text{ BT}$ $P_{\rm H} = 300 \text{ BT}$	3.1 Br	150 Br $P_{\rm H} = 428 \text{ Br}$
Пороговая энергия (мощность) накачки	$3 \ BT$	~ 19 BT	Η	$\sim 30~{ m Br}$	$0.24~\mathrm{Br}$	~65 BT
Дифферен- циальный КПД генерации, %	45	37 ($R_{\rm oc} = 98.5\%$)	КПД = 32.6	$\frac{37}{R_{\rm oc}} = 90\%$	72 ($R_{\rm oc} = 95\%$)	57 $(R_{\rm oc} = 81\%)$
Источник накачки	CW AlGaAs LD λ = 792 нм	Поперечная накачка CW AlGaAs LD $\lambda = 792$ нм	СW AlGaAsLD 入= 787—791.5 нм	CW AlGaAsLD 入= 792 нм	CW AlGaAsLD 入= 791 нм	CW AlGaAsLD λ = 789—795 нм
Длина волны, нм/поляризация излучения	Перестраиваемая 1850—1920	~1.96 мкм/ о Перестраиваемая 1950–2067	1912/o	1890/π стабилизирован- ная	~ 1904	~ 1908
Лазерный переход				${}^{3}F_{4} - {}^{3}H_{6}$		
Кристалл				LiYF ₄		

ДВОЙНЫЕ ФТОРИДЫ ЛИТИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

501

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5

Таблица 7. Продолжение

№ 5 2022

таолица /.	Окончанк	ם					
Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифферен- циальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
		1817–2036	CW InAsGaLD λ = 790 нм	$\frac{46}{(R_{\rm oc} = 98\%)}$	96 мВт	$\begin{array}{c} 1.15 \ \mathrm{Br} \\ P_{\mathrm{H}} = 3.2 \ \mathrm{Br} \end{array}$	Непрерывный <i>T</i> = 300 K <i>a-cut</i> <i>C</i> _{Tm} = 12 ат. % 3 × 3 × 19 мм <i>l</i> = 19 мм [201]
LiLuF ₄	${}^{3}F_{4}-{}^{3}H_{6}$	1916	CW AlGaAsLD λ = 791 нм	$52 (R_{\rm oc} = 95\%)$	460 MBT	2.68 Br	Непрерывный <i>T</i> = 300 K <i>a-cut</i> <i>C</i> _{Tm} = 12 ат. % <i>l</i> = 3.54 мм [199]
		1914	СW AlGaAsLD <i>λ</i> = 789–795 нм	~ 40 ($R_{\rm oc} = 81\%$)	~65 BT	$P_{\rm H} = 428 \ \rm Br$	Непрерывный <i>T</i> = 300 K <i>a-cut</i> <i>C</i> _{Tm} = 2.5 ar. % 1.5 × 11 × 20 мм <i>l</i> = 20 мм [200]
		1990–2018	CW AlGaAsLD Х = 792 нм	${}^{\sim 53}_{\rm oc} = 99.5\%)$	22 MBT	265 MBT	Непрерывный $T = 300$ K $C_{\text{Tm}} = 12 \text{ ar. }\%$ l = 2.48 мм [202]
LiGdF ₄	${}^{3}F_{4}-{}^{3}H_{6}$	$1878/\pi$	CW AlGaAs LD Х = 792.5 нм	\sim 52.4 ($R_{\rm oc} = 90\%$)	$0.3\mathrm{Br}$	$\sim 390 \text{ MBT}$ $P_{\rm H} = 1.1 \text{ BT}$	Непрерывный $T = 300$ K <i>a-cut</i> $C_{Tm} = 8$ ar. % $3.4 \times 3.11 \times 27$ мм l = 27 мм [203]
		1902	CW AlGaAsLD 入 = 791 нм	~ 65 ($R_{\rm oc} = 95\%$)	$0.29 \ Br$	1.9 Br	Непрерывный <i>T</i> = 300 K <i>a-cut</i> <i>C</i> _{Tm} = 8 ат. % <i>l</i> = 2.7 мм [199]
$LiYbF_4$	${}^{3}H_{4}-{}^{3}F_{4}$	1462.5	Nd-лазер $\lambda = 1054$ нм $\tau_{\rm нмII} = 1.2$ мс	Ι	21.5 Дж/см ³	-	Импульсный $T = 300$ К $C_{\text{Tm}} = 0.1$ ат. % 07×32 мм [204]
* Генерация при мощное	н наблюдалас сти накачки	:ь одновременно на дв 2.5 В.	ух переходах: ${}^{1}G_{4}-{}^{3}H_{5}$ (λ :	= 792 нм) и ³ H₄− ³ H ₆ (і суммарная мощность	ь лазерного излучения ~ 80 мВт

СЕМАШКО и др.

502

Таблица 7. Окончание

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5

2022

Как следует из приведенных ссылок, в настоящее время в лазерных системах используется кристалл Yb^{3+} :LiYF₄, вероятно, вследствие его наибольшей доступности. Вопрос о применении других двойных фторидов со структурой шеелита, активированных ионами Yb^{3+} в качестве активных сред, остается открытым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование активированных кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита не ограничивается только их применением в качестве активных сред лазеров. Так, кристаллы LiTbF₄, LiDyF₄, LiHoF₄, LiErF₄ и LiYbF₄ зарекомендовали себя в качестве магнитооптических вращателей поляризации света, основанных на эффекте Фарадея. Основные их параметры обсуждались в [8]. Данные материалы, в частности, могут быть использованы при разработке широкополосных – от вакуумного УФ- до среднего ИК-диапазона – оптических изоляторов для высокомощных лазерных систем. Кристаллы двойных фторидов представляют также интерес в качестве сцинтилляторов [221-225], материалов для систем лазерного охлаждения [226, 227] и люминесцентной термометрии [228, 229].

Дальнейший же прогресс в развитии источников лазерного излучения, использующих в качестве рабочих 4f-4f-переходы РЗИ в кристаллах двойных фторидов, видится в совершенствовании их оптического качества, поиске соактиваторов для улучшения эффективности накачки и разгрузки нижних лазерных уровней, повышении коэффициента распределения, оптимизации концентраций и стабилизации валентных состояний примесных ионов, разупорядочении кристаллической структуры с целью увеличения ширины спектра усиления и согласования спектральных полос поглощения активаторных ионов со спектром излучения мощных полупроводниковых лазеров и, наконец, разработки новых схем лазерной генерации. Учитывая тот факт, что теплофизические характеристики фторидных кристаллов являются сдерживающим фактором их широкого практического применения, создание новых лазеров на их основе, вероятно, будет связано с переходом к активным элементам, выполненным в виде тонких дисков, пленок и тонких световодов. Такая геометрия позволит эффективно осуществлять их охлаждение при высоких энергетических нагрузках.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 20-13-50200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Федоров П.П., Кораблева С.Л., Семашко В.В. Фториды лития и редкоземельных элементов – материалы фотоники. 1. Физикохимическая характеристика // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 235–257.
- Dorenbos P. Determining Binding Energies of Valence-Band Electrons in Insulators and Semiconductors via Lanthanide Spectroscopy // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2013. V. 87. 035118 https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035118
- Dubinskii M.A., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. On the Interconfigurational 4f²5d-4f³ VUV and UV Fluorescence Features of Nd³⁺ in LiYF₄ (YLF) Single Crystals under F₂ Laser Pumping // Opt. Commun. 1992. V. 94. № 1-3. P. 115-118.
- Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescence and Absorbtion Studies of Nd³⁺ and Ho³⁺ Ions in LiYF₄ Single Crystals // Opt. Commun. 1994. V. 107. № 1–2. P. 104–110. https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)90111-2
- 5. Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Kollia Z.,
- Nicolaides C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescense and Absorbtion Studies of Tb³⁺ and Tm³⁺ Trivalent Ions in LiYF₄ Single Crystal Hosts // J. Mod. Opt. 1994. V. 41. № 4. P. 767–775. https://doi.org/10.1080/09500349414550781
- Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Nicolaides C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescense and Absorbtion Studies of Pr³⁺-doped LiLuF₄ Single Crystals // Opt. Lett. 1994. V. 19. № 7. P. 499–501. https://doi.org/10.1364/OL.19.000499
- Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Nicolaides C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. Vacuum Ultraviolet and Ultraviolet Fluorescence and Absorbtion Studies of Er³⁺-doped LiLuF₄ Single Crystals // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 7. P. 813–815. https://doi.org/10.1063/1.113015
- Vasyliev V., Villora E.G., Nakamura M., Sugahara Y., Shimamura K. UV-Visible Faraday Rotators Based on Rare-Earth Fluoride Single Crystals: LiREF₄ (RE = Tb, Dy, Ho, Er and Yb), PrF₃ and CeF₃ // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460–14470. https://doi.org/10.1364/OE.20.014460
- Кораблева С.Л., Купчиков А.К., Петрова М.А., Рыскин А.И. Фононное и электронное комбинационное рассеяние света в кристаллах LiTmF₄ и LiYbF₄// ФТТ. 1980. Т. 22. № 6. С. 1907–1009.
- Zhang X.X., Schulte A., Chai B.H.T. Raman Spectroscopic Evidence for Isomorphous Structure of GdLiF₄ and YLiF₄ Laser Crystals // Solid State Commun. 1994. V. 89. № 2. P. 181–184. https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90402-2
- Salaün S., Fornoni M.T., Bulou A., Rousseau M., Simon P., Gesland J.Y. Lattice Dynamics of Fluoride Scheelites: I. Raman and Infrared Study of LiYF₄ and

LiLnF₄ (Ln = Ho, Er, Tm and Yb) // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 6941–6956.

- Купчиков А.К., Малкин Б.З., Натадзе А.Л., Рыскин А.И. Исследование электрон-фононного взаимодействия в кристаллах LiRF₄ (R = Tb, Yb) методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3335–3344.
- Aggarwal R.L., Ripin D.J., Ochoa J.R., Fan T.Y. Measurement of Thermo-Optic Properties of Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, YAlO₃, LiYF₄, LiLuF₄, BaY₂F₈, KGd(WO₄)₂, and KY(WO₄)₂ Laser Crystals in the 80–300 K Temperature Range // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. Art. 103514. P. 1–13. https://doi.org/10.1063/1.2128696
- Barnes N.P., Gettemy D.J. Temperature Variation of the Refractive Indices of Yttrium Lithium Fluoride // J. Opt. Soc. Am. 1980. V. 70. P. 1244–1247. https://doi.org/10.1364/JOSA.70.001244
- Foster J.D., Osterink L.M. Thermal Effects in a Nd:YAG Laser // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 3656– 3663.

https://doi.org/10.1063/1.1659488

- Koechner W. Thermal Lensing in a Nd:YAG Laser Rod // Appl. Opt. 1970. V. 9. P. 2548–2553. https://doi.org/10.1364/AO.9.002548
- Pollnau M., Hardman P.J., Kem M.A., Clarkson W.A., Hanna D.C. Upconversion-Induced Heat Generation and Thermal Lensing in Nd:YLF and Nd:YAG // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16076–16092. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16076
- Koechner W. Properties of Solid-State Laser Materials // Solid-State Laser Engineering. Springer Series in Optical Sciences. V. I. Berlin: Springer, 1988. P. 8–101. https://doi.org/10.1007/978-3-662-15143-3_2
- Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов // Брянск: Группа компаний "Десяточка", 2012. 210 с.
- Ясюкевич А.С., Мандрик А.В., Кулешов Н.В., Гордеев Е.Ю., Кораблева С.Л., Наумов А.К., Семашко В.В., Попов П.А. Выращивание и спектрально-кинетические характеристики кристаллов Yb³⁺:Na₄Y₆F₂₂ и Yb³⁺:LiLuF₄ // Журн. прикл. спектроскопии. 2007. Т. 74. № 6. С. 761–766.
- Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л., Марисов М.А., Гордеев Е.В., Рейтеров В.М., Осико В.В. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF₃, где M = Li, Na; R = РЗЭ // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 1. С. 32–35.
- Семашко В.В., Кораблева С.Л., Низамутдинов А.С., Кузнецов С.В., Пыненков А.А., Попов П.А., Баранчиков А.Е., Нищев К.Н., Иванов В.К., Федоров П.П. Фазовые равновесия в системе LiYF₄-LiLuF₄ и теплопроводность монокристаллов LiY_{1-x}Lu_xF₄// Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 405-410.
- Payne S.A., Smith L.K., Beach R.J., Chai B.H.T., Tassano J.H., DeLoach L.D., Kway W.L., Solarz R.W., Krupke W.F. Properties of Cr:LiSrAIF₆ Crystals for Laser Operation // Appl. Opt. 1994. V. 33. № 24. P. 5526–5536. https://doi.org/10.1364/AO.33.005526

24. *Kalisky Y*. The Physics and Engineering of Solid State Lasers // SPIE Digital Library 2006. V. TT 71. https://doi.org/10.1117/3.660249

25. Smith L.K., Payne S.A., Tassano J.B., Deloach L.D., Kway W.L., Krupke W.F. Optical and Physical Properties of the LiSrAIF₆:Cr Laser Crystal // Proc. of the 8th Optical Society of America (OSA) Meeting on Advanced Solid-State Lasers. New Orleans, 1993. Art. LL5.

https://doi.org/10.1364/ASSL.1993.LL5

26. Sellmeier W. Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien (II. Theil) // Ann. Phys Chem. 1872. V. 223. № 11. P. 386-403.

https://doi.org/10.1002/andp.18722231105

- 27. Walsh Br.M., Barnes N.P. Spectroscopy and Modeling of Solid State Lanthanide Lasers: Application to Trivalent Tm³⁺ and Ho³⁺ in YLiF₄ and LuLiF₄ // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3255–3271. https://doi.org/10.1063/1.1649808
- 28. Романова И.В. Экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств монокристаллов тетрафторидов лития-редких земель LiLnF₄ (Ln = Tb, Ho, Dy, Tm): Дис. ... канд.физ.-мат. наук по спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Казань: КФУ, 2014. 121 с.
- Zelmon D.E., Erdman E.C., Sevens K.T., Foundos G., Kim J.R., Brady A. Optical Properties of Lithium Terbium Fluoride and Implications for Performance in High Power Lasers // Appl. Opt. 2016. V. 55. № 4. P. 834–837. https://doi.org/10.1364/AO.55.000834
- Kazasidis O.S., Wittrock U. Interferometric Measurement of the Temperature Coefficient of the Refractive Index dn/dT and the Coefficient of Thermal Expansion of Pr:YLF Laser Crystals // Opt. Express. 2014.
 - V. 22. P. 30683–30696. https://doi.org/10.1364/OE.22.030683
- Woods B.W., Payne S.A., Marion J.E., Hughes R.S., Davis L.E. Thermomechanical and Thermo-Optical Properties of LiCaAlF₆:Cr³⁺ Laser Material // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1991. V. 8. № 5. P. 970–977. https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.000970
- 32. *Weber M.J.* Handbook of Optical Materials. N. Y.: CRC Press, 2003. 1224 p.
- McClure D.S. Interconfigurational and Charge Transfer Transitions // Electronic States of Inorganic Compounds. Dordrecht: Reidel, 1975. P. 1313–1398.
- 34. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths // Appl. Opt. 1963. V. 2. № 7. P. 675–686. https://doi.org/10.1364/AO.2.000675
- 35. Wegh R.T., Meijerink A., Lamminmaki R.-J., Holsa J. Extended Dieke's Diagram // J. Lumin. 2000. № 87– 89. P. 1002–1004. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00506-2
- 36. Peijzel P.S., Meijerink A., Wegh R.T., Reid M.F., Burdick G.W. A Complete Energy Level Diagram for All Trivalent Lanthanide Ions // J. Solid State Chem.

2005. V. 178. № 2. P. 448–453. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046

- 37. *Reid M.F., van Pieterson L., Wegh R.T., Meijerink A.* Spectroscopy and Calculations for 4*f*ⁿ→4*f*ⁿ⁻¹5d Transitions of Lanthanide Ions in LiYF₄ // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 22. P. 14744–14749. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.14744
- 38. Van Pieterson L., Wegh R.T., Meijerink A., Reid M.F. Emission Spectra and Trends for 4fⁿ⁻¹5d↔4fⁿ Transitions of Lanthanide Ions: Experiment and Theory // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 20. P. 9382–9392. https://doi.org/10.1063/1.1414318
- 39. Van Pieterson L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S., Meijerink A. 4fⁿ → 4fⁿ⁻¹5d Transitions of the Light Lanthanides: Experiment and Theory // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 4. Art. 045113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045113
- Peijzel P.S., Wegh R.T., Meijerink A., Hölsä J., Lamminmäki R.-J. High Energy Levels and High-Energetic Emissions of the Trivalent Holmium Ion in LiYF₄ and YF₃ // Opt. Commun. 2002. V. 204. № 1–6. P. 195–202.

https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01195-1

- 41. Wegh R. T., van Loef E. V.D., Meijerink A. Visible Quantum Cutting via Downconversion in LiGdF₄:Er³⁺, Tb³⁺ upon Er³⁺ 4f¹¹ \rightarrow 4f¹⁰5d Excitation // J. Lumin. 2000. V. 90. No 3–4. P. 111–122. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00621-3
- 42. Wegh R.T., Meijerink A. Spin-Allowed and Spin-Forbidden 4fⁿ ↔ 4fⁿ⁻¹5d Transitions for Heavy Lanthanides in Fluoride Hosts // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. Nº 15. P. 10820–10830. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10820
- 43. Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Naumov A.K., Nurtdinova L.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Efimov V.N. Spectral Characteristics of Solid Solutions LiY_{1-x}Lu_xF₄ Doped by Ce³⁺ Ions // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 9. P. 1648–1651. https://doi.org/10.1134/S1063783408090096
- 44. Апаев Р.А., Еремин М.В., Наумов А.К., Семашко В.В., Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л. Межконфигурационные 4f-5d-переходы иона Ce³⁺ в кристалле LiYF₄ // Опт. и спектр. 1998. Т. 84. № 5. С. 816-818.
- 45. *Ehrlich D.J., Moulton P.F., Osgood R.M.* Ultraviolet Solid-State Ce:YLF Laser at 325 nm // Opt. Lett. 1979. V. 4. № 6. P. 184–186. https://doi.org/10.1364/OL.4.000184
- 46. Lim K.-S., Hamilton D.C. Optical Gain and Loss Studies in Ce³⁺:YLiF₄ // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1989. V. 6. № 7. P. 1401–1406. https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.001401
- 47. Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. A New Active Medium for a Tunable Solid-State UV Laser with an Excimer Pump // Laser Phys. 1994. № 4/3. P. 480–484.
- 48. Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Spectral Kinetics of Ce³⁺ Ions in Double-Fluoride Crystals with Scheelite Structure // Phys. Solid State. 2005. V. 47. № 8. P. 1460–1462. https://doi.org/10.1134/1.2014490

- Семашко В.В. Активные среды твердотельных лазеров ультрафиолетового диапазона. Перспективы, препятствия, достижения. Saarbrucken: Palmarium Academic, 2012. 312 с.
- 50. Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Marisov M.A., Efimov V.N., Nurtdinova L.A. Characterization of Ce³⁺ and Yb³⁺ Doped LiF-LuF₃-YF₃ Solid Solutions as New UV Active Media // Proc. SPIE. 7994. P. 79940H. https://doi.org/10.1117/12.881885
- Nurtdinova L.A., Semashko V.V., Akhtyamov O.R., Korableva S.L., Marisov M.A. New All-Solid-State Tunable UV Ce³⁺,Yb³⁺:LiY_{0.4}Lu_{0.6}F₄ Laser // JETP Lett. 2013. V. 96. № 10. P. 706–708. https://doi.org/10.1134/S0021364012220092
- Semashko V.V. Problems in Searching for New Solid-State UV- and VUV Active Media: the Role of Photodynamic Processes // Phys. Solid State. 2005. V. 47. № 8. P. 1507-1511. https://doi.org/10.1134/1.2014502
- 53. Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Naumov A.K., Korableva S.L., Misra P., Haridas C. Laser Properties of the Excimer-Pumped Photochemically Stabilized Ce³⁺:LiLuF₄ Tunable UV Active Material // Proc. Int. Conf. on LASERS 2000 (Albuquerque, 2000). McLean: STS, 2001. P. 675–678.
- 54. Laroche M., Girard S., Moncourge R., Bettinelli M., Abdulsabirov R., Semashko V. Beneficial Effect of Lu³⁺ and Yb³⁺ Ions in UV Laser Materials // Opt. Mater. 2003. V. 22. № 2. P. 147–154. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00358-0
- 55. Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Nizamutdinov A.S., Zhuchkov M.S. Photodynamic Nonlinear Processes in UV Solid State Active Media and Approaches to Improving Material Laser Performance // SPIE Proc. 2001. V. 4766. Art. 17. P. 119–126. https://doi.org/10.1117/12.475323
- 56. Sarukura N., Liu Z., Segawa Y., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A. Direct Passive Subnanosecond-Pulse Train Generation from a Self-Injection-Seeded Ultraviolet Solid-State Laser // Opt. Lett. 1995. V. 20. № 6. P. 599–602.

https://doi.org/10.1364/ol.20.000599

- 57. Farukhshin I.I., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Ultra-Short Pulses UV Lasing in Multifunctional Ce:LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄ Active Medium // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 4. P. 1131–1137. https://doi.org/10.1364/OME.6.001131
- 58. Sarukura N., Dubinskii M.A., Liu Z., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Segawa Y. Ce³⁺ Activated Fluoride Crystals as Prospective Active Media for Widely Tunable Ultraviolet Ultrafast Lasers with Direct 10-nsec Pumping // IEEE J. of Sel. Top. Quantum Electron. 1995. V. 1. № 3. P. 792–804. https://doi.org/10.1109/2944.473661
- 59. Sarukura N., Liu Z., Segawa Y., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A. Ultraviolet Picosecond-Pulse Amplification in a New Solid-State-Laser Medium: Ce³⁺:LuLiF₄ // Ultrafast Phenomena IX,

Springer Series in Chemical Physics. Berlin: Springer, 1994. V. 60. P. 196–198.

 Nizamutdinov A.S., Nurtdinova L.A., Semashko V.V., Korableva S.L. Investigation of Gain Characteristics in Mixed Crystals LiMeF₄ (Me = Y, Lu, Yb) Doped by Ce³⁺ Ions // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. № 5. P. 732–738.

https://doi.org/10.1134/S0030400X14050166

61. Esterowitz L., Allen R., Kruer M., Bartoli F., Goldberg L.S., Jenssen H.P., Linz A., Nicolai V.O. Blue Light Emission by a Pr: LiYF₄− Laser Operated at Room Temperature // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 2. P. 650– 652.

https://doi.org/10.1063/1.323648

- Metz P., Hasse K., Parisi D., Hansen N.-O., Kränkel C., Tonelli M., Huber G. Continuous-Wave Pr³⁺:BaY₂F₈ and Pr³⁺:LiYF₄ Lasers in the Cyan-Blue Spectral Region // Opt. Lett. 2014. V. 39. № 17. P. 5158–5161. https://doi.org/10.1364/OL.39.005158
- 63. Sandrock T., Danger T., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T. Efficient Continuous Wave Laser Emission of Pr³⁺-Doped Fluorides at Room Temperature // Appl. Phys. B. 1994. V. 58. № 2. P. 149–151. https://doi.org/10.1007/BF01082350
- 64. Richter A., Heumann E., Huber G., Ostroumov V., Seelert W. Power Scaling of Semiconductor Laser Pumped Praseodymium-Lasers // Opt. Express. 2007. V. 15. N

 8. P. 5172–5178.
 https://doi.org/10.1364/OE 15.005172

https://doi.org/10.1364/OE.15.005172

65. Comacchia F., Di Lieto A., Tonelli M., Richter A., Heumann E., Huber G. Efficient Visible Laser Emission of GaN Laser Diode Pumped Pr-Doped Fluoride Scheelite Crystals // Opt. Express. 2008. V. 16. № 20. P. 15932–15941.

https://doi.org/10.1364/OE.16.015932

- 66. Ostroumov V., Seelert W. 1 W of 261 nm CW Generation in a Pr³⁺:LiYF₄ Laser Pumped by an Optically Pumped Semiconductor Laser at 479 nm // Proc. SPIE. Solid State Lasers XVII: Technology and Devices. 2008. V. 6871. Art. C8711K. https://doi.org/10.1117/12.767511
- 67. *Gun T., Metz P.W., Huber G.* Power Scaling of Laser Diode Pumped Pr:LiYF₄ CW Lasers: Efficient Laser Operation at 522.6 nm, 545.9 nm, 607.2 nm, and 639.5 nm // Opt. Lett. 2011. V. 36. № 6. P. 1002– 1004.

https://doi.org/10.1364/OL.36.001002

- Metz P.W., Reichert F., Moglia F., Müller S., Marzahl D.-T., Kränkel C., Huber G. High-Power Red, Orange, and Green Pr³⁺:LiYF₄ Lasers // Opt. Lett. 2014. V. 39. № 11. P. 3193–3196. https://doi.org/10.1364/OL.39.003193
- 69. Luo S., Yan X., Cui Q., Xu B., Xu H., Cai Z. Power Scaling of Blue-Diode-Pumped Pr:YLF Lasers at 523.0, 604.1, 606.9, 639.4, 697.8 and 720.9 nm // Opt. Commun. 2016. V. 380. P. 357–360. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.06.026
- Demesh M., Gusakova N., Nizamutdinov A., Morozov O., Korableva S., Yasukevich A., Kisel V., Semashko V., Kuleshov N. Comparative Study of Spectroscopic Properties of Pr³⁺-Doped LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄, LiYF₄ and LiLuF₄ crystals // Conf. on Lasers and Electro-Optic / Europe and European Quantum Electronics Conference

(CLEO/Europe-EQEC 2019) 2019. Art. 8873239. https://doi.org/10.1109/CLEOE-EQEC.2019.8873239

- Nizamutdinov A.S., Morozov O.S., Korableva S.L., Semashko V.V., Dunina E.B., Kornienko A.A., Demesh M.P., Gusakova N.V., Yasukevich A.S., Kisel V.E., Kuleshov N.V. Cross Sections, Transition Intensities, and Laser Generation at the ³P₁ → ³H₅ Transition of LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄:Pr³⁺ Crystal // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. № 2. P. 220–225. https://doi.org/10.1007/s10812-019-00803-7
- Каминский А.А. Видимая генерация на волнах пяти межмультиплетных переходов иона Pr³⁺ в LiYF₄ // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1357–1359.
- 73. Каминский А.А., Маркосян А.А., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Саркисов С.Э., Уварова Т.В. Люминесцентные свойства и стимулированное излучение ионов Pr³⁺, Er³⁺ и Nd³⁺ в тетрогональных фторидах лития-лютеция // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. С. 870–872.
- Каминский А.А., Ляшенко А.И., Исаев Н.П., Карлов В.Н., Павлович В.Л., Багаев С.Н., Буташин А.В., Ли Л.Е. Квазинепрерывный Pr³⁺:LiYF₄- лазер с λ = 0.6395 мкм и средней выходной мощностью 2.3 Вт // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 3. С. 195–196.
- 75. Hashimoto K., Kannari F. High-Power GaN Diode-Pumped Continuous Wave Pr-Doped LiYF₄ Laser // Opt. Lett. 2007. V. 32. № 17. P. 2493–2495. https://doi.org/10.1364/OL.32.002493
- 76. Lyapin A.A., Gorieva V.G., Korableva S.L., Artemov S.A., Ryabochkina P.A., Semashko V.V. Diode-Pumped LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄:Pr and LiYF₄:Pr Red Lasers // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. № 12. Art. 125801. https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/12/125801
- Каминский А.А., Курбанов К., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Уварова Т.В. Новые каналы стимулированного излучения ионов Pr³⁺ в тетрагональных фторидах LiRF₄ со структурой шеелита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 1934–1935.
- 78. *Каминский А.А.* Каскадное стимулированное излучение ионов Pr³⁺ и Ho³⁺ во фтор- и кослородсодержащих кристаллах // Квант. электрон. 1988. Т. 15. № 10. С. 1943–1944.
- 79. Sandrock T., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T. Continuous-Wave Pr,Yb:LiYF₄ Upconversion Laser in the Red Spectral Range at Room Temperature // OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers Eds Payne S.A., Pollack. C. Washington: OSA, 1996. V. 1. Art. PM1. https://doi.org/10.1364/ASSL.1996.PM1
- Heumann E., Kuec S.K., Huber G. High-Power Room-Temperature Pr³⁺, Yb³⁺:LiYF₄ Upconversion Laser in the Visible Spectral Range // Conf. on Lasers and Electro-Optics. OSA Technical Digest. 2000. Paper CMD1.
- Nikolas S., Descroix E., Guyot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. 4f² to 4f5d Excited State Absorption in Pr³⁺-Doped Crystals // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 233– 242.

https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00083-5

- 82. Nicolas S., Descroix E., Joubert M.-F., Guyot Y., Laroche M., Moncorge R., Abdulsabirov R.Yu., Naumov A.K., Semashko V.V., Tkachuk A.M., Malinowski M. Potentiality of Pr^{3+} and Pr^{3+} + Ce^{3+} -Doped Crystals for Tunable UV Upconversion Lasers // Opt. Mater. 2003. V. 22. № 2. P. 139–146. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00357-9
- 83. Gorieva V.G., Lyapin A.A., Korableva S.L., Ryabochkina P.A., Semashko V.V. Spatial Anomalies in Spectral-Kinetic Properties of Pr^{3+} -Doped Li $Y_{1-x}Lu_xF_4$ Mixed Crystals // J. Lumin. 2020. Art. 117172. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117172
- 84. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 c.
- 85. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев Л.В, Корниенко А.А., Кравченко В.Б., Малкин Б.З., Миль Б.В., Перлин Ю.Е., Петросян А.Г., Пухов К.К., Сакун В.П., Саркисов С.Э., Свешникова Е.Б., Скрипко Г.А., Старостин Н.В., Шкадаревич А.П. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 272 c.
- 86. Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds Denker B., Shklovsky E. N. Y .: Woodhead, 2013. 688 p.
- 87. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
- 88. Springer Handbook of Lasers and Optics / Ed. Träger F. N. Y.: Springer, 2007. 1331 p. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30420-5
- 89. Solid State Lasers Engineering / Ed. Koechner W. N. Y.: Springer, 2006. 750 p. https://doi.org/10.1007/0-387-29338-8
- 90. Kaminskii A.A. Laser Crystals and Ceramics: Recent Advances // Laser Photon. Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93-177.
 - https://doi.org/10.1002/lpor.200710008
- 91. Ma Q., Ho M., Zhao J. High-Energy High-Efficiency Nd:YLF Laser End-Pump by 808 nm Diode // Opt. Commun. 2018. V. 413. P. 220-223. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.12.058
- 92. Dubinskii M.A., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Semashko V.V. Effi-cient LaF₃:Nd³⁺-Based Vacuum-Ultraviolet Laser at 172 nm // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1992. V. 9. № 6. P. 1148-1150. https://doi.org/10.1364/JOSAB.9.001148
- 93. Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. On the Development of New VUV and UV Solid-State Laser Sources for Photochemical Applications // Laser Chem. 1993. V. 13. P. 143-150. https://doi.org/10.1155/1993/75972
- 94. Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. Some Restrictions in Obtaining UV-Lasing from High-Lying 4f³-Levels of Nd³⁺ in Crystals // OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers / Eds. Chase L.L., Pinto A.A. New Mexico. 1992. V. 13. Art. LT4.

https://doi.org/10.1364/ASSL.1992.LT4

95. Lenth W., Macfarlane R.M. Excitation Mechanisms for Upconversion Lasers // J. Lumin. 1990. V. 45.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ Nº 5 2022 том 58

P. 346-350.

https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90190-M

96. Martín I.R., Guvot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R.Yu., *Korableva S.L., Semashko V.V.* Stark Level Structure and Oscillator Strengths of Nd³⁺ Ion in Different Fluoride Single Crystals // J. Alloys Compd. 2001. V. 323–324. P. 763–767. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01080-5

- 97. Demesh M.P., Kurilchik S.V., Gusakova N.V., Yasukevich A.S., Kisel V.E., Nizamutdinov A.S., Marisov M.M., Aglyamov R.D., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V., Kuleshov N.V. Growth, Spectroscopy and Continuous-Wave Laser Performance of $Nd^{3+}:LiLu_{0.65}Y_{0.35}F_4$ Crystal // Laser Phys. 2018. V. 28. № 4. Art. 45802. https://doi.org/10.1088/1555-6611/aaa5c3
- 98. Shinn M.D., Krupke W.F., Solarz R.W., Kirchoff T.A. Spectroscopic and Laser Properties of Pm³⁺ // IEEE J. Quant. Electron. 1988. V. 24. № 6. P. 1100–1108. https://doi.org/10.1109/3.232
- 99. Krupke W.F., Shinn M.D., Kirchoff T.A., Finch C.B., Boatner L.A. Promethium-Doped Phosphate Glass Laser at 933 and 1098 nm // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 26. P. 2186-2188. https://doi.org/10.1063/1.98934
- 100. Kaminskii A.A., Li L. Spectroscopic Quality of Laser Media with Nd^{3+} and Pm^{3+} Ions // Sov. Tech. Phys. Lett. 1975. V. 1. P. 256-258.
- 101. Wortman D. E., Morrison C.A. Laser Considerations for Triply Ionized Promethium in LiYF₄ // IEEE J. Quant. Electron. 1973. V. QE-9. P. 956-958. https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077769
- 102. Shinn M.D., Krupke W.F., Kirchoff T.A., Finch B., Boatner L.A. Promethium (Pm³⁺) Solid State Laser // Conf. on Lasers and Electro-Optics, (April 27-May 1), Baltimore, 1987. ThU17-1.
- 103. Kazakov B.N., Orlov M.S., Petrov M.V., Stolov A.L., Tkachuk A.M. Induced Emission of Sm³⁺ Ion in the Visible Region of the Spectrum // Opt. Spectrosc. 1979. V. 47. P. 676-678.
- 104. Jenssen H.P. Visible (Orange) Laser Emission from Sm³⁺ Doped LiTbF₄ // OSA Technical Digest of Advanced Solid-State Lasers. 1995. Art. ME273. P. 73.
- 105. Marzahl D.-T., Metz P.W., Krankel C., Huber G. Spectroscopy and Laser Operation of Sm³⁺-Doped Lithium Lutetium Tetrafluoride (LiLuF₄) and Strontium Hexaaluminate (SrAl₁₂O₁₉) // Opt. Express. 2015. V. 23. № 16. P. 21118-21127. https://doi.org/10.1364/OE.23.021118
- 106. Demesh M., Yasukevich A., Kisel V., Dunina E., Korn-ienko A., Dashkevich V., Orlovich V., Castellano-Hernández E., Kränkel Ch., Kuleshov N. Spectroscopic Properties and Continuous-Wave Deep-Red Laser Operation of Eu^{3+} -Doped LiYF₄ // Opt. Lett. 2018. V. 43. P. 2364-2367. https://doi.org/10.1364/OL.43.002364
- 107. Chang N.C. Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3500-3504. https://doi.org/10.1063/1.1729247
- 108. O'Connor J.R. Optical and Laser Properties of Nd³⁺and Eu^{3+} -Doped YVO₄ // Trans. Metall. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 362.

- 109. Bagayev S.N., Dashkevich V.I., Orlovich V.A., Vatnik S.M., Pavlyuk A.A., Yurkin A.M. 25% Eu:KGd(WO₄)₂ Laser Crystal: Spectroscopy and Lasing on the ⁵D₀ → ⁷F₄ Transition // Quant. Electron. 2011. V. 41. № 3. P. 189–192.
- 110. Dashkevich V.I., Bagayev S.N., Orlovich V.A., Bui A.A., Loiko P.A., Yumashev K.V., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Vatnik S.M., Pavlyuk A.A. Red Eu,Yb:KY(WO₄)₂ Laser at ~702 nm // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. № 8. Art. 085001. https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/8/085001
- Demesh M.P., Castellano-Hernández E., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Dashkevich V.I., Orlovich V.A., Kränkel C., Kuleshov N.V. Spectroscopy and Laser Operation of Eu³⁺:LiYF₄ // Proc. Int. Conf. Laser Optics (ICLO 2018). Saint Petersburg, 2018. R1-39. P. 28.
- Azamatov Z.T., Arsenyev P.A., Chukichev M.V. Spectra of Gadolinium in YAG Single Crystals // Opt. Spectrosc. 1970. V. 28. P. 156.
- 113. Sytsma J., van Schaik W., Blasse G. Vibronic Transitions in the Emission Spectra of Gd³⁺ in Several Rare-Earth Compounds // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 2. P. 419–429. https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90093-F
- 114. Wegh R.T., Donker H., Meijerink A., Lamminmäki R.J., Hölsä J. Vacuum-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Cutting for Gd³⁺ in LiYF₄ // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 21. P. 13841–13848. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13841
- 115. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Makhov V.N., Malkin B.Z., Solovyev O.V., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Vacuum-Ultraviolet 5d-4f Luminescence of Gd³⁺ and Lu³⁺ Ions in Fluoride Matrices // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. 075111. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.075111
- 116. Wegh R., Donker H., van Loef E.V., Oskam K., Meijerink A. Quantum Cutting Through Down-Conversion in Rare-Earth Compounds // J. Lumin. 2000. V. 87– 89. P. 1017–1019. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00514-1
- Feldmann C., Jüstel T., Ronda C., Wiechert D. Quantum Efficiency of Down-Conversion Phosphor LiGdF₄:Eu // J. Lumin. 2001. V. 92. № 3. P. 245– 254.
 - https://doi.org/10.1016/s0022-2313(00)00240-4
- 118. Jenssen H., Castleberry D., Gabbe D., Linz A. Stimulated Emission at 5445 Å in Tb³⁺:YLF // IEEE J. Quant. Electron. 1973. V. 9. № 6. P. 665. https://doi.org/10.1109/jqe.1973.1077559
- 119. Castellano-Hernández E., Kalusniak S., Metz P.W., Kränkel C. Diode-Pumped Laser Operation of Tb³⁺:LiLuF₄ in the Green and Yellow Spectral Range // Laser Photon. Rev. 2020. Art. 1900229. https://doi.org/10.1002/lpor.201900229
- Metz P.W., Marzahl D.-T., Majid A., Kränkel C., Huber G. Efficient Continuous Wave Laser Operation of Tb³⁺-Doped Fluoride Crystals in the Green and Yellow Spectral Regions // Laser Photon. Rev. 2016. V. 10. N
 ^Q 2. P. 335-344.

https://doi.org/10.1002/lpor.201500274

 Kalusniak S., Tanaka H., Castellano-Hernández E., Kränkel C. UV-Pumped Visible Tb³⁺-Lasers // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 6170–6173. https://doi.org/10.1364/OL.411072

- 122. Chen H., Uehara H., Kawase H., Yasuhara R. Efficient Visible Laser Operation of Tb:LiYF₄ and LiTbF₄ // Opt. Express. 2020. V. 28. № 8. P. 10951–10959. https://doi.org/10.1364/OE.385020
- 123. Metz P.W., Marzahl D.-T., Huber G., Kränkel C. Performance and Wavelength Tuning of Green Emitting Terbium Lasers // Opt. Express. 2017. V. 25. № 5. P. 5716–5724. https://doi.org/10.1364/OE.25.005716
- 124. Tkachuk A., Ivanova S., Isaenko L., Yeliseeve A., Payne S., Solarz R., Nostrand M., Page R., Payne S. Comparative Spectroscopic Study of the Dy³⁺ Doped Double Chloride and Double Fluoride Crystals for Teleconnunication Amplifiers and IR Lasers // Acta Phys. Pol. A. 1999. V. 95. № 3. P. 381–394.
- 125. Davydova M.P., Zdanovich S.B., Kazakov B.N., Korableva S.L., Stolov A.L. Stark Structure of the Spectrum of the Dy³⁺ Ion in a LiYF₄ Crystal // Opt. Spectrosc. 1977. V. 42. P. 327–328.
- 126. Bigotta S., Tonelli M., Cavalli E., Belletti A. Optical Spectra of Dy³⁺ in KY₃F₁₀ and LiLuF₄ Crystalline Fibers // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 13–17. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.05.008
- 127. Brik M.G., Ishii T., Tkachuk A.M., Ivanova S.E., Razumova I.K. Calculations of the Transitions Intensities in the Optical Spectra of Dy³⁺:LiYF₄ // J. Alloys Compd. 2004. V. 374. P. 63–68. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.142
- 128. Cavalli E. Optical Spectroscopy of Dy³⁺ in Crystalline Hosts: General Aspects, Personal Considerations and Some News // Opt. Mater. X. 2019. V. 1. Art. 100014. https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100014
- 129. Bowman S.R., Condon N.J., O'Connor S., Rosenberg A. Diode-Pumped Dysprosium Laser Materials // Proc. SPIE. 2009. V. 7325. Art. 732507. https://doi.org/10.1117/12.819196
- 130. Kränkel C., Marzahl D., Moglia F., Huber G., Metz P.W. Out of the Blue: Semiconductor Laser Pumped Visible Rare-Earth Doped Lasers // Laser Photon. Rev. 2016. V. 10. № 4. P. 548–568. https://doi.org/10.1002/lpor.201500290
- 131. Barnes N.P., Allen R.E. Room Temperature Dy:YLF Laser Operation at 4.34 μm // IEEE J. Quant. Electron. 1991. V. 27. № 2. P. 277–282. https://doi.org/10.1109/3.78231
- 132. Dubinskii M.A., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. Linear YAG:Nd³⁺-Laser Radiation Convertor to Emission of 3 mkm Wavelength Region Based on LiYF₄:Dy³⁺ Crystal // 4 All-Union Conf. "Laser Optics'90". Leningrad, USSR, 1990. P. 57.
- 133. Bolognesi G., Paris D.I., Calonico D., Costanzo G.A., Levi F., Metz P.W., Kränkel C., Huber G., Tonelli M. Yellow Laser Performance of Dy³⁺ in Co-Doped Dy,Tb:LiLuF₄ // Opt. Lett. 2014. V. 39. P. 6628– 6631.

https://doi.org/10.1364/OL.39.006628

134. Li N., Liu B., Shi J.-J., Xue Y.-Y., Zhao H.-Y., Shi Z.-L., Hou W.-T., Xu X.-D., Xu J. Research Progress of Rare-Earth Doped Laser Crystals in Visible Region // J. In-

508

573-589

org. Mater. 2019. V. 34. № 6. P. 573-589. https://doi.org/10.15541/jim20180403

135. *Kalisky Y., Kagan J., Lotem H., Sagie D.* Continuous Wave Operation of Multiply Doped Ho:YLF and Ho:YAG Laser // Opt. Commun. 1988. V. 65. № 5. P. 359–363.

https://doi.org/10.1016/0030-4018(88)90103-4

- 136. Cockayne B., Plant J.G., Clay R.A. The Czochralski Growth and Laser Characteristics of Li(Y, Er, Tm, Ho)F₄ and Li(Lu, Er, Tm, Ho)F₄ Scheelite Single Crystals. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 54. № 3. P. 407–413. https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90491-7
- 137. Dischler B., Wettling W. Investigation of the Laser Materials YAIO₃:Er and LiYF₄:Ho // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. P. 1115–1124. https://doi.org/10.1088/0022-3727/17/6/008
- 138. *Hemmati H.* Efficient Holmium: Yttrium Lithium Fluoride Laser Longitudinally Pumped by a Semiconductor Laser Array // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N
 ^Q 8. P. 564–565. https://doi.org/10.1063/1.98348
- 139. *Hemmati H.* 2.07-µm CW Diode-Laser-Pumped Tm,Ho:YLiF₄ Room-Temperature Laser // Opt. Lett. 1989. V. 14. № 9. P. 435–437. https://doi.org/10.1364/OL.14.000435
- 140. Chicklis E., Naiman C., Esterowitz L., Allen R. Deep Red Laser Emission in Ho:YLF // IEEE J. Quant. Electron. 1977. V. 13. № 11. P. 893–895. https://doi.org/10.1109/JQE.1977.1069254
- 141. Jani M.G., Barnes N.P., Murray K.E., Hart D.W., Quarles G.J., Castillo V.K. Diode-Pumped Ho:Tm:LuLiF₄ Laser at Room Temperature // IEEE J. Quant. Electron. 1997. V. 33. № 1. P. 112–115. https://doi.org/10.1109/3.554905
- 142. Esterowitz L. Diode Pumped Holmium, Thulium and Erbium Lasers between 2 and 3 Micrometers Operating CW at Room Temperature // Opt. Eng. 1990. V. 29. № 6. P. 676–680. https://doi.org/10.1117/12.55628
- 143. Esterowitz L., Eckardt R.C., Allen R.E. Long-Wavelength Stimulated Emission via Cascade Laser Action in Ho:YLF // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. № 3. P. 236–239. https://doi.org/10.1063/1.91083
- 144. Veronesi S., Zhang Y., Tonelli M., Schellhorn M. Efficient Laser Emission in Ho³⁺:LiLuF₄ Grown by Micro-Pulling Down Method // Opt. Express. 2012. V. 20. № 17. P. 18723–18731. https://doi.org/10.1364/OE.20.018723
- 145. Kaminskii A.A. Stimulated Emission Spectroscopy of Ln³⁺ Ions in Tetragonal LiLuF₄ Fluoride // Phys. Status Solidi A. 1986. V. 97. № 1. P. K53–K58. https://doi.org/10.1002/pssa.2210970145
- 146. *Reichert F.* Praseodymium- and Holmium-Doped Crystals for Lasers Emitting in the Visible Spectral Region // PhD Thesis. Hamburg. 2013. 166 p.
- 147. *Erbil A., Jenssen H.P.* Tunable Ho⁺³:YLF Laser at 2.06 μm // Appl. Opt. 1980. V. 19. № 11. P. 1729–1730. https://doi.org/10.1364/AO.19.001729
- 148. Антипенко Б.М., Подколзина И.Г., Томашевич Ю.В. LiYbF₄:Ho³⁺ как активная среда для лазерного

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

конвертера // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 3. С. 647–648.

- 149. Антипенко Б.М., Воронин С.П., Подколзина И.Г., Мак А.А., Томашевич Ю.В. 2.06 мкм лазерный конвертер излучения неодимого лазера // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. № 4. С. 80–83.
- 150. Морозов А.М., Подколзина И.А., Ткачук А.М., Федоров В.А., Феофилов П.П. Люминесценция и стимулированное излучение литий-эрбиевых и литийгольмиевых двойных фторидов // Опт. и спектроск. 1975. Т. 39. С. 605–607.
- 151. Ткачук А.М. Спектроскопические и лазерные свойства концентрированных редкоземельных кристаллов. Соединения празеодима, гольмия и эрбия // Спектроскопия кристаллов / Под ред. Каплянского А.А. Ленинград: Наука, 1985. С. 42–59.
- 152. Reichert F., Moglia F., Metz P. W., Arcangeli A., Marzahl D.-T., Veronesi S., Parisi D., Fechner M., Tonelli M., Huber G. Prospects of Holmium-Doped Fluorides as Gain Media for Visible Solid State Lasers // Opt. Mater. Express. 2014. V. 5. № 1. P. 88–101. https://doi.org/10.1364/OME.5.000088
- 153. Li Ch., Zhang Y., Zhang X., Miao D., Lin H., Tonelli M., Zeng F., Liu J. Spectral Properties and Parameters Calculation of Er:LiGdF₄ Crystal // Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. P. 1161–165. https://doi.org/10.4236/msa.2011.28156
- 154. Ткачук А.М., Клокишнер С.И., Петров М.В. Самотушение люминесценции в концентрированных кристаллах двойных фторидов лития-эрбия и лития гольмия // Опт. и спектрск. 1985. Т. 49. С. 802–811.
- 155. Hebert T., Wannemacher R., Lenth W., Macfarlane R.M. Blue and Green CW Upconversion Lasing in Er:YLiF₄ // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 17. P. 1727–1729. https://doi.org/10.1063/1.104048
- 156. Xie P., Rand S.C. Continuous-Wave, Fourfold Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 3125–3127. https://doi.org/10.1063/1.110224
- 157. McFarlane R.A. Dual Wavelength Visible Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2301–2302. https://doi.org/10.1063/1.101108
- 158. *McFarlane R.A.* High-Power Visible Upconversion Laser // Opt. Lett. 1991. V. 16. № 18. P. 1397–1399. https://doi.org/10.1364/ol.16.001397
- 159. Xie P., Rand S.C. Visible Cooperative Upconversion Laser in Er:LiYF₄// Opt. Lett. 1992. V. 17. № 17. P. 1198–1200. https://doi.org/10.1364/OL.17.001198
- 160. Brede R., Danger T., Heumann E., Huber G. Room Temperature Green Laser Emission of Er:LiYF₄ // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 9. P. 729–730. https://doi.org/10.1063/1.109942
- 161. Brede R., Heumann E., Koetke J., Danger T., Huber G., Chai B. Green Up-Conversion Laser Emission in Er-Doped Crystals at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 15. P. 2030–2031. https://doi.org/10.1063/1.110581

- 162. Möbert P.E.-A., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T. Green Er³⁺:YLiF₄ Upconversion Laser at 551 nm with Yb³⁺ Codoping: a Novel Pumping Scheme // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 18. P. 1412–1414. https://doi.org/10.1364/OL.22.001412
- 163. Heine F., Heumann E., Möbert P., Huber G., Chai B.H.T. Room Temperature CW Green Upconversion Er³⁺:YLiF₄-Laser Pumped Near 970 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Chai B. and Payne S. Washington: OSA, 1995. V. 24. Art. VL3.
- 164. Петров М.В., Ткачук А.М. Оптические спектры и многочастотная генерация вынужденного излучения кристаллов LiYF₄-Er³⁺ // Опт. и спектрск. 1978. Т. 45. № 1. С. 147–155.
- 165. *Антипенко Б.М., Раба О.Б., Сейранян К.Б., Сухарева Л.К.* Квази-непрерывная генерация LiYF₄:Er:Pr на 0.85 мкм // Квант. электрон. 1983. Т. 13. № 9. С. 1874–1877.
- 166. *Ткачук А.М., Петров М.В., Кораблева С.Л., Подколзина И.Г.* Кристаллы YLF:Ег и YLF:Nd как активные среды твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона // Изв. АН СССР. Сер.физ. 1988. Т. 52. № 3. С. 537–541.
- 167. Pollock S.A., Chang D.B., Birnbaum M. Threefold Upconversion Laser at 0.85, 1.23 and 1.73 mm in Er:YLF Pumped with a 1.53 mm Er Glass Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 869–871. https://doi.org/10.1063/1.100842
- 168. Möbert P.E., Heumann E., Petermann K., Huber G., Chai B.H.T. Efficient Room-Temperature Continuous-Wave Upconversion-Pumped Er:YLiF₄ Laser at 850 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Bosenberg W., Fejer M., OSA Trends in Optics and Photonics Series. Washington: Opt. Soc. Am., 1998. V. 19. paper VL7. https://doi.org/10.1364/ASSL.1998.VL7
- 169. Кораблева С.Л., Ливанова Л.Д., Петров М.В., Ткачук А.М. Вынужденное излучение ионов Er³⁺ в кристаллах LiYF₄ // ЖТФ. 1981. Т. LI. С. 2572– 2575.
- 170. Pinto J.F., Rosenblatt G.H., Esterowitz L. Continuous-Wave Laser Action in Er³⁺:YLF at 3.41 mm // Electron. Lett. 1994. V. 30. P. 1596–1598. https://doi.org/10.1049/el:19941085
- 171. Kintz G.J., Alban R., Esterowitz L. CW and Pulsed 2.8 μm Laser Emission from Diode-Pumped Er³⁺:LiYF₄ at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1553–1555. https://doi.org/10.1063/1.97777
- 172. Pollack S.A., Chang D.B. Ion-Pair Upconversion Pumped Laser Emission in Er³⁺ Ions in YAG, YLF, SrF₂, and CaF₂ Crystals // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2885–2893. https://doi.org/10.1063/1.341572
- 173. Schmaul B., Huber G., Clausen R., Chai B., LiKamWa P., Bass M. Er³⁺:YLiF₄ Continuous Wave Cascade Laser Operation at 1620 and 2810 nm at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 541–543. https://doi.org/10.1063/1.108904
- 174. Jensen T., Chai B.H.T., Diening A., Huber G. Investigation of Diode-Pumped 2.8-μm Er:LiYF₄ Lasers with Various Doping Levels // Opt. Lett. 1996. V. 21. № 8.

P. 585-587.

https://doi.org/10.1364/OL.21.000585

- 175. *Moglia F.* Upconversion Lasers and Other Applications of Er³⁺-Doped Fluoride Crystals // PhD Thesis. Universität Hamburg, 2013. 247 p.
- 176. Moglia F, Müller S., Reichert F, Metz P.W., Calmano T., Kränkel C., Heumann E., Huber G. Efficient Upconversion-Pumped Continuous Wave Er³⁺:LiLuF₄ Lasers // Opt. Mater. 2015. V. 42. P. 67–173. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.004
- 177. Каминский А.А., Маркосян А.А., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Саркисов С.Э., Уварова Т.В. Люминесцентные свойства и стимулированное излучение ионов Pr³⁺, Nd³⁺ и Er³⁺ в тетрагональном фториде иттрия-лютеция // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 870–873.
- 178. Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Laser Performance of In-Band Pumped Er:LiYF₄ and Er:LiLuF₄ Crystals // Quant. Electron. 2016. V. 46. № 2. P. 95–99. https://doi.org/10.1070/QEL15974
- 179. Brede R., Heumann E., Danger T., Huber G., Chai B.H.T. Room Temperature Green Upconversion Lasing in Erbium-Doped Fluorides // OSA Proc. Adv. Solid State Lasers / Eds. Fan T.Y., Chai B.H.T. Washington: OSA, 1995. V. 20. paper VS6. P. 348–351. https://doi.org/10.1364/ASSL.1994.VS6
- 180. Петров М.В., Ткачук А.М., Феофилов П.П. Многочастотная и каскадная генерация вынужденного излучения ионов Ho³⁺ и Er³⁺ в кристаллах LiYF₄ и задержанная генерация вынужденного послесвечения ионов Ho³⁺ // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 5. С. 654–658.
- 181. Каминский А.А., Саркисов С.Е., Сейранян К.Б., Федоров В.А. Генерация стимулированного излучения на волнах пяти каналов ионов Er³⁺ в самоактивированном кристалле LiErF₄ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 527–528.
- 182. Ter-Gabrielyan N., Fromzel V. Cascade Generation at 1.62, 1.73 and 2.8 µm in the Er:YLF Q-Switched Laser // Opt. Express. 2019. V. 27. № 15. P. 20199–20210. https://doi.org/10.1364/OE.27.020199
- 183. Ткачук А.М., Петрова М.В., Ливанова Л.Д., Кораблева С.Л. Импульсно-периодический YLF:Er³⁺, Pr³⁺ лазер на длине волны 0.8503 мкм // Опт. и спектроск. 1983. Т. 54. № 6. С. 1120–1123.
- 184. Knowles D.S., Jenssen H.P. Upconversion versus Pr-Deactivation for Efficient 3 mm Laser Pperation in Er // IEEE J. Quant. Electron. 1992. V. 28. P. 119–1208. https://doi.org/10.1109/3.135247
- 185. Tkachuk A., Razumova I., Malyshev A., Gapontsev V. Population of Lasing Erbium Levels in YLF:Er³⁺ Crystals under Upconversion CW LD Pumping // J. Lumin. 2001. V. 94. P. 317–320. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00393-3
- 186. Nguyen D.C., Faulkner G.E., Dulick M. Blue-Green (450-nm) Upconversion Tm³⁺:YLF Laser // Appl. Opt. 1989. V. 28. № 17. P. 3553–3555. https://doi.org/10.1364/AO.28.003553

- 187. Nguyen D.C., Faulkner G.E., Weber M.E., Dulick M. Blue Upconversion Thulium Laser // Proc. SPIE. 1990. V. 1223. P. 54–63. https://doi.org/10.1117/12.18393
- 188. Hebert T., Wannemacher R., Macfarlane R.M., Lenth W. Blue Continuously Pumped Upconversion Lasing in Tm:YLiF₄ // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. № 21. P. 2592–2594. https://doi.org/10.1063/1.106919
- 189. Heine F, Ostroumov V, Heumann E., Jensen T., Huber G., Chai B.H.T. CW Yb, Tm:LiYF₄ Upconversion Laser at 650 nm, 800 nm, and 1500 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Chai B., Payne S. Washington: Opt. Soc. Am., 1995. V. 24. Art. VL4.
- 190. *Каминский А.А.* Два канала генерации ионов Tm³⁺ во фторидах лития-иттрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 8. С. 1388–1390.
- 191. Rosenblatt G.H., Stoneman R.C., Esterowitz L. Diode-Pumped Room-Temperature CW 1.45-µm Tm;Tb:YLF Laser // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Dube G. Washington: Opt. Soc. Am., 1990. V. 6. Art. DPL8.

https://doi.org/10.1364/ASSL.1990.DPL8

- 192. *Stoneman R.C., Esterowitz L.* Continuous-Wave 1.50μm Thulium Cascade Laser // Opt. Lett. 1991. V. 16. № 4. P. 232–234.
 - https://doi.org/10.1364/OL.16.000232
- 193. Diening A., Möbert P.E.-A., Huber G. Diode-Pumped Continuous-Wave, Quasi-Continuous-Wave, and Q-Switched Laser Operation of Yb³⁺, Tm³⁺:YLiF₄ at 1.5 and 2.3 μm // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 5900–5904. https://doi.org/10.1063/1.368876
- 194. Braud A., Girard S., Doualan J.L., Thuau M., Moncorgé R., Tkachuk A.M. Energy-Transfer Processes in Yb:Tm-Doped KY₃F₁₀, LiYF₄, and BaY₂F₈ Single Crystals for Laser Operation at 1.5 and 2.3 μm // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 8. P. 5280–5292. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5280
- 195. Ketteridge P.A., Bundi P.A., Knights M.G., Chicklis E.P. An All Solid-State 7 watt CW, Tunable Tm:YLF Laser // OSA TOPS. Advanced Solid State Lasers 1997 / Eds. Pollock C.R., Bosenberg W.R. Washington: Opt. Soc. Am., 1997. V. 10. P. 197–198. Art. LS2. https://doi.org/10.1364/ASSL.1997.LS2
- 196. Dergachev A., Wall K., Moulton P.F. A CW Side-Pumped Tm: YLF Laser // OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers / Eds. Fermann M., Marshall L. Trends in Optics and Photonics Series. OSA. Washington: Opt. Soc. Am., 2002. V. 68 Paper WA1. https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI= ASSL-2002-WA1
- 197. Schellhorn M., Ngcobo S., Bollig C. High-Power Diode-Pumped Tm:YLF Slab Laser // Appl. Phys. B. 2009. V. 94. P. 195–198. https://doi.org/10.1007/s00340-008-3269-y
- 198. Strauss H.J., Esser M.J.D., King G., Maweza L. Tm:YLF Slab Wavelength-Selected Laser // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 1165–1170. https://doi.org/10.1364/OME.2.001165
- 199. Loiko P., Serres J.M., Mateos X., Tacchini S., Tonelli M., Veronesi S., Parisi D., Lieto A.D., Yumashev K., Grieb-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

ner U., Petrov V. Comparative Spectroscopic and Thermo-Optic Study of Tm:LiLnF₄ (Ln = Y, Gd, and Lu) Crystals for Highly-Efficient Microchip Lasers at $\sim 2 \,\mu$ m // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 844–854. https://doi.org/10.1364/OME.7.000844

- 200. Berrou A., Collett O.J.P., Morris D., Esser M.J.D. Comparative Study of High Power Tm:YLF and Tm:LLF Slab Lasers in Continuous Wave Regime // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 10559–10572. https://doi.org/10.1364/OE.26.010559
- 201. Coluccelli N., Galzerano G., Laporta P., Cornacchia F., Parisi D., Tonelli M. Tm-Doped LiLuF₄ Crystal for Efficient Laser Action in the Wavelength Range from 1.82 to 2.06 μm // Opt. Lett. 2007. V. 32. № 14. P. 2040–2042. https://doi.org/10.1364/OL.32.002040
- 202. Cornacchia F, Di Lieto A., Tonelli M. LiGdF₄:Tm³⁺: Spectroscopy and Diode-Pumped Laser Experiments // Appl. Phys. B. 2009. V. 96. № 2–3. P. 363–368. https://doi.org/10.1007/s00340-009-3555-3
- 203. Oreshkov B., Veronesi S., Tonelli M., Lieto A., Petrov V., Griebner U., Mateos X., Buchvarov I. Tm³⁺:LiGdF₄ Laser, Passively Q-Switched with a Cr²⁺:ZnSe Saturable Absorber // IEEE Photon. J. 2015. V. 7. Art. 1502206.
 - https://doi.org/10.1109/JPHOT.2015.2427737
- 204. Антипенко Б.М., Мак А.А., Раба О.Б., Сейранян К.Б., Уварова Т.В. Новый лазерный переход иона Tm³⁺ // Квант. электрон. 1983. Т. 10. № 4. С. 889–992.
- 205. Bear J.W., Knights M.G., Chicklis E.P., Jenssen H.P. XeF-Pumped Tm:YLF: an Excimer Excited Storage Laser // Technical Digest of Topical Meeting on Excimer Lasers. OSA. Washington (DC). 1979. Art. ThAl.
- 206. Esterowitz L., Allen R., Eckardt R. Cascade Laser Action in Tm³⁺:YLF // The Rare Earths in Modern Science and Technology / Eds. McCarthy G.I., Silber H.B., Rhyne J.J., N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 3. P. 159– 162.
- 207. Walsh B.M., Barnes N.P., Di Bartolo B. Branching Ratios, Cross Sections, and Radiative Lifetimes of Rare Earth Ions in Solids: Application to Tm³⁺ and Ho³⁺ Ions in LiYF₄ // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 5. P. 2772–2787. https://doi.org/10.1063/1.367037
- 208. Tkachuk A.M., Razumova I.K., Joubert M.-F., Moncorge R. Up-Conversion in YLF:Yb³⁺,Tm³⁺ Laser Crystals // Proc. SPIE. Laser Optics'98: Solid State Lasers. 1998. V. 3682. P. 76–82. https://doi.org/10.1117/12.334799
- 209. Bensalah A., Guyot Y., Brenier A., Sato H., Fukuda T., Boulon G. Spectroscopic Properties of Yb³⁺:LuLiF₄ Crystal Grown by the Czochralski Method for Laser Applications and Evaluation of Quenching Processes: a Comparison with Yb³⁺:YLiF₄ // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. № 1–2. P. 15–26. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.086
- 210. Kawanaka J., Nishioka H., Inoue N., Ueda K. Tunable Continuous-Wave Yb:YLF Laser Operation with a Diode-Pumped Chirped-Pulse Amplification System // Appl. Opt. 2001. V. 40. № 21. P. 3542–3546. https://doi.org/10.1364/AO.40.003542

- 211. Vannini M., Toci G., Alderighi D., Parisi D., Cornacchia F., Tonelli M. High Efficiency Room Temperature Laser Emission in Heavily Doped Yb:YLF // Opt. Express. 2007. V. 15. № 13. P. 7994–8002. https://doi.org/10.1364/OE.15.007994
- 212. Pirri A., Alderighi D., Toci G., Vannini M., Nikl M., Sato H. Direct Comparison of Yb³⁺:CaF₂ and Heavily Doped Yb³⁺:YLF as Laser Media at Room Temperature // Opt. Express. 2009. V. 17. № 20. P. 18312–18319.

https://doi.org/10.1364/OE.17.018312

- 213. Alderighi D., Pirri A., Toci G., Vannini M. Tunability Enhancement of Yb:YLF Based Laser // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 2236–2241. https://doi.org/10.1364/OE.18.002236
- 214. Bolaños W., Starecki F., Braud A., Doualan J.-L., Moncorgé R., Camy P. 28 W End-Pumped Yb³⁺:LiYF₄ Waveguide Laser // Opt. Lett. 2013. V. 38. № 24. P. 5377-5380.
 https://doi.org/10.1364/OL.38.005377

https://doi.org/10.1364/OL.38.005377

- 215. Coluccelli N., Galzerano G., Bonelli L., Di Lieto A., Tonelli M., Laporta P. Diode-Pumped Passively Mode-Locked Yb:YLF Laser // Opt. Express. 2008. V. 16. № 5. P. 2922–2927. https://doi.org/10.1364/OE.16.002922
- 216. Pirzio F., Fregnani L., Volpi A., Lieto A.D., Tonelli M., Agnesi A. 87 fs Pulse Generation in a Diode-Pumped Semiconductor Saturable Absorber Mirror Mode-Locked Yb:YLF Laser // Appl. Opt. 2016. V. 55. № 16. P. 4414–4417. https://doi.org/10.1364/AO.55.004414

https://doi.org/10.1364/AO.55.004414

217. Kawanaka J., Yamakawa K., Nishioka H., Ueda K. 30mJ, Diode-Pumped, Chirped-Pulse Yb:YLF Regenerative Amplifier // Opt. Lett. 2003. V. 28. № 21. P. 2121–2123.
https://doi.org/10.12(4/c1.28.00212)

https://doi.org/10.1364/ol.28.002121

- 218. Kawanaka J., Yamakawa K., Nishioka H., Ueda K. Improved High-Field Laser Characteristics of a Diode-Pumped Yb:LiYF₄ Crystal at Low Temperature // Opt. Express. 2002. V. 10. № 10. P. 455–460. https://doi.org/10.1364/oe.10.000455
- 219. Rand D., Miller D., Ripin D.J., Fan T.Y. Cryogenic Yb³⁺-Doped Materials for Pulsed Solid-State Laser Applications // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. № 3. P. 434–450. https://doi.org/10.1264/opp.1.000424

https://doi.org/10.1364/ome.1.000434

 Demirbas U., Kellert M., Thesinga J., Thesinga J., Hua Y., Reuter S., Kärtner F.X., Pergament M. Comparative Investigation of Lasing and Amplification Performance in Cryogenic Yb:YLF Systems // Appl. Phys. B. 2021. V. 127. Art. 46.

https://doi.org/10.1007/s00340-021-07588-8

- 221. Тавшунский Г.А., Хабибулаев П.К., Халиков О.Т., Сейранян К.Б. Радиационное окрашивание кристаллов LiYF₄ // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 3. С. 803– 805.
- 222. Combes C.M., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Pedrini C., Den Hartog H.W., Gesland J.Y., Rodnyie P.A. Optical and Scintillation Properties of Ce³⁺ Doped LiYF₄ and LiLuF₄ Crystals // J. Lumin. 1997. V. 71. P. 65–70. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00118-4
- 223. Fukabori A., Yokota Y., Yanagida T., Moretti F., Chani V., Kawaguchi N., Kamada K., Yoshikawa A. Effect of Ce Doping on Scintillation Characteristics of LiYF₄ Gamma-Ray Detection // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2011. V. 631. P. 68-72. https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.102
- 224. Qiu Z., Wang S.-H., Wang W., Wu S.-F. Polymer Composites Entrapped Ce-Doped LiYF₄ Microcrystals for High-Sensitivity X-ray Scintillation and Imaging // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 26. P. 29835–29843. https://doi.org/10.1021/acsami.0c07765
- 225. Kamada K., Hishinuma K., Kurosawa S., Yamaji A., Shoji Y., Ohashi Y., Yokota Y., Yoshikawa A. Growth and Scintillation Properties of Tb Doped LiGdF₄/LiF Eutectic Scintillator // Opt. Mater. 2016. V. 61. P. 134–138. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.019
- 226. Nourtdinova L.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Spectroscopic Indications of the Possible Optical Cooling Effect in Fluoride Crystals Activated by Yb³⁺ and Tm³⁺ Ions // Phys. Solid State. 2005. V. 47. № 8. P. 1463–1466. https://doi.org/10.1134/1.2014491
- 227. Nemova G., Kashyap R. Laser Cooling of Solids: Latest Achievements and Prospects // Proc. SPIE. 2018.
 V. 10550. Art. 1055005. https://doi.org/10.1117/12.2292514
- 228. Kazakov B.N., Goriev O.G., Khadiev A.R., Korableva S.L., Semashko V.V. Optical Method of Measuring the Temperature of Fluoride Crystals Activated by Yb³⁺ and Tm³⁺ Ions // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 5. P. 840–843.

https://doi.org/10.1134/S1063783419050135

229. Pudovkin M.S., Korableva S.L., Koryakovtseva D.A., Lukinova E.V., Lovchev A.V., Morozov O.A., Semashko V.V. The Comparison of Pr³⁺:LaF₃ and Pr³⁺:LiYF₄ Luminescent Nano- and Micro-Thermometer Performances // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. Art. 10.1007/s11051-019-4713-0. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4713-0 УДК 546.282.3-31546.261

СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ті-Та-С И Ті-Zr-С В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO

© 2022 г. И. М. Беляев^{1, *}, П. В. Истомин¹, Е. И. Истомина¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия *e-mail: 987ilya@gmail.com

Поступила в редакцию 03.12.2021 г. После доработки 11.01.2022 г. Принята к публикации 12.01.2022 г.

Исследованы процессы силицирования порошков карбидных фаз в системах Ti–Ta–C и Ti–Zr–C в газовой атмосфере монооксида кремния при 1400°С. Установлено, что силицирование карбидных фаз в тройных системах Ti–Ta–C и Ti–Zr–C имеет селективный характер. Селективность силицирования проявляется в том, что при содержании TiC до 50 мол. % в карбидной смеси продуктами силицирующей обработки являются только силицидные фазы циркония и тантала: ZrSi, Ta₅Si₃ и TaSi₂. При содержании TiC 80 мол. % и выше в системе Ti–Ta–C происходит образование MAX-фазы Ti₃SiC₂.

Ключевые слова: карбид тантала, карбид циркония, карбид титана, твердые растворы, силицирование, SiO

DOI: 10.31857/S0002337X22040017

введение

Карбиды переходных металлов групп IVB-VB, в частности TiC, ZrC, TaC, известны как тугоплавкие материалы, характеризующиеся превосходными физико-химическими свойствами. Они обладают высокой твердостью (до 25 ГПа), высокой износостойкостью, чрезвычайно высокой температурой плавления (более 3200°С). Помимо этого, для этих карбидов характерны высокие электро- и теплопроводность. Такая комбинация свойств тугоплавких карбидов привлекает внимание как с научной, так и с технической точек зрения. Тугоплавкие карбиды считаются одними из наиболее перспективных кандидатов при создании высокотемпературных конструкционных материалов, устойчивых к тепловым ударам, износу и коррозии. Высокие твердость и износостойкость этих материалов особо ценятся в производстве режущих инструментов и при создании защитных покрытий на оптических и механических компонентах различных технических систем. Эти тугоплавкие карбиды также используются в микроэлектронике для хранения информации [1–5].

Низкая спекаемость монокарбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов затрудняет производство монолитных объемных изделий на их основе. Улучшению спекания способствует добавление небольшого количества металлов (Mo, Co, Ni), кремния или кремнийсодержащих соединений, таких как MoSi₂, TaSi₂. Известно, однако, что кремнийсодержащие спекающие добавки, как правило, снижают твердость и термохимическую стойкость тугоплавких карбидов при высоких температурах [6-9]. Данную проблему мы предлагаем решать альтернативным путем - химическим модифицированием поверхности карбилных порошков, которое заключается в предварительной стадии силицирования порошков карбидов в газовой атмосфере монооксида кремния (SiO). Такая обработка газом SiO позволит создать субмикронный карбид-кремниевый слой на карбидных зернах, который будет способствовать уплотнению порошков с применением методов спекания под давлением. Ранее этот подход был успешно реализован нами в работе [10] при силицировании порошков карбида титана TiC газом SiO, что приводило к образованию Ti₃SiC₂ и позволяло спекать порошки до состояния высокоплотной керамики при сушественно более низких параметрах термобарического воздействия. К тому же рост фазы Ti₃SiC₂ на зернах ТіС способствовал улучшению механических характеристик, таких как трещиностойкость и прочность. В работе [11] нами показано, что химическая модификация газом SiO поверхности порошков ZrC и TaC приводит к образованию силицидов соответствующих металлов. Спекание модифицированных порошков карбида тантала, выполненное в работе [12], также подтвердило перспективность развиваемого нами подхода, основанного на использовании предварительной



Рис. 1. Схема лабораторного реактора для силицирования карбидных порошков газом SiO.

стадии силицирования порошков тугоплавких карбидов.

Однако на сегодняшний день невыясненным остается вопрос о селективности силицирования карбидов переходных металлов групп IVB—VB газом SiO. В частности, не ясно, какие именно кремнийсодержащие фазы будут формироваться в случае силицирования карбидов, в металлической подрешетке которых содержится одновременно несколько различных элементов. Такая информация особенно важна при создании карбидной керамики из смесей тугоплавких карбидов или твердых растворов на их основе.

Цель данной работы заключалась в исследовании высокотемпературного силицирования порошков твердых растворов в системах Ti—Ta—C и Ti—Zr—C в газовой атмосфере SiO и изучении фазового состава полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были использованы: коммерческие порошки карбидов ТаС ("ч.", ТУ 6-09-03-33-75), ZrC ("ч.", ТУ 6-09-03-408-75), ТіС ("х. ч.", ТУ-6-09-5050-82); порошок кремния Si ("х. ч."); порошок диоксида кремния SiO₂ ("ч. д. а.", ГОСТ 9428-73). Карбидные смеси, содержащие твердые растворы (Ті,Та)С, (Та,Ті)С, (Ti,Zr)С и (Zr,Ti)С, были приготовлены путем многократного спекания порошковых смесей состава xTiC + (1 - x)TaC (x = 0.2, 0.5, 0.8); xTiC + + (1 - x)ZrC (x = 0.2, 0.5) в условиях вакуума при температуре 1700°С. Смешивание исходных компонентов проводили в лабораторной шаровой мельнице КМ-1 в течение 7 ч. Из приготовленной шихты компактировали таблетки, которые затем обжигали в вакуумной электропечи при температуре 1700°С в условиях вакуума в течение 6 ч. После этого спеченные образцы дезинтегрировали, перетирали, снова компактировали и обжигали при тех же условиях. Указанную процедуру повторяли несколько раз, чтобы общая продолжительность обжига при 1700°С составила не менее 24 ч для каждого образца.

Силицирование приготовленных карбидных смесей проводили в высокотемпературном лабораторном реакторе, обеспечивающем равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и защиту печного оборудования от нежелательного воздействия паров SiO. Схема реактора представлена на рис. 1. Реактор состоял из пяти последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый образец. В этих же тиглях размещали корундовые тигли меньшего размера с порошковой смесью Si + + SiO₂, используемой в качестве реакционного источника SiO. Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры поступали в секцию с химическим поглотителем SiO – активированным углем марки БАУ-А. Собранный реактор помещали в вакуумную шахтную электропечь и проводили термическую обработку при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500°С/ч, изотермическую выдержку в течение 1 ч при 1400°С, охлаждение со скоростью 500°С/ч до 700°С и далее самопроизвольное охлаждение до комнатной температуры. До и после термической обработки проводили измерение массы образцов.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр). Оценку количественного содержания кристаллических фаз проводили по рентгендифракционным данным методом Ритвельда с помощью программы Powder Cell 2.4 [13]. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на микроскопе Tescan Vega 3 SBU. Локальный элементный состав образцов исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (**РСМА**) с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-act, совмещенного с электронным микроскопом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC, прошедших термообработку при 1700°С, представлены на рис. 2. Составы порошковых карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC до и после термообработки представлены в табл. 1. Установлено, что в результате многократной термической обработки при 1700°С в порошковых смесях, содержащих па́ры индивидуаль-

ных карбидов, происходит образование следующих твердых растворов: 1) карбида тантала, допированного титаном (Ta,Ti)C; 2) карбида титана, допированного танталом (Ti,Ta)C; 3) карбида циркония, допированного титаном (Zr,Ti)C; 4) карбида титана, допированного цирконием (Ti,Zr)C. На рентгенограммах всех образцов наблюдается смещение и уширение рентгеновских пиков твердых растворов по сравнению с пиками соответствующих индивидуальных карбидов. Уширение пиков, особенно в дальней области углов 20, указывает на то, что в холе прололжительного спекания смесей карбилов происходит внедрение атомов титана в кристаллическую решетку карбидов тантала и циркония с образованием твердых растворов. Смещение рентгеновских пиков это подтверждает. Так, рентгеновские пики твердых растворов на основе карбида титана (Ti,Ta)С и (Ti,Zr)С смещены в сторону меньших углов 20, пики твердых растворов на основе карбидов тантала и циркония (Ta,Ti)С и (Zr, Ti)С смещены в сторону больших углов 20. Количественное содержание твердых растворов в образцах, рассчитанное по рентгеновским данным, зависит от исходного состава карбидных порошковых смесей и от взаимной растворимости титана в кристаллических решетках карбидов тантала и циркония.

Микроструктуры образцов карбидных смесей, прошедших термообработку при 1700°С, показаны на рис. 3. Во всех образцах выявлен контраст фаз, связанный с тем, что полученные карбидные порошки представляют собой смеси твердых растворов. Методом РСМА установлено, что фаза, имеющая темный оттенок, это преимущественно твердые растворы на основе карбида титана – (Ti,Ta)С и (Ti,Zr)С. Фаза, имеющая светлый оттенок, – это твердые растворы на основе карбида тантала (Ta,Ti)С либо карбида циркония (Zr,Ti)С. Количественное содержание элементов в образцах, исследованное методом РСМА, представлено в табл. 2. В целом эти результаты согласуются с рентгеновскими данными.



20, град

Рис. 2. Рентгенограммы образцов I–V карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC, прошедших термообработку при 1700°C (см. табл. 1).

На полученных образцах (I–V), содержащих смеси твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C, (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, исследовали процессы высокотемпературного силицирования газом SiO. Исходные массы образцов и порошковой смеси Si + SiO₂, используемой в качестве источника SiO, представлены в табл. 3.

В ходе проведения высокотемпературного силицирования наблюдалось изменение масс всех участвующих компонентов. Было установлено, что в результате термической обработки при 1400° С происходит уменьшение массы реакционной смеси Si + SiO₂ и в зависимости от ее исходной загрузки потери массы достигали 95%. Это хорошо согласуется с нашими предыдущими опубликованными результатами, например в работах [10–12]. В

Исходный состав	Фазов	Обозначение			
карбидных смесей	смесь Ті	C + TaC	смесь Ті	образца	
	(Ti,Ta)C	(Ta,Ti)C	(Ti,Zr)C	(Zr,Ti)C	
0.2TiC + 0.8TaC	_	100			Ι
0.5TiC + 0.5TaC	6	94			II
0.8TiC + 0.2TaC	80	20			III
0.2TiC + 0.8ZrC			15	85	IV
0.5 TiC + 0.5 ZrC			50	50	V

Таблица 1. Составы карбидных смесей до и после термообработки



Рис. 3. Микроструктуры образцов карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC, прошедших термообработку при 1700° C: II (a), III (б), V (в) (см. табл. 1).

них показано, что эквимолярная порошковая смесь Si + SiO₂ является эффективным источником газа SiO. Помимо этого, в работах [14, 15] установлено, что при температуре 1400°С парциальное давление газа SiO над смесью Si + SiO₂ достигает 800–900 Па, а его концентрация в газовой фазе близка к 100%.

Таблица 2. Локальный элементный состав карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC, прошедших термообработку при 1700°С (см. рис. 3)

Образац	No onevroa	Элементный состав, ат. %						
Образец	nº cilekipa	Ti	Та	Zr	С			
	1	41	1	_	58			
	2	44	1	_	55			
	3	47	1	_	52			
11 111	4	16	17	_	67			
	5	15	14	_	71			
	6	17	19	-	64			
	7	15	17	_	68			
	1	39	9	_	52			
	2	10	22	_	68			
	3	11	12	_	77			
	4	35	1	_	64			
	5	61	1	_	38			
	1	3	_	43	54			
	2	7	_	26	67			
V	3	6	_	23	71			
v	4	34	—	2	64			
	5	30	—	4	66			
	6	29	—	2	69			

Весовой анализ карбидных смесей, содержащих твердые растворы, показал, что в результате силицирующей обработки газом SiO происходит vвеличение массы образцов. По результатам весового анализа было рассчитано относительное увеличение массы образцов (Δm). Эта величина связана с протеканием процессов силицирования и может быть использована в качестве характеристики степени силицирования. Установлено, что прибавка массы образцов зависит от исходной загрузки порошков и от исходной массы реакционной смеси Si + SiO₂. С увеличением исходной массы источника газа SiO прибавка массы карбилных смесей линейно возрастала. Это свилетельствует о том, что в ходе силицирующей термообработки образующийся газ SiO взаимодействовал с твердыми растворами.

Анализ фазового состава образцов после силицирования газом SiO показал, что в продуктах присутствовали только бескислородные кремнийсодержащие кристаллические фазы (рис. 4, 5, табл. 3). В случае силицирования образцов I и II происходит образование силицидов тантала Та₅Si₃ и TaSi₂, суммарное содержание которых достигает 30 об. % в зависимости от исходного состава карбидной смеси и от степени силицирования. В случае силицирования образца III, в котором содержание твердого раствора (Ті,Та)С составляло 80 об. %, происходит образование карбидосилицида титана Ti₃SiC₂ без присутствия других силицидных фаз. Содержание Ti₃SiC₂ может достигать 28 об. % в зависимости от степени силицирования. Силицирование образцов IV и V в газовой атмосфере SiO приводит к образованию силицида циркония ZrSi независимо от состава твердых растворов. Количественное содержание фазы ZrSi в образцах IV и V после силицирования может достигать 20 об. % в зависимости от степени силицирования.

Полученные результаты согласуются с нашими предыдущими работами, в которых показано, что высокотемпературное силицирование сте-

Обра- зец	Ma	асса, г	Δm ,	(Фазовый с	состав ((по да	образцо анным]	ев после РФА), об	силициро 5. %	вания		Обозначение после
	образ- ца Si + SiO ₂	образ- смеси %	смесь ТіС + ТаС					смесь	TiC + Zr	ZrC силициро-		
		$Si + SiO_2$	2	(Ta,Ti)C	(Ti,Ta)C	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃	Ti ₃ SiC ₂	(Zr,Ti)C	(Ti,Zr)C	ZrSi	вания
T	15	3.5	0.5	82	_	7	11	_				I-1
1	25	7.0	1.3	70	_	10	20	_				I-2
п	25	3.5	0.7	90	6	2	2	_				II-1
11	25	7.0	1.2	83	6	6	5	_				II-2
	10	2.5	2.6	20	60	_	_	20				III-1
III	10	5.0	3.4	18	57	_	_	25				III-2
	10	7.0	3.9	17	55	_	_	28				III-3
II.	15	3.5	3.0						75	13	12	IV-1
IV	25	7.0	4.3						67	13	20	IV-2
V	20	3.5	3.8						47	48	5	V-1

Таблица 3. Исходные массы компонентов для силицирования карбидных смесей и их фазовый состав после силицирования

Примечание. Δm – относительное увеличение массы образцов после силицирования газом SiO.

хиометрических монокарбидов титана, тантала и циркония газом SiO сопровождается образованием MAX-фазы Ti_3SiC_2 , силицидов тантала и циркония соответственно. В связи с этим ожидалось, что в ходе процессов силицирования карбидных фаз будут образовываться смеси указанных продуктов. Однако, как мы видим, это совсем не так. В случае силицирования карбидных фаз в системе TiC—TaC происходит образование либо силицидов тантала, либо MAX-фазы Ti_3SiC_2 в зависимости от исходного состава и содержания твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C. Смесь карбидосилицида титана и силицидов тантала не образуется. В случае силицирования карбидных фаз в системе TiC–ZrC происходит образование только силицида циркония ZrSi, а MAX-фаза Ti_3SiC_2 вообще не образуется независимо от исходного состава и содержания твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Все это позволяет судить о селективном характере протекания процессов силицирования с участием



Рис. 4. Рентгенограммы образцов I-1, II-1, III-1 твердых растворов (Ta,Ti)С и (Ti,Ta)С после силицирования газом SiO (см. табл. 3).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022



Рис. 5. Рентгенограммы образцов IV-1, V-1 твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C после силицирования газом SiO (см. табл. 3).

газа SiO. На состав продуктов силицирования порошков твердых растворов в системах Ti—Ta—C и Ti—Zr—C оказывает влияние природа самого карбида и его содержание в карбидной смеси.

На рис. 6 представлены микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO. В табл. 4 представлены данные по локальному элементному составу в силицированных образцах. При исследовании

Таблица 4. Локальный элементный состав образцов твердых растворов после силицирования газом SiO (см. рис. 6)

Образец	Спектр	Элементный состав, ат. %							
Образец		Ti	Та	Zr	С	Si			
	1	17	14	—	65	4			
	2	29	21	—	48	2			
II-1 III-2 V-1	3	14	20	_	60	6			
	4	13	17	_	64	6			
	5	12	14	—	68	6			
	1	31	14	_	52	3			
	2	43	1	_	49	7			
	3	22	1	-	76	1			
	4	27	4	—	68	1			
	5	20	1	_	78	1			
	1	20	—	9	70	1			
	2	24	—	3	72	1			
	3	6	—	20	73	1			
	4	37	—	7	55	1			
	5	22	_	5	72	1			

образцов методом СЭМ в режиме отраженных электронов, дающим информацию о локальном составе по композиционному контрасту, кристаллические фазы, идентифицированные методом РФА, хорошо различимы. Установлено, что в карбилных смесях, содержаших тверлые растворы и прошедших силицирующую обработку газом SiO, присутствуют области с высоким содержанием кремния (табл. 4). Кремнийсодержащие фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу. При этом рост частиц, содержащих кремний, в ходе силицирования происходил непосредственно на поверхности карбидных частиц. После силицирования газом SiO микроструктура порошков карбидных фаз, содержащих твердые растворы, претерпевает заметные изменения. Силицирование оказывает влияние на морфологию зерен порошков, вследствие чего карбидные зерна становятся более округлыми и спекшимися. Более глубокое высокотемпературное силицирование карбидных фаз приводит к тому, что зерна образцов твердых растворов полностью покрываются силицидной фазой. Следует отметить, что морфология образца III, прошедшего силицирующую обработку газом SiO (образцы III-1–III-3), существенно отличается от таковой для других образцов. Например, на рис. 7 представлена микроструктура образца III-2. По всем морфологическим и микроструктурным признакам кремнийсодержащая фаза имеет явную слоисто-пластинчатую форму и образуется в виде маленьких ступенек преимущественно на зернах фазы, содержащей карбид титана, -(Ті,Та)С. Известно, что такую микроструктуру имеют МАХ-фазы, к которым в т. ч. относится карбидосилицид титана Ti₃SiC₂, его наличие было выявлено методом РФА.



Рис. 6. Микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования газом SiO: II-1 (а), III-2 (б), V-1 (в) (см. табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спеканием порошковых карбидных смесей TiC + TaC и TiC + ZrC в условиях вакуума при 1700°С были получены твердые растворы (Ti,Ta)C, (Ta,Ti)C, (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C. Проведены исследования по высокотемпературному силицированию этих твердых растворов в газовой атмосфере SiO. Установлено, что фазовый состав твердых растворов после силицирования газом SiO зависит от исходного состава карбидных смесей. Так, для образцов, содержащих до 50 мол. % TiC и TaC, характерно образование силицидов тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂, а для образца, содержащего 80 мол. % TiC и 20 мол. % TaC, характерно образование карбидосилицида титана Ti₃SiC₂. В случае силицирования смеси твердых растворов (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C ос-



Рис. 7. Микроструктура образца III-2 (см. табл. 3).

новным продуктом является силицид циркония ZrSi.

Таким образом, процесс силицирования имеет селективный характер, проявляющийся в том, что при содержании TiC до 50 мол. % продуктами силицирующей обработки являются только силицидные фазы циркония и тантала: ZrSi, Ta₅Si₃ и TaSi₂; образования кремнийсодержащей MAX-фазы Ti_3SiC_2 либо твердых растворов на ее основе в указанных условиях не происходит.

Кроме этого, силицирование газом SiO оказывает положительное влияние на микроструктуру порошков твердых растворов, вследствие чего карбидные зерна приобретают более округлый вид по сравнению с исходными карбидными порошками. Такой эффект очень важен при дальнейшем использовании этих образцов для получения высокоплотной керамики с применением методов спекания под давлением.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-08-00131.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Химия" Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. N.Y.: Noyes, 1996. 362 p. https://www.elsevier.com/books/handbook-of-refractory-carbides-and-nitrides/pierson/978-0-8155-1392-6
- 2. Wang C.R., Yang J.-M., Hoffman W. Thermal Stability of Refractory Carbide/Boride Composites // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 74. № 3. P. 272–281. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00486-2
- Bansal N.P. Handbook of Ceramic Composites. Boston: Springer, 2005. 554 p. https://doi.org/10.1007/b104068

- Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // Electrochem. Soc. Interface. 2007. V. 16. № 4. P. 30–36. https://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr07/ wtr07_p30-36.pdf
- Shabalin I.L. Ultra-High Temperature Materials II. N.Y.: Springer, 2019. 755 p. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1302-1
- Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D.D., Bellosi A. Processing, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of TaC and HfC Composites Containing 15 vol. % TaSi₂ or MoSi₂ // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 6. P. 2056–2065. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0232
- Silvestroni L., Sciti D., Balat-Pichelin M., Charpentier L. Zirconium Carbide Doped with Tantalum Silicide: Microstructure, Mechanical Properties and High Temperature Oxidation // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 143. № 1. P. 407–415. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.020
 - https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.020
- Pirso J., Viljus M., Letunovits S. Sliding Wear of TiC– NiMo Cermets // Tribology Int. 2004. V. 37. № 10. P. 817–824. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.04.009
- Geng G., Liu L., Wang Y., Hai W., Sun W., Chen Y., Wu L. Microstructure and Mechanical Properties of TaC Ceramics with 1–7.5 mol. % Si as Sintering Aid // J. Am.

Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 6. P. 2461–2470. https://doi.org/10.1111/jace.14806

- Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V. Effect of Silicidation Pretreatment with Gaseous SiO on Sinterability of TiC Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 57. P. 12–18. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.02.004
- 11. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И. Силицирование порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 823–830. https://doi.org/10.1134/S0002337X1808002X
- 12. Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И., Лысенков А.С., Ким К.А. Получение и свойства керамики на основе карбида тантала, модифицированного газом SiO // Новые огнеупоры. 2020. № 11. С. 27–33. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-11-27-33
- Kraus W., Nolze G. Powder cell a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 301–303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920
- 14. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- Ferguson F.T., Nuth J.A. Vapor Pressure of Silicon Monoxide // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 2824–2832. https://doi.org/10.1021/je800560b

УДК 546.77:546.05

СИНТЕЗ Мо₂С МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОГО КАРБИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСЕРОГЕЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ

© 2022 г. Н. Н. Гаврилова^{1, *}, М. Д. Баженова¹, М. А. Мячина¹, В. В. Назаров¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: gavrilova.n.n@muctr.ru Поступила в редакцию 30.12.2021 г. После доработки 05.02.2022 г. Принята к публикации 07.02.2022 г.

Впервые успешно проведен синтез Mo_2C методом температурно-программируемого карбидирования с использованием наночастиц молибденовых синей в качестве прекурсора. Установлены условия образования карбида молибдена. Показано влияние условий активации на характеристики карбидов: фазовый состав, морфологию и удельную поверхность. Установлено, что в зависимости от условий проведения активации (с предварительной термообработкой на воздухе и без) возможно образование как β -Mo₂C, так и α -Mo₂C.

Ключевые слова: карбид молибдена, молибденовые сини, температурно-программируемое карбидирование

DOI: 10.31857/S0002337X22050037

введение

Карбиды переходных металлов известны как материалы, имеющие уникальные свойства, такие как высокие твердость и температура плавления, электро- и теплопроводность, коррозионная устойчивость. Эти соединения давно и успешно используются для изготовления режущих инструментов и износостойких деталей [1].

Известно также, что карбиды переходных металлов обладают высокой каталитической активностью. В частности, карбиды молибдена проявляют каталитическую активность в риформинге углеводородов [2–7], селективном окислении [8], реакции водяного газа [9–12], обессеривании [13], ароматизации [14], изомеризации [15] и селективном восстановлении CO₂ [16].

Немаловажным достоинством карбидов молибдена является их устойчивость к закоксовыванию и действию многих каталитических ядов [17, 18]. Уникальные физико-химические свойства карбидов молибдена, а также их меньшая стоимость, механическая прочность, более высокая электропроводность позволяют рассматривать данные соединения как альтернативу катализаторам на основе металлов платиновой группы.

Среди известных способов синтеза карбидов молибдена наибольшее распространение получил

способ температурно-программируемого карбидирования (**TIIK**), который основан на реакциях газ-твердое вещество. В качестве источников молибдена как правило используется MoO_3 [19–21], а в качестве источника углерода – смесь углеводородных газов (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) с H₂ или ароматические соединения [22–24]. В качестве исходных реагентов также могут быть использованы соли молибдена – гептамолибдат аммония или молибдаты натрия и калия, которые переводятся в соответствующие триоксиды путем термообработки на воздухе, а затем происходит их карбидизация с использованием описанных выше газовых смесей [18, 25].

В работах, посвященных синтезу карбидов молибдена методом ТПК, приводятся различные условия проведения процесса: скорость изменения температуры, конечная температура процесса, источник углерода и соотношение H_2/C_nH_{2n+2} . Однако необходимо отметить, что изменение этих параметров влияет в основном на удельную поверхность, морфологию, размер частиц образующегося карбида, а также на величину каталитической активности [26]. Одним из ограничений метода ТПК является то, что в большинстве случаев удается синтезировать β-Mo₂C с гексагональной кристаллической решеткой, при этом в каталитической химии востребованными являются и другие модификации [27].

В работах, посвященных ТПК, недостаточно внимания уделяется выбору источника молибдена, т.е. использованию других кислородсодержащих соединений молибдена.

В данной работе предложено в качестве исходных реагентов карбида молибдена использовать молибденовые сини – устойчивые дисперсии наноразмерных кластеров (полиоксометаллатного типа). Интерес к данным соединениям с точки зрения катализа обусловлен рядом особенностей. Во-первых, дисперсная фаза представлена наноразмерными частицами (кластерами) одинаковых формы и размера, т.е. система является монодисперсной [28, 29]. В настояшей работе использовались дисперсии, содержащие торообразные кластеры семейства Мо₁₅₄, диаметр которых составляет 3.5 нм [30]. Во-вторых, отличительной особенностью молибденовых синей является присутствие молибдена в кластерных соединениях в переходной степени окисления (от 5+ до 6+), что может положительно сказаться на протекании температурно-программируемой реакции карбидирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез молибденовых синей. Дисперсии молибденовых синей были получены восстановлением гептамолибдата аммония в кислой среде в присутствии глюкозы [30]. К раствору гептамолибдата аммония (0.07 М) добавляли требуемое количество восстановителя (мольное соотношение $[C_6H_{12}O_6]/[Mo]$ составляло 7/1) при интенсивном перемешивании, затем добавляли раствор соляной кислоты до значения pH 2.0.

Синтез карбида молибдена. Для получения карбида молибдена молибденовые сини высушивали на воздухе при комнатной температуре до ксерогелей, затем подвергали термообработке в различных условиях.

Первый вариант синтеза заключался в получении MoO_3 из молибденовых синей путем термообработки на воздухе с последующим ТПК. Конечная температура нагревания на воздухе (в окислительной среде) составляла 600°С. ТПК осуществляли в реакторе проточного типа метанводородной смесью $CH_4/H_2 = 60/40$ при расходе 100 мл/мин.

Второй вариант синтеза заключался в ТПК ксерогелей, полученных сушкой молибденовых синей при 25°С без какой-либо дополнительной термообработки. ТПК осуществляли в аналогичных условиях: реакция проводилась в реакторе

проточного типа с использованием метан-водородной смеси состава $CH_4/H_2 = 60/40$ при расходе 100 мл/мин.

Третий вариант синтеза состоял в термообработке ксерогелей молибденовых синей в инертной атмосфере (N_2 , "ос. ч."). Термообработка осуществлялась в реакторе проточного типа при температуре 900°С, скорость подъема температуры составляла 5°С/мин.

Анализ газов осуществлялся с помощью газового хроматографа "КристалЛюкс-4000М", снабженного двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками. Для обработки хроматограмм использовалась программа NetCrom 2.1.

Методы исследования. Термический анализ (ТА) ксерогелей молибденовых синей проводили в открытых корундовых тиглях на дериватографе Q-1500D MOM в атмосфере воздуха и на анализаторе SDT Q600 Thermal Analyzer (TA Instruments, USA) в атмосфере азота в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5°С/мин.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с Cu K_{α} излучением. Идентификацию фаз проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

Морфологию образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на микроскопе Mira Tescan (Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ с помощью автоматического анализатора Gemini VII 2390t Micromeritics (США) на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первом способе синтеза перед проведением ТПК молибденовые сини подвергались обжигу на воздухе. Для выбора конечной температуры обжига использовались данные ТА и РФА.

В процессе термообработки ксерогелей (рис. 1а) происходит ступенчатая потеря массы образца. Первый участок (до 100° C) соответствует потере воды, а также разрушению структуры молибденоксидных кластеров, температура деструкции которых составляет 80° C [31]. Второй участок наблюдается в интервале температур $350-600^{\circ}$ C и соответствует двум процессам: термическому разложению глюкозы (восстановитель в синтезе молибденовых синей) с ярко выраженным экзоэффектом и окислению кислородсодержащих кластеров молибдена до MoO_3 . При температуре выше 800° C наблюдается еще один участок со зна-



Рис. 1. Результаты ТА ксерогелей молибденовых синей на воздухе (а), в N₂ (б).

чительной потерей массы образца, которая обусловлена возгонкой MoO₃. Таким образом, в дальнейшем при получении триоксида молибдена температура обжига ксерогелей составляла 500°С. Образец триоксида молибдена, полученный в этих условиях, представляет собой MoO₃ орторомбической модификации (см. рис. 2а) с удельной поверхностью 0.3 м²/г.

Далее полученный МоО₃ подвергался ТПК с использованием газовой смеси CH₄/H₂ состава

60/40, выбор состава смеси был осуществлен на основании анализа данных [32, 33]. На рис. За показано изменение состава газовой смеси при взаимодействии с MoO₃. Как видно из представленных данных, при температуре 625°С происходит уменьшение концентрации H_2 , что свидетельствует о процессе восстановления MoO₃ до MoO₂ [34]. При повышении температуры до 680°С наблюдаются уменьшение концентрации CH₄, увеличение содержания H_2 и появление в продуктах



Рис. 2. Дифрактограммы триоксида молибдена (а); полученного его карбидированием карбида молибдена (способ 1) (б); карбидов молибдена, полученных карбидированием ксерогелей молибденовых синей (способ 2) (в) и их обжигом в инертной среде (способ 3) (г).

реакции СО и СО₂. Такие изменения свидетельствуют об образовании из MoO_2 карбида молибдена. Полученные зависимости хорошо согласуются с данными по ТПК MoO_3 [31]. Согласно данным РФА (см. рис. 26), продуктом реакции является β - Mo_2C с гексагональной кристаллической решеткой [11-0680]. Удельная поверхность карбида молибдена, синтезированного данным способом, составила 1.5 м²/г.

Согласно второму способу синтеза, ксерогели молибденовых синей подвергались ТПК без предварительной термообработки на воздухе. Изменение концентрации компонентов газовой смеси приведено на рис. Зб. Как видно из представленных данных, значительные изменения концентрации CH₄ с одновременным появлением в смеси CO_2 наблюдаются при температуре 625°C, что свидетельствует о протекании процесса карбидирования. Участок, соответствующий восстановлению MoO_3 до MoO_2 , в данном случае не наблюдается, поскольку частицы молибденовых синей уже представлены полиоксометаллатными соединениями молибдена с переменной степенью окисления, реакционная способность которых может сильно отличаться от таковой для триоксида молибдена.

На дифрактограмме образца ксерогеля молибденовой сини после воздействия карбидирующей смеси ($t = 680^{\circ}$ С) наблюдаются широкие рефлексы аморфного углерода, рефлексы α -Mo₂C с орторомбической кристаллической решеткой [31-0871] и η -MoC [08-0384] (см. рис. 2в). Удельная поверхность образца составила 28 м²/г, что в основном обусловлено наличием мезопор.

Синтез карбида молибдена термическим разложением ксерогелей молибденовых синей в инертной среде описан в предыдущих исследованиях [35], а в настоящей работе использован для сравнения. Его суть заключается в термообработке ксероге-



Рис. 3. Изменение мольных потоков веществ, входящих в карбидирующую смесь, при активации порошкообразного MoO₃ (a), ксерогелей молибденовых синей (б).

лей молибденовой сини в инертной атмосфере, в результате чего происходит деструкция молибденоксидных кластеров, глюкозы, продуктов ее окисления с последующим образованием карбидов молибдена. Состав молибденовых синей и условия их получения были аналогичны [35].

На рис. 16 приведены данные термического разложения ксерогелей молибденовых синей в инертной среде. Как видно из представленных данных, потеря массы образца происходит в несколько этапов. Первые этапы потери массы наблюдаются при температурах 100 и 180°С, они связаны с удалением свободной и связанной воды. При этом на кривой ДТА регистрируется несколько эндотермических эффектов. При температуре выше 250°С начинается разложение органических веществ (глюкозы и продукта ее окисления глюконовой кислоты), а также хлорида аммония. В этой области наблюдается размытый экзотермический эффект с максимумом при ~350°С. Последний этап изменения массы начинается при 680—700°С и может свидетельствовать об образовании карбида из углерода и оксидов молибдена, что сопровождается небольшим эндотермическим эффектом.

Согласно данным РФА, заметные рефлексы, характерные для карбидов молибдена, начинают появляться при температуре выше 850°С. На рис. 2г приведена дифрактограмма образца, полученного при 900°С. Фазовый состав представлен аморфным углеродом, α - Mo₂C [31-0871] и η-MoC [08-0384].

Удельная поверхность карбида молибдена, полученного данным способом, составила 175 м²/г, что, как показали расчеты (*t*-метод), является суммарной величиной поверхности микропор углерода и поверхности мезопор карбида молибдена. В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных материалов.

Способ синтеза	1	2	3
Фазовый состав	β-Mo ₂ C	α -Mo ₂ C, η-MoC, C	α -Mo ₂ C, η-MoC, C
<i>S</i> _{уд} (БЭТ), м²/г	1.5	28.0	175.0
$S_{\rm уд микро}$ (<i>t</i> -метод), м ² /г	_	-	111.0
$\Sigma V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\Gamma$	0.01	0.04	0.08
$V_{\rm мезопор}, {\rm cm}^3/{\rm f}$	-	0.03	0.01
$V_{\rm микропор}, {\rm cm}^3/{\rm f}$	-	_	0.05

Таблица 1. Некоторые свойства Мо₂С, синтезированного различными способами



Рис. 4. Микрофотографии частиц порошков Мо₂С, синтезированных способом 1 (ТПК порошкообразного МоО₃) (а, б), 2 (ТПК ксерогелей молибденовых синей) (в, г).

Интересно отметить, что морфология образцов карбида молибдена, полученных методом ТПК, независимо от источника молибдена, является схожей (см. рис. 4). Карбиды молибдена представлены агрегатами из первичных частиц угловатой формы, а их размер составляет порядка 2-5 мкм.

Микрофотографии частиц порошка, полученного термообработкой молибденовых синей в инертной среде при температуре 900°С, приведены на рис. 5. На снимках видны частицы двух типов. В образце присутствуют агрегаты из частиц карбида молибдена, а также частицы неправильной формы с четкими гранями, расположенные в матрице другого материала. На рис. 5в и 5г представлены фотографии одного и того же участка поверхности образца, сделанные в обычном режиме съемки (рис. 5в) и в режиме фазового контраста (рис. 5г). Из представленных данных видно, что образец состоит из двух фаз: светлые области – частицы Mo₂C, темная область – аморфный углерод. Таким образом, частицы катализатора оказываются распределенными в углеродной матрице.



Рис. 5. Микрофотографии частиц порошка Mo₂C, полученного термическим разложением ксерогелей молибденовых синей, при различном увеличении; снимок (г) получен в режиме фазового контраста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В традиционном варианте ТПК карбид молибдена β -Mo₂C получают воздействием газовой смеси (C_nH_{2n + 2}/H₂) на MoO₃ [17, 31, 32]. В данной работе в качестве источника молибдена впервые использованы ксерогели молибденовых синей. Установлено, что в зависимости от условий проведения карбидирования (с предварительной термообработкой на воздухе и без) возможно образование как β -Mo₂C, так и α -Mo₂C.

Разница в фазовом составе образцов, получаемых методом ТПК, может быть объяснена различием механизма образования Мо₂С. При воздействии газовой смеси CH_4/H_2 на MoO_3 вначале происходит образование MoO_2 за счет восстановления MoO_3 , за этим следует замещение атомов кислорода атомами углерода (процесс карбидирования) при взаимодействии с CH_4 , т.е. процесс протекает не по топотактическому механизму [36]. В результате этой реакции в подавляющем большинстве случаев образуется β - Mo_2C , о чем свидетельствуют данные многочисленных исследований в этой области [6, 22, 24, 26, 31, 32].

При карбидировании ксерогелей молибденовых синей без предварительного обжига на воздухе происходит формирование мезопористого материала, представленного α -Mo₂C и нестехиометрическим карбидом η -MoC. Это возможно при протекании реакции карбидирования по топотактическому механизму с образованием в качестве промежуточного продукта MoO_xC_y. Возможность реализации данного механизма обеспечивается сложным составом молибденовых синей как дисперсных систем, в дисперсионной среде которых присутствуют частицы нестехиометрических кислородсодержащих соединений молибдена, а также глюкоза и продукты ее окисления.

При использовании термического разложения ксерогелей молибденовых синей происходит также образование α -Mo₂C и нестехиометрического карбида η -MoC. Такой подход позволяет получить карбиды молибдена, частицы которых фактически распределены в углеродной матрице. И как следствие этот материал имеет бидисперсную пористую структуру: микропористую структуру углерода и мезопористую структуру карбидов молибдена.

Таким образом, на основе ксерогелей молибденовых синей, синтезированных с использованием органического восстановителя (глюкозы), могут быть получены карбиды молибдена, имеющие различные характеристики: фазовый состав, морфологию и пористую структуру, которые могут быть востребованы в качестве катализаторов различных реакций.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 032-2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides N.Y.: Academic Press, 1971. P. 279.
- Tominaga H., Nagai M. Theoretical Study of Methane Reforming on Molybdenum Carbide // Appl. Catal., A. 2007. V. 328. P. 35–42.
- Christofoletti T., Assaf J., Assaf E. Methane Steam Reforming on Supported and Nonsupported Molybdenum Carbides // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. P. 97– 103.
- 4. *La Mont D.C., Thomson W.J.* Dry Reforming Kinetics over a Bulk Molybdenum Carbide Catalyst // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 3553–3559.
- Marin Flores O.G., Ha S. Study of the Performance of Mo₂C for Iso-octane Steam Reforming // Catal. Today. 2008. V. 136. № 3–4. P. 235–242.
- York A.P.E., Clarige J.B., Marquez-Alvarez C., Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H. Synthesis of Early Transition Metal Carbides and Their Application for the Reforming of Methane to Synthesis Gas // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 110. P. 711–720.

- Clarige J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvares C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H. New Catalysts for Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide // J. Catal. 1998. V. 180. № 1. P. 85–100.
- Solymosi F, Németh R., Oszkó A. The Oxidative Dehydrogenation of Propane with CO₂ over Supported Mo₂C Catalyst // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. P. 339–344.
- Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift // Catal. Lett. 2000. V. 65. P. 193–195.
- Liu P., Rodriguez J.A. Water-gas-shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxycarbide // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 19418– 19425.
- Tominaga H., Nagai M. Density Functional Theory of Water-gas Shift Reaction on Molybdenum Carbide // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20415–20423.
- 12. *Moon D.J., Rue J.W.* Molybdenum Carbide Water-gas Shift Catalyst for Fuel Cell- Powered Vehicles Application // Catal. Lett. 2004. V. 92. № 1. P. 17–24.
- 13. Rodriguez J.A., Liu P., Takahashi Y., Nakamura K., Viñes F., Illas F. Desulfurization Reactions on Surfaces of Metal Carbides: Photoemission and Density–Functional Studies // Top. Catal. 2010. V. 53. P. 393–402.
- Széchenyi A., Solymosi F. n-Octane Aromatization on Mo₂C-Containing Catalysts // Appl. Catal., A. 2006. V. 306. № 1. P. 149–158.
- Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H. Nanostructured Molybdenum Carbides Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for One-Step Hydrodeoxygenation and Isomerization of Vegetable Oils // Green Chem. 2011. V. 13. P. 2561–2568.
- Porosoff M.D., Kattel S., Li W., Liu P., Chen J.G. Identifying Trends and Descriptors for Selective CO₂ Conversion to CO over Transition Metal Carbides // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 6988–6991.
- Izhar S., Yoshida M., Nagai M. Characterization of Cobalt-Tungsten and Molybdenum-Tungsten Carbides an Anode Catalyst for PEFC // Electrochem. Acta. 2009. V. 54. P. 1255–1262.
- Darujati A.D.S., Thompson W.J. Kinetic study of a ceria-promoted Mo₂C/γ-Al₂O₃ Catalyst in Dry-Methane Reforming // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 4309– 4315.
- Vitale G., Frauwallner M., Hernandez E., Scott C., Pereira-Almao P. Low Temperature Synthesis of Cubic Molybdenum Carbide Catalysts via Pressure Induced Crystallographic Orientation of MoO₃ Precursor // Appl. Catal., A: 2011. V. 400. P. 221–229.
- Zhu Q., Chen Q., Yang X., Ke D. A New Method for the Synthesis of Molybdenum Carbide // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 5173–5174.
- Скудин В.В. Получение композиционных мембран со слоем материала массивного и нанесенного катализатора // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 303–317.
- Xiao T.C., York A.P., Williams V.C., Al-Megren H., Hanif A., Zhou X.Y., Green M.L.H. Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3896–3905.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

- Zhang A., Zhu A., Chen B., Zhang S., Au C., Shi C. In-Situ Synthesis of Nickel Modified Molybdenum Carbide Catalyst for Dry Reforming of Methane // Catal. Commun. 2011. V. 12. P. 803–807.
- Zhang S., Shi C., Chen B., Zhang Y., Zhu Y., Qiu J., Au C. Catalytic Role of β-Mo₂C in DRM Catalysts that Contain Ni and Mo // Catal. Today. 2015. V. 158. P. 254– 258.
- Darujati A.R.S., LaMont D.C., Thompson W.J. Oxidation Stability of Mo₂C Catalysts under Fuel Reforming Conditions // Appl. Catal., A. 2003. V. 253. P. 397–407.
- 26. Mehdad A. Mixed Metal Carbides: Understanding the Synthesis, Surface Properties and Catalytic Activities: A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. University of Oklahoma. 2015. P. 180.
- Семин Г.Л., Дубровский А.Р., Снытников П.В., Кузнецов С.А., Собянин В.А. Применение катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 44–53.
- Müller A., Roy S. En Route from the Mystery of Molybdenum Blue via Related Manipulatable Building Blocks to Aspects of Materials Science // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 245. P. 153–166.
- 29. *Liu T., Diemann E., Muller A.* Hydrophilic Inorganic Macro-ions in Solution: Unprecedented Self-Assembly

Emerging from Historical "Blue waters" // J. Chem. Educ. 2007. V. 84. № 3. P. 526–532.

- Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 1. С. 3–8.
- 31. Остроушко А.А., Тонкушина М.О. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 440–443.
- Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders // J. Catal. 1987. V. 106. № 1. P. 125–133.
- Volpe L., Boudart M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: II. Carbides // J. Solid State Chem. 1985. V. 59. № 3. P. 348–356.
- Hanif A., Xiao T., York A.P.E., Sloan J., Green M.L.H. Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1009–1015.
- Gavrilova N., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Simple Synthesis of Molybdenum Carbides from Molybdenum Blue Nanoparticles // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 873.
- Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum Carbide as Alternative Catalyst for Hydrogen Production — A Review // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 75. P. 1101–1129.

УДК 546.831.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Nb-Zr-N

© 2022 г. А. Л. Восков¹, И. А. Ковалев^{2,} *, Г. П. Кочанов², А. В. Шокодько², А. И. Огарков², С. С. Стрельникова², А. С. Чернявский², К. А. Солнцев^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия ²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия *e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г. После доработки 11.02.2022 г. Принята к публикации 12.02.2022 г.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе Nb–Zr–N при 298–3000 K, основанная как на имеющихся экспериментальных данных, так и на существующих моделях бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N и Zr–N. Полученная модель согласуется с имеющейся субсолидусной фазовой диаграммой системы Nb–Zr–N, а также позволяет оценивать фазовые равновесия с участием жидкой фазы.

Ключевые слова: цирконий, ниобий, азот, фазовые диаграммы, термодинамические модели, растворы, ликвидус

DOI: 10.31857/S0002337X22050116

введение

Сплавы на основе ниобия имеют практическое значение из-за своей тугоплавкости, жаропрочности, сверхпроводящих свойств. Тройная система ниобий-цирконий-азот представляет интерес для синтеза твердой и стойкой к окислению керамики, защитных нитридных покрытий, упрочнения сплавов ниобия введением в них нитридов и т. п. [1]. Для тройной системы Nb-Zr-N получена субсолидусная фазовая диаграмма [2, 3], а также измерены температура и состав эвтектики в квазибинарной подсистеме Nb-ZrN [4]. В литературе не описана термодинамическая модель тройной системы Nb-Zr-N.

Для тройной системы Nb–Zr–N имеются фазовые диаграммы всех ее двойных подсистем – Nb–Zr, Nb–N и Zr–N, рассчитанные на основе термодинамических моделей присутствующих в ней фаз в них, т. е. полученные с помощью подхода CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) [5]. Во всех этих моделях использовались термодинамические свойства полиморфных модификаций простых веществ из SGTE Unary Database 5.0 [6]. Согласно этой базе данных, у циркония имеются две полиморфные модификации: α -Zr и β -Zr с кристаллическими решетками ГПУ (*hcp*) и ОЦК (*bcc*) соответственно. Температура перехода α -Zr- β -Zr – 1139.45 К, температура плавления β -Zr – 2127.85 К. У ниобия – одна полиморфная модификация с ОЦК-решеткой и T_{nn} = 2750 К.

Литературные данные по термодинамическим свойствам фаз в тройной системе Nb–Zr–N весьма неполны. Так, в работе [2] получили субсолидусную фазовую диаграмму системы Nb–Zr–N, которая приведена в обзорных работах [1, 3]. На ней присутствуют равновесия Nb–Nb₂N– β -Zr, Nb–Nb₂N–(Nb,Zr)N и Nb–ZrN, а тройные соединения отсутствуют. Все фазы системы Nb–Zr–N приведены в табл. 1.

Также изучены квазибинарные подсистемы NbN–ZrN и Nb–ZrN. Согласно данным [7, 8], мононитриды ниобия NbN и циркония ZrN с ГЦК-решеткой неограниченно растворяются друг в друге, хотя в [3] на основе параметров ячеек твердых растворов предсказывается появление расслаивания при T < 775 К. Квазибинарная система Nb–ZrN изучалась в работе [4], в ней была найдена эвтектика с x(ZrN) = 10.1-10.6 мол. % и $T_{пл} = 2703$ К (2430°С).

Термодинамическая модель системы Nb–Zr и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [9]. В ней есть три фазы: расплав, твердые растворы с ОЦК- и ГПУ-решетками. В ОЦК-рас-

Фаза	Кристаллическая решетка	Модель подрешеток
liq (расплав)	_	(Nb,Zr,N)
A-Zr	<i>hcp</i> (ГПУ)	$(Nb,Zr)_1(N,V)_{0.5}$
Nb_2N	<i>hcp</i> (ГПУ)	$(Nb,Zr)_1(N,V)_{0.5}$
(Nb, β -Zr)	bcc (ОЦК)	$(Nb,Zr)_1(N,V)_3$
$(Nb, Zr)N_x$	<i>fcc</i> (ГЦК)	$(Nb,Zr)_1(N,V)_1$
N ₂ (газ)	_	_

Таблица 1. Фазы, кристаллические решетки и термодинамические модели подрешеток в системе Nb-Zr-N

творе появляется расслаивание при T < 1259 К. Температура появления жидкой фазы в этой двойной системе — 2041 К, $x_{Zr} = 0.81$. В ГПУ-растворе имеется ограниченная взаимная растворимость Nb в Zr и Zr в Nb. В жидкости расслаивания не наблюдается.

Термодинамическая модель системы Nb–N и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [10]. В ней есть четыре фазы: расплав, твердый раствор азота в ниобии, а также соединения Nb₂N и NbN с областями нестехиометрии. При $p(N_2) = 1$ бар нитрид Nb₂N с ГПУ-решеткой инконгруэнтно плавится при 2858 К с выделением N₂, а нитрид NbN с ГЦК-решеткой разлагается при 2343 К на азот и NbN.

Термодинамическая модель системы Zr–N и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [11]. Она основана на модели, полученной ранее [12]. В этой бинарной подсистеме имеется только одно соединение – нитрид циркония ZrN с ГЦК-решеткой и областью нестехиометрии. При $p(N_2) = 1$ бар и T = 3299 К это соединение имеет состав $x_{7r} = 0.48$ и инконгруэнтно плавится.

Целью настоящей работы является расчет и построение термодинамической модели тройной системы Nb–Zr–N на основе имеющихся моделей ее бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N, Zr–N.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

При экстраполяции термодинамических моделей фаз в двойных подсистемах считалось, что нитриды ниобия и циркония NbN и ZrN с кристаллической решеткой ГЦК (*fcc*) неограниченно растворимы друг в друге во всем интервале температур. Также учитывалось, что температура эвтектического плавления в системе Nb—ZrN составляет 2703 К.

Мольная энергия Гиббса жидкой фазы описывалась полиномами Редлиха—Кистера следующим образом:

$$\begin{aligned} G_{m}^{liq}(x,T) &= x_{\rm Nb}^{0} G_{\rm Nb}^{liq}(T) + x_{\rm Zr}^{0} G_{\rm Zr}^{liq}(T) + x_{\rm N}^{0} G_{\rm Zr}^{liq}(T) + \\ &+ RT(x_{\rm Nb} \ln x_{\rm Nb} + x_{\rm Zr} \ln x_{\rm Zr} + x_{\rm N} \ln x_{\rm N}) + \\ &+ x_{\rm Nb} x_{\rm Zr} \left({}^{0} L_{\rm Nb,Zr}^{liq} + {}^{1} L_{\rm Nb,Zr}^{liq}(x_{\rm Nb} - x_{\rm Zr}) \right) + \\ &+ x_{\rm Nb} x_{\rm N} \left({}^{0} L_{\rm Nb,N}^{liq} + {}^{1} L_{\rm Nb,N}^{liq}(x_{\rm Nb} - x_{\rm N}) \right) + \\ &+ x_{\rm Zr} x_{\rm N} \left({}^{0} L_{\rm Zr,N}^{liq} + {}^{1} L_{\rm Nb,Zr}^{liq}(x_{\rm Zr} - x_{\rm N}) \right) + \\ &+ x_{\rm Nb} x_{\rm Zr} x_{\rm N} \left({}^{0} L_{\rm Zr,N}^{liq} + {}^{1} L_{\rm Nb,Zr}^{liq}(x_{\rm Zr} - x_{\rm N}) \right) + \end{aligned}$$

где ${}^{0}G_{X}^{liq}(T)$ — энергии Гиббса образования жидких простых веществ (параметры стабильности) из [6], *R* — универсальная газовая постоянная, *x* мольные доли компонентов, ${}^{i}L^{liq}$ — параметры избыточной энергии Гиббса. Из этих параметров только значение ${}^{0}L^{liq}_{Nb,Zr,N}$ оптимизировалось в данной работе.

Все твердые растворы в тройной системе Nb– Zr–N описывались с помощью модели подрешеток $(Nb,Zr)_1(N,V)_a$, энергия Гиббса для которой выглядит следующим образом:

$$G^{\phi}(y,T,a) = y_{Nb}y_{N}{}^{0}G^{\phi}_{Nb:N}(T) + y_{Zr}y_{N}{}^{0}G^{\phi}_{Zr:N}(T) + y_{Zr}y_{V}{}^{0}G^{\phi}_{Zr}(T) + y_{Nb}y_{V}{}^{0}G^{\phi}_{Nb}(T) + y_{Nb}y_{V}{$$

 $RT\left(y_{\rm Nb}\ln y_{\rm Nb} + y_{\rm Zr}\ln y_{\rm Zr} + ay_{\rm N}\ln y_{\rm N} + ay_{\rm V}\ln y_{\rm V}\right) + \frac{1}{2}\left(y_{\rm Nb}^{\phi} + y_{\rm Nb}^{\phi} + y_{\rm Nb}^{\phi}\right)$

+
$$y_{Nb}y_{N}y_{V} \left({}^{o}L_{Nb:N,V}^{\phi} + {}^{L}L_{Nb:N,V}^{\phi} (y_{N} - y_{V}) \right) +$$

+ $y_{Zr}y_{N}y_{V} \left({}^{o}L_{Zr:N,V}^{\phi} + {}^{1}L_{Zr:N,V}^{\phi} (y_{N} - y_{V}) \right) +$
+ $y_{Nb}y_{Zr} \left({}^{o}L_{Nb,Zr}^{\phi} + {}^{1}L_{Nb,Zr}^{\phi} (y_{Nb} - y_{Zr}) \right) +$
+ $y_{Nb}y_{Zr}y_{N} {}^{o}L_{Nb,Zr,N}^{\phi},$

где *a* — емкость второй подрешетки, ϕ — название фазы, ${}^{0}G_{X:Y}^{\phi}$ — энергии Гиббса образования предельных составов (параметры стабильности), ${}^{i}L^{liq}$ — параметры избыточной энергии Гиббса, *V* — вакансии, *y* — мольные доли составляющих в подрешет-

ках. Параметр тройного взаимодействия ${}^{0}L^{\phi}_{Nb,Zr,N}$ использовался только для $\phi = fcc$, т. е. для смешанного нитрида (Nb,Zr)N_x. В случае α -Zr и Nb₂N a = 0.5, для β -Zr и Nb a = 3, для NbN и ZrN a = 1.

При этом для α -Zr и Nb₂N было использовано не только одно значение *a*, но и единый набор параметров модели. Более подробное описание модели подрешеток можно найти в обзорной работе [13].

Выражение для $G^{\phi}(y,T,a)$ приведено на моль составляющих (в т. ч. вакансий), а не на моль компонентов, переход к энергии Гиббса на моль компонентов требует пересчета. Мольные доли составляющих в подрешетках легко выразить через мольные доли компонентов x_{Nb} , x_{Zr} и x_N . Для этого сначала найдем количества компонентов в растворе (Nb,Zr)₁(N,V)_a с известным составом:

$$n_{\rm Nb} = y_{\rm Nb}; \quad n_{\rm Zr} = y_{\rm Zr}; \quad n_{\rm N} = ay_{\rm N}.$$

Суммарное число компонентов с учетом того, что $y_{\rm Nb} + y_{\rm Zr} = 1$,

$$n_{\Sigma} = n_{\mathrm{Nb}} + n_{\mathrm{Zr}} + n_{\mathrm{N}} = 1 + ay_{\mathrm{N}}.$$

Теперь запишем систему уравнений, связывающую *x* и *y*, и решим ее

$$\begin{cases} x_{\rm Nb} = \frac{n_{\rm Nb}}{n_{\Sigma}} = \frac{y_{\rm Nb}}{1 + ay_{\rm N}} \\ x_{\rm N} = \frac{n_{\rm N}}{n_{\Sigma}} = \frac{ay_{\rm N}}{1 + ay_{\rm N}} \end{cases}$$
$$\Rightarrow \begin{cases} y_{\rm Nb} = x_{\rm Nb} \left(1 + ay_{\rm N}\right) \\ x_{\rm N} + ax_{\rm N}y_{\rm N} = ay_{\rm N} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y_{\rm Nb} = \frac{x_{\rm Nb}}{1 - x_{\rm N}} \\ y_{\rm N} = \frac{x_{\rm N}}{a\left(1 - x_{\rm N}\right)} \end{cases}.$$

Полученные соотношения дают возможность перейти от энергии Гиббса на моль составляющих подрешеток $G^{\phi}(y,T,a)$ к энергии Гиббса на моль компонентов $G^{\phi}_{m}(x,T,a)$:

$$G_m^{\phi}(x,T,a) = \frac{G^{\phi}(y,T,a)}{n_{\Sigma}(y,a)} = \frac{G^{\phi}(y,T,a)}{1+ay_{N}}$$

Для воспроизведения фазовых диаграмм бинарных подсистем использовался алгоритм на основе метода выпуклых оболочек, описанный в [14], реализованный на языках программирования Си и MATLAB. Изобарно-изотермические сечения тройной системы Nb–Zr–N рассчитывались в программе TernAPI, также основанной на методе выпуклых оболочек [15].

Параметры тройного взаимодействия ${}^{0}L^{fcc}_{Nb,Zr,N}$ и ${}^{0}L^{liq}_{Nb,Zr,N}$ оптимизировались следующим образом:

1. Параметр ${}^{0}L_{\rm Nb,Zr,N}^{fcc}$ выбирался для предотвращения расслаивания твердого раствора (Nb,Zr)N_x при T = 1500 - 3000 K.

2. Параметр тройного взаимодействия для жидкой фазы ${}^{0}L^{liq}_{\rm Nb,Zr,N}$ оптимизировался таким образом, чтобы при 2700 К на квазибинарном сечении Nb–ZrN не образовывалось жидкой фазы. Значе-

ние ${}^{0}L^{fcc}_{\mathrm{Nb,Zr,N}}$ при этом не менялось.

Все использованные или полученные в данной работе параметры термодинамических моделей, за исключением параметров стабильностей элементов из [6], приведены в табл. 2 и 3.

Из них лишь ${}^{0}L_{\text{Nb,Zr,N}}^{fcc}$ и ${}^{0}L_{\text{Nb,Zr,N}}^{liq}$ получены в данной работе. Если какой-то из параметров избыточной энергии Гиббса, ${}^{0}L$ или ${}^{1}L$, не указан в этих таблицах, то он равен 0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед расчетом фазовой диаграммы тройной системы нами были успешно воспроизведены расчетные фазовые диаграммы бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N и Zr–N. Затем были оптимизированы значения параметров ${}^{0}L_{\text{Nb,Zr,N}}^{fec}$ и ${}^{0}L_{\text{Nb,Zr,N}}^{liq}$. Рассчитанные в программе TernAPI изобарно-изотермические сечения тройной системы Nb–Zr–N для T = 298.15, 1500, 2000, 2700 и 3000 К и $p(N_2) = 1$ бар представлены на рис. 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно.

Изобарно-изотермические сечения для T = 298.15 и 1500 К согласуются с приведенными в обзорах [1, 3]. При T = 298.15 К на диаграмме наблюдается артефакт, не описанный в литературе, — расслаивание раствора (Nb,Zr)N_x вблизи состава NbN с сохранением гомогенности на квазибинарном сечении NbN–ZrN (см. рис. 1). Попытки

избавиться от него изменением значения ${}^{0}L_{\rm Nb,Zr,N}^{fcc}$ или введением в модель твердого *fcc*-раствора полиномов высших порядков к успеху не привели. Также с ростом температуры (но только до появления жидкой фазы) растет ширина области нестехиометрии твердого раствора (Nb,Zr)N_x, что связано с аналогичными изменениями для чистого ZrN_{1-x} [11].

На сечениях для T = 2700 и 3000 К (см. рис. 4 и 5) наблюдается жидкая фаза, расслаивающаяся в области составов, богатой цирконием. Эта область расслаивания не вводилась целенаправленно на основе экспериментальных данных, а получилась за счет большого положительного значения параметра ${}^{0}L_{\rm Nb,Zr,N}^{liq}$, необходимого для предотвращения появления жидкой фазы на квазибинарном сечении Nb–ZrN при $T \le 2703$ К.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Фаза	Параметры модели, Дж/моль	Источник
liq	${}^{0}L_{\rm Nb,Zr}^{liq} = 13192; {}^{1}L_{\rm Nb,Zr}^{liq} = 10055$	[9]
	${}^{0}L_{\rm Nb,N}^{liq} = -292101; {}^{1}L_{\rm Nb,N}^{liq} = 105406$	[10]
	${}^{0}L_{Zr,N}^{liq} = -427557; {}^{1}L_{Zr,N}^{liq} = 153838$	[11]
	${}^{0}L^{liq}_{\rm Nb,Zr,N} = 480000$	Настоящая работа
α -Zr и Nb ₂ N	${}^{0}G_{\rm Nb:N}^{hcp} = {}^{0}G_{\rm Nb}^{bcc} + 0.25 {}^{0}G_{\rm N_{2}}^{gas} - 135568 + 59.295T - 2T\ln T$	[10]
	${}^{0}L^{hcp}_{Zr:N,V} = -139011 + 45.439T; {}^{0}L^{hcp}_{Zr:N,V} = -41938$	[11]
	${}^{0}L^{hcp}_{\rm Nb,Zr} = 24411$	[9]
(β-Zr, Nb)	${}^{0}L^{bcc}_{\text{Nb:N},V} = -357277 + 129.474T;$ ${}^{0}G^{bcc}_{\text{Nb:N}} = {}^{0}G^{bcc}_{\text{Nb}} + 1.5 {}^{0}G^{gas}_{\text{N}_{2}} - 207283 + 110.085T$	[10]
	${}^{0}L^{bcc}_{Zr:N,V} = -1508137;$ ${}^{0}G^{bcc}_{Zr:N} = {}^{0}G^{fcc}_{Zr:N} + {}^{0}G^{gas}_{N_{2}} + 632009 + 321.432T$	[11]
	${}^{0}L^{bcc}_{Nb,Zr} = 14390 + 4.26T; {}^{1}L^{bcc}_{Nb,Zr} = 3417$	[9]
(Zr, Nb)N _x	${}^{0}L_{\text{Nb:N},V}^{fcc} = -65218;$ ${}^{0}G_{\text{Nb:N}}^{fcc} = {}^{0}G_{\text{Nb}}^{bcc} + 0.5 {}^{0}G_{\text{N}_{2}}^{gas} - 227779 + 120.567T - 4T \ln T$	[10]
	${}^{0}L^{fcc}_{Zr:N,V} = 19575; \; {}^{0}G^{fcc}_{Zr:N} = FT$	[11]
	${}^{0}L_{\rm Nb,Zr,N}^{fcc} = -55000$	Настоящая работа

Таблица 2. Параметры модели подрешеток для трехкомпонентных растворов в системе Nb-Zr-N

Таблица 3. Энергия Гиббса образования для ZrN (fcc) [11] (обозначена в табл. 2 как FT)

Уравнение (в Дж/моль)	Температурный интервал, К
$-367080.182 + 278.330233T - 46.4312194T \ln T - 3.52792791 \times 10^{-3}T^{2} + 1.33236681 \times 10^{-9}T^{3} + 358416.094/T$	298.15-2000
$-309671.768 - 11.4672139T - 9.01132806T \ln T - 1.42983599 \times 10^{-2}T^{2} + 5.79050986 \times 10^{-7}T^{3} - 16048445/T$	2000-2600
$-357218.131 + 237.61238T - 41.3250297T \ln T - 4.69480362 \times 10^{-3}T^{2} + 5.0809381 \times 10^{-8}T^{3} - 3201806/T$	2000-3225
$-302090.81 + 345.052575T - 58.5870002T \ln T$	3225-5000



Рис. 1. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при T = 298.15 К и $p(N_2) = 1$ бар.



Рис. 2. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при T = 1500 K и $p(N_2) = 1$ бар.



Рис. 3. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при T = 2000 K и $p(N_2) = 1$ бар.



Рис. 4. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb−Zr−N при T = 2700 K и $p(N_2) = 1$ бар. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

535



Рис. 5. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при T = 3000 K и $p(N_2) = 1$ бар.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная термодинамическая модель тройной системы Nb–Zr–N согласуется с имеющимися в литературе субсолидусными изобарно-изотермическими сечениями, а также температурой эвтектики в квазибинарной подсистеме Nb–ZrN. Но следует с осторожностью относиться к предсказываемым этой моделью ликвидусам, а также областям нестехиометрии твердого раствора (Nb, Zr)N_x, т. к. соответствующие параметры тройного взаимодействия получены на основе весьма скудного набора экспериментальных данных. Для дальнейшего уточнения модели нужны новые данные по фазовым равновесиям с участием жидкой фазы, а также по областям нестехиометрии тройных твердых растворов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sheftel E.N., Bannykh O.A. Niobium-Base Alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1993–1994. V. 12. № 5. P. 303–314. https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90038-H
- 2. Баньковский О.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Трефилов В.И. Фазовый состав литых сплавов Nb– Zr–N при температурах солидуса // Металлофизика. 1974. № 53. С. 103–109.
- 3. *Holleck H.* Binary and Ternary Carbides and Nitrides of. the Transition Metals and Their Phase Relations. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1981. 340 p.
- Барабаш О.М., Козырский Г.Я., Шульженко В.К., Шурин А.К. Структура и прочность сплавов Nb– ZrN // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 3. С. 220– 225.
- 5. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Elsevier, 1998. 478 p.
- 6. *Dinsdale A.T.* SGTE Data for Pure Elements // CALPHAD. 1991. V. 15. № 4. P. 317–425. https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N
- Duwez P., Odell F. Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zr, Nb, Nb and V // J. Electrochem. Soc. 1950. V. 97. № 10. P. 299–304.
- Toth L.E., Yen C.M., Rosner L.G., Anderson D.E. Superconducting Critical Fields, Currents and Temperatures in the Nb–Zr–N Ternary System // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 11–12. P. 1815–1819. https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90112-0
- Lafaye P, Toffolon-Masclet C., Crivello J.-C., Joubert J.-M. Experimental Investigations and Thermodynamic Modelling of the Cr–Nb–Sn–Zr System // CALPHAD. 2019. V. 64. P. 43–54. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.11.002
- 10. *Huang W*. Thermodynamic Assessment of the Nb–N System // Metall. Mater. Trans. A. 1996. V. 27. № 11. P. 3591–3600. https://doi.org/10.1007/BF02595450

- Sridar S., Kumar R., Hari Kumar K.C. Thermodynamic Modelling of Ti–Zr–N System // CALPHAD. 2017. V. 56. P. 102–107. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.003
- Xiaoyan Ma, Changrong Li, Kewu Bai, Ping Wu, Weijing Zhang Thermodynamic Assessment of the Zr–N System // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 194–201. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.051
- Hillert M. The Compound Energy Formalism // J. Alloys Compd. 2001. V. 320. № 2. P. 161–176. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01481-X
- Chen S.L., Zhang J.Y., Lu X.G. et al. Application of Graham Scan Algorithm in Binary Phase Diagram Calculation // J. Phase Equilib. Diffus. 2006. V. 27. № 2. P. 121–125. https://doi.org/10.1007/s11669-006-0034-y

15. Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I. TernAPI Pro-

gram for the Calculation of Ternary Phase Diagrams with Isolated Miscibility Gaps by the Convex Hull Method // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 388. P. 50–58. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.028 УДК 54.057174:65'21'22

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $R_2O_2S:Ln^{3+}$ (R = Gd, Y; Ln = Eu, Tb)

© 2022 г. Е. И. Сальникова^{1, 2, *}, Ю. Г. Денисенко³, О. В. Андреев^{1, 4}

¹Тюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия ²Государственный аграрный университет Северного Зауралья, ул. Республики, 7, Тюмень, 625003 Россия

³Тюменский индустриальный университет, ул. Володарского, 38, Тюмень, 625000 Россия

⁴Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91,

Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: elenasalnikova213@gmail.com Поступила в редакцию 07.12.2021 г. После доработки 16.02.2022 г. Принята к публикации 18.02.2022 г.

Методом водородного восстановления сульфата $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$ с последующим сульфидированием продуктов реакции получен твердый раствор $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (гексагональная сингония, пр. гр. *P3m*1, *a* = 3.810 Å, *c* = 6.62 Å, *V* = 83.269 Å³). При обработке в потоке H₂S сульфатов гадолиния и тербия, полученных при совместном гидролизе в водно-этанольном растворе мочевины, и отожженных в инертной атмосфере $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(SO_4)_3$ и $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3$ образуется $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ (гексагональная сингония, *a* = 3.852 Å, *c* = 6.668 Å, *V* = 89.53 Å³). Проведена фазовая и морфологическая аттестация, выявлено различие формы и размеров частиц в зависимости от метода синтеза. Результаты исследования оптических свойств полученных люминофоров показали эффективную люминесценцию в зеленой области спектра при УФ-возбуждении для всех полученных образцов.

Ключевые слова: оксисульфиды, сульфаты, редкоземельные элементы, люминесценция **DOI:** 10.31857/S0002337X22050086

введение

В работах [1-9] рассматриваются синтез и исследование свойств неорганических соединений, имеющих как прикладное, так и фундаментальное значение. В исследованиях [10, 11] изучены люминесцентные свойства материалов на основе $La_2O_2S:Eu^{3+}$, выявлено эффективное излучение в желтой и красной областях электромагнитного спектра, продемонстрирована замечательная термочувствительность с точки зрения как интенсивности, так и времени жизни флуоресценции в диапазоне температур 15-60°С, что делает возможным их применение для флуоресцентного измерения физиологических температур. В соединениях La₂O₂S, содержащих 1% Ln³⁺ (Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Er), показано уменьшение ширины запрешенной зоны, а также увеличение показателя преломления по сравнению с чистым La₂O₂S [12]. В работах [13-16] рассмотрены новые методы синтеза допированных оксисульфидов Gd₂O₂S:Eu³⁺ и перспектива их использования в качестве новых флуоресцентных зондов для биомаркировки, поскольку длины волн возбуждения и эмиссии расположены внутри "окна прозрачности" биологических

тканей (650—1200 нм). Возможность использования $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ и $La_2O_2S:Eu^{3+}$, синтезированных реакцией горения, в качестве рентгенолюминофоров рассмотрена в работе [17], а в [18] описан люминофор $Gd_2O_2S:Tb$ с высокой интенсивностью рентгеновской люминесценции, пригодный для производства усиливающих экранов.

Описаны новые технологии получения полых нановолокон $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, которые демонстрируют характерное излучение с преобладающим пиком при 628 нм [19, 20]. В [21] получен люминофор белого света, состоящий из Y₂O₂S:Eu³⁺и ZnO в массовом соотношении 70 : 30. Полученный композитный люминофор может быть полезен для применения в белых светодиодах. В УФ-светодиодах включение ионов Eu³⁺ в красный люминофор позволяет настраивать интенсивность излучения, поэтому Y2O2S:Eu3+ можно рекомендовать в качестве красной компоненты для создания светолиодов при комбинировании с синим и зеленым люминофорами для создания белого света, применяемого в общем освещении [22, 23]. При УФвозбуждении частицы Lu₂O₂S:Eu³⁺ демонстрируют сильное красное излучение, соответствующее ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ -переходу ионов Eu³⁺.

Показана зависимость интенсивности эмиссии от формы образцов. Такие соединения с уникальной морфологией и превосходными люминесцентными свойствами могут иметь потенциальное применение в системах отображения. оптоэлектронных устройствах и биосенсорах [24]. В [25] синтезированы и протестированы оксисульфидные/оксисульфатные катализаторы для реакции водно-газовой конверсии. Они показали высокую каталитическую активность в наноразмерных состояниях. В работах [26-30] синтезированы образцы La₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ с высокоэффективным повышающим преобразованием, они могут найти применение в качестве люминесцентных меток нового поколения и оптических датчиков температуры. Авторы [31] предлагают применять соединение Y₂O₂S:Eu,Dy в качестве твердотельного однокомпонентного люминофора для создания белого света. В работах [32-36] рассмотрены ап-конверсионные свойства соединений Y₂O₂S:Yb,Er для применения в биомедицине, а также для безопасного и точного измерения температуры. В работе [37] сообщается о системах Gd₂O₂S:Yb/Er (Yb/Ho, Yb/Tm) как об очень эффективных альтернативных люминофорах. Частицы обладают сильным магнитным действием, что делает их пригодными в качестве агента МРТ.

В работах [38, 39] получены соединения R_2O_2S : Ln^{3+} , имеющие эффективную люминесценцию в красной, синей и зеленой областях спектра, что делает их перспективными в качестве люминофоров.

Таким образом, в литературе имеется большое количество работ, описывающих методы синтеза люминофоров и их оптические свойства для разных приложений. В каждой работе описывается определенный метод синтеза, при этом отсутствует сравнение свойств продуктов синтеза.

Целью настоящей работы является получение люминофоров $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ из соответствующих сульфатов двумя различными способами; характеризация оптических свойств и морфологии частиц; установление зависимости формы и размеров частиц от метода синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ использовали сульфат $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$, а для получения $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ — сульфаты $Gd_2(SO_4)_3$ и $Tb_2(SO_4)_3$.

Все сульфаты получены при воздействии серной кислотой ("х.ч.", ОАО "Вектон", Россия) на

нитраты, которые в свою очередь получены из товарных оксидов Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 и Tb_4O_7 (99.999%, ОАО "ТДМ-72", Россия) при воздействии на них азотной кислотой, ("х.ч.", ОАО "Вектон", Россия). Навески оксидов взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Проводили подготовку оксидов к взвешиванию прокаливанием при 900°С в муфельной печи в течение суток для разложения карбонатов и гидроксидов. Отбор кислот проводили с помощью стеклянных пипеток с точностью до 0.1 мл. Навески оксидов в рассчитанных мольных соотношениях (95:5) общей массой 5 г растворяли в 12 М HNO₃ до получения прозрачного раствора при постоянном перемешивании. Наблюдали протекание химической реакции

$$\begin{array}{l} 0.95Y_2O_3 + 0.05Eu_2O_3 + 6HNO_3 \to \\ \to 2(Y_{0.95}Eu_{0.05})(NO_3)_3 + 3H_2O. \end{array}$$
(1)

В полученный раствор нитратов добавляли эквивалентный объем 7 М H₂SO₄ с избытком до 7%. Образование кристаллогидратов сульфатов описывается химической реакцией:

$$2(Y_{0.95}Eu_{0.05})(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 8H_2O \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + 6HNO_3.$$
(2)

Полученный осадок высушивали при 80–100°С, а затем подвергали отжигу на воздухе при 600°С до 24 ч. Образовавшийся спек, представляющий из себя безводный сульфат твердого раствора, растирали до получения порошка с размерами частиц менее 100 мкм. Образец подвергали температурному воздействию водородом при 600°С в течение 3 ч, а затем обрабатывали в потоке H_2S при 1000°С в течение 4 ч.

Обработка веществ в потоке газообразных реагентов проводилась на установке, состоящей из 2 печей, нагрев которых производили при помощи контроллера и трансформатора. Водород из генератора проходит через слой порошка и восстанавливает серу в сульфат-ионе до S⁰. Температуру химических реакций, протекающих на данном этапе, контролируют с помощью измерительного прибора "Термолюкс". Для этапа сульфидирования образующийся по реакции S + H₂ \rightleftharpoons H₂S сероводород пропускают через смесь фаз, что приводит к образованию однофазного образца люминофора при реакции оксида с сероводородом.

Исходными соединениями для получения $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ являются сульфаты гадолиния и тербия, получение которых описано ранее.

Содержание ионов Tb^{3+} составляло 5 мол. %. В качестве реагента применялся карбамид (99%, ОАО "Реактив", Санкт-Петербург, Россия). Оп-

тимальная концентрация лантаноидов - 5.69 × × 10⁻³ моль/л, концентрация мочевины составляла 0.25 моль/л. Молярное отношение мочевины к [Ln³⁺] 44.6. В качестве растворителя использовались деионизированная вода и этанол с содержанием 96 мас. %. Навески Gd₂(SO₄)₃ и Tb₂(SO₄)₃ помещали в круглодонную колбу объемом 2 л и растворяли в небольшом объеме деионизированной воды. Затем добавляли мочевину. 400 мл этанола и доливали деионизированную воду до 2 л. Нагревание при 85°С проводили на масляной бане в течение 120 мин при интенсивном перемешивании. Для отделения частиц от жидкости образовавшуюся смесь центрифугировали в течение 10 мин при 6000 об./мин. Жидкость над осадком сливали, а твердую фазу промывали несколько раз. Твердое вещество сушили в печи при 80°С в течение 12 ч, затем проводили отжиг в потоке аргона (99.9999%, "Сибтехнология", Россия) при нагреве со скоростью 5°С/мин от комнатной температуры до 800°С и выдержке в течение 2 ч. В результате происходило образование смеси фаз Gd₂O₂SO₄:Tb³⁺ и Gd₂O₃:Tb³⁺. Однофазный образец твердого раствора получали при обработке в потоке H₂S при 1000°C в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 с использованием Си K_{α} -излучения (Ni-фильтр). Для качественного анализа полученных дифрактограмм применяли программный комплекс PDWin 4.0 с базой данных ICDD PDF-2. Электронно-микроскопический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. Рентгеновский энергодисперсионный анализатор использовался для регистрации рентгеновских лучей при построении спектров элементов на выбранных участках поверхности образца. Погрешность определения содержания элементов составила $\pm 0.2\%$.

Люминесцентные свойства регистрировали на спектрофлуориметре исследовательского класса Horiba JobinYvon Fluorolog-3, оснащенном двойными монохроматорами каналов возбуждения и излучения и ксеноновой лампой мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Для проведения измерений порошки наносили между предметным и покровным стеклами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза твердого раствора $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ использовали сульфат $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$, полученный в результате воздействия серной кислоты на растворы нитратов иттрия и европия, последующего выпаривания суспензии до сухого остатка при 80–100°С и прокаливания его при 600°С на воздухе. По данным рентгенофазового анализа, данное химическое соединение является твердым раствором (рис. 1а), который кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbcn*, a = 12.77 Å, b = 9.19 Å, c = 9.28 Å, V = 933.51 Å³, Card 70-5315). После обработки образца (Y_{0.95}Eu_{0.5})₂(SO₄)₃ в потоке H₂ при температуре 600°С в течение 5 ч фиксируются четыре фазы: $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$ (ромбическая сингония, пр. гр. *Pbcn*, a = 12.79 Å, b == 9.19 Å, c = 9.28 Å, V = 933.51 Å³, Card 70-5315); (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₂SO₄ (ромбическая сингония, пр. гр. *I*222, a = 4.152 Å, b = 3.999 Å, c = 12.69 Å, V = 177.7 Å³, Card 41-685), (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₂S (гексагональная сингония, пр. гр. *Р*3*m*1, *a* = 3.802 Å, *c* = 6.931 Å, *V* = $= 83.269 \text{ Å}^3$, Card 24-1424), $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ (моноклинная сингония, пр. гр. C2/m, a = 13.91 Å, b == 3.52 Å, c = 8.63 Å, V = 337.7 Å³, $\beta = 100.21^{\circ}$, Card 44-399) (рис. 1б).

Данные рентгенофазового анализа позволяют составить следующие уравнения химических реакций:

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 (SO_4)_3 + 6H_2 \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_2 SO_4 + 2S + 6H_2 O,$$
(3)

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S + 4H_2O ,$$
(4)

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2SO_4 + 3H_2 \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3 + S + 3H_2O.$$
(5)

При данной температуре обработки возможно наличие фазы оксида иттрия, а также примеси сульфата и оксосульфата, поэтому применена обработка смеси в потоке сероводорода при температуре 1000°С в течение 3 ч.

Исходя из данных рентгенофазового анализа составлены уравнения химических реакций:

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 (SO_4)_3 + 6H_2S \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_2SO_4 + 8S + 6H_2O,$$
(6)

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_2 SO_4 + 4H_2 S \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_2 S + 4S + 4H_2 O,$$
(7)

$$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_3 + H_2 S \rightarrow \rightarrow (Y_{0.95}Eu_{0.05})_2 O_2 S + H_2 O.$$
 (8)

В данном случае H_2S выполняет двойственную функцию: в реакциях (6) и (7) он является восстановителем, а в реакции (8) он замещает один атом кислорода в $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$.

Полученный образец $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ является однофазным твердым раствором замещения (гексагональная сингония пр. гр. *Р*3*m*1, *a* = 3.810 Å, *c* = 6.62 Å, *V* = 83.269 Å (Card 24-1424)) (рис. 1в).



Рис. 1. Дифрактограммы образцов с разных этапов синтеза твердого раствора (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₂S.

По данным растровой электронной микроскопии, прокаленный осадок $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$ (рис. 2) состоит из частиц неправильной формы со средними размерами 5—30 мкм. Реакции, приведшие к образованию оксисульфида $(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2O_2S$, сопровождаются протеканием диффузионных и окислительно-восстановительных процессов. В результате этих превращений происходит изменение формы и размеров частиц, появляются плоские грани и характерные для гексагональной структуры геометрические очертания (рис. 3). Спектры возбуждения и люминесценции образца ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$)₂O₂S представлены на рис. 4. Спектр возбуждения ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$)₂O₂S при 544 нм (${}^5D_1 - {}^7F_1$) состоит из следующих переходов: ${}^7F_0 - {}^5D_4$ (353 нм), ${}^7F_0 - {}^5L_7$ (377 нм) и ${}^7F_2 - {}^5D_2$ (488 нм). В спектре излучения видны узкие полосы от возбужденных уровней 5D_1 и 5D_0 . Удивительно, но в спектре излучения ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$)₂O₂S преобладает переход ${}^5D_1 - {}^7F_1$ (545 нм), тогда как наиболее заметные полосы люминесценции обычно приписываются переход ${}^5D_0 - {}^7F_J$. Такое поведение ранее со-



Рис. 2. Микрофотография частиц (Y_{0.99} Eu_{0.01})₂(SO₄)_{3.}



Рис. 3. Микрофотография частиц (Y_{0.99}Eu_{0.01})₂O₂S.

общалось для объемных люминофоров La_2O_2S : Eu^{3+} [40, 41].

По результатам рентгенофазового анализа, сульфат гадолиния, предназначенный для роли матрицы в синтезируемом люминофоре, представляет собой химическое соединение с моноклинным типом сингонии (пр. гр. C2/c, a = 9.00 Å, b = 14.569 Å, c = 6.425 Å, $\beta = 97.41^{\circ}$, V = 220.47Å³) (рис. 5a).

В результате гидролиза сульфатов гадолиния и тербия в присутствии водно-этанольного раство-



Рис. 4. Спектры возбуждения и излучения (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₂S.



Рис. 5. Дифрактограммы образцов с разных этапов синтеза твердого раствора $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$.



Рис. 6. Микрофотография частиц (Gd_{0.95}Tb_{0.05})₂O₂S.

ра мочевины протекают следующие химические превращения:

I. Гидролиз мочевины

1)
$$\operatorname{NH}_2 - \operatorname{CO} - \operatorname{NH}_2 \to \operatorname{NH}_3 +$$

+ $\operatorname{HNCO} \rightleftharpoons \operatorname{NH}_4^+ + \operatorname{NCO}^-,$ (9)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

2)
$$NCO^{-} + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$$
, (10)

3) суммарное уравнение

$$NH_2-CO-NH_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$
 (11)
 $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + HCO_3^-.$

II. Образование $(NH_4)_2[(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(OH) \times (HCO_3)(SO_4)_3]$

$$0.95Gd_{2}(SO_{4})_{3} + 0.05Tb_{2}(SO_{4})_{3} + OH^{-} + HCO_{3}^{-} + 2NH_{4}^{+} \rightarrow (12)$$

$$\rightarrow (NH_{4})_{2} [(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_{2}(OH)(HCO_{3})(SO_{4})_{3}].$$

III. Обработка $(NH_4)_2[(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(OH)(HCO_3) \times (SO_4)_3]$ в потоке аргона при температуре 800°С в течение 2 ч привела к образованию смеси твердых растворов $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2SO_4$ и $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3$ (рис. 56).

$$(\mathrm{NH}_{4})_{2}[(\mathrm{Gd}_{0.95}\mathrm{Tb}_{0.05})_{2}(\mathrm{OH})(\mathrm{HCO}_{3})(\mathrm{SO}_{4})_{3}] \rightarrow \\ \rightarrow (\mathrm{Gd}_{0.95}\mathrm{Tb}_{0.05})_{2}\mathrm{O}_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{CO}_{2} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + (13) \\ + 2\mathrm{SO}_{2} + 2\mathrm{NH}_{3} + 2\mathrm{O}_{2}, \\ 2(\mathrm{Gd}_{0.95}\mathrm{Tb}_{0.05})_{2}\mathrm{O}_{2}\mathrm{SO}_{4} \rightarrow \\ \rightarrow 2(\mathrm{Gd}_{0.95}\mathrm{Tb}_{0.05})_{2}\mathrm{O}_{3} + 2\mathrm{SO}_{2} + \mathrm{O}_{2}.$$
(14)

По результатам рентгенофазового анализа, $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2SO_4$, кристаллизуется в ромбической сингонии (a = 4.062 Å, b = 4.166 Å, c = 12.872 Å; V = 209.58 Å³, Card 29-613); $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3 - B$ гексагональной сингонии (пр. гр. *P3m*1, a = 3.621 Å; c = 6.78 Å; V = 76.92 Å³, Card 24-430).

В результате воздействия сероводорода в течение 4 ч при 1000°С, по данным рентгенофазового анализа, образуется оксисульфид

$$(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2 O_2 SO_4 + 4H_2 S \rightarrow \rightarrow (Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2 O_2 S + 4S + 4H_2 O,$$
(15)

$$(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_{2}O_{3} + H_{2}S \rightarrow \rightarrow (Gd_{0.95}Tb_{0.05})_{2}O_{2}S + H_{2}O.$$
(16)

Полученный образец $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$, по данным рентгенофазового анализа, является однофазным твердым раствором и кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. *P*3*m*1, *a* = 3.852 Å, *c* = = 6.668 Å, *V* = 89.53 Å³) (рис. 5в).

По данным растровой электронной микроскопии, частицы $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ имеют преимущественно сферическую форму (рис. 6). Составлена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 7), которая демонстрирует наличие частиц с размерами 150—400 нм, большую часть из кото-



Рис. 7. Гистограмма распределения частиц $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ по размерам.

рых составляют частицы 200—400 нм (около 90%). Сравнительно малые размеры и сходная форма частиц позволят применять полученное соединение для производства люминофоров. Спектры возбуждения и люминесценции образца (Gd_{0.95}Tb_{0.05})₂O₂S представлены на рис. 8. Спектр излучения при возбуждении $\lambda = 378$ нм. Это световое возбуждение дает три четко определенных полосы, связанные с излучением электронных переходов $4f \rightarrow 4f$ иона Tb³⁺. Наиболее ярко выраженный пик люминесценции с центром при 489 нм соответствует переходу ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$, при 545 нм – ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, при 584 нм – ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, при 623 нм – ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$. Полоса 545 нм является наиболее интенсивной и соответствует зеленому цвету электромагнитного спектра, создаваемого переходом ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы получения люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксисульфидов редкоземельных элементов. Преимущество первого метода заключается в осаждении серосодержащего исходного для синтеза люминофоров вещества из гомогенного раствора нитрата и последующем превращении его в желаемый однофазный продукт в восстановительносульфидирующей атмосфере. Использование химической гомогенизации позволило добиться рав-



Рис. 8. Спектры возбуждения и излучения (Gd_{0.95}Tb_{0.05})₂O₂S.

номерного распределения катионов в структуре. Использование сульфатов в качестве прекурсоров ввиду наличия в структуре серы значительно упрощает процесс получения твердых растворов оксисульфидов. Все синтезированные образцы являются однофазными.

Синтез по второму методу приводит к образованию сферических частиц небольшого размера, что сделает возможным более широкое использование полученных материалов для биозондирования.

Спектры излучения $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ и $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ имеют эмиссионные линии между 490 и 670 нм, наиболее интенсивные — при 545 нм. Предлагаемый подход открывает новые возможности синтеза люминофоров для сбора и хранения солнечного света, биомаркеров, использования их в качестве сцинтилляторов и компоненты для создания белого света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Denisenko Yu.G., Khritokhin N.A., Andreev O.V., Basova S.A., Sal'nikova E.I., Polkovnikov A.A. Thermal Decomposition of Europium Sulfates Eu₂(SO₄)₃·8H₂O and EuSO₄ // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 219–224.

https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.020

- Osseni S.A., Denisenko Yu.G., Fatombi J.K., Sal'nikova E.I., Andreev O.V. Synthesis and Characterization of Ln₂O₂SO₄ (Ln = Gd, Ho, Dy and Lu) Nanoparticles Obtained by Coprecipitation Method and Study of Their Reduction Reaction Under H₂ Flow // J. Nanostruct. Chem. 2017. № 7. P. 337–343. https://doi.org/10.1007/s40097-017-0243-4
- Denisenko Yu.G., Molokeev M.S., Krylov A.S., Aleksandrovsky A.S., Oreshonkov A.S., Atuchin V.V., Azarapin N.O., Plyusnin P.E., Sal'nikova E.I., Andreev O.V. High-Temperature Oxidation of Europium(II) Sulfide // J. Indust. Eng. Chem. 2019. V. 79. P. 62–70. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.006
- Denisenko Yu.G., Sedykh A.E., Basova S.A., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Oreshonkov A.S., Khritokhin N.A., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Müller-Buschbaum K. Exploration of the Structural, Spectroscopic and Thermal Properties of Double Sulfate Donohydrate NaSm(SO₄)₂·H₂O and its Thermal Decomposition Product NaSm(SO₄)₂// Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. № 11. P. 3943–3953. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.009
- Веселова В.О., Юрлов И.А., Рябочкина П.А., Дудкина Т.Д., Егорышева А.В. Синтез и люминесцентные свойства нанокристаллических (1-x)ZrO₂xEr₂O₃(x = 0.015-0.5) твердых растворов // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1298–1303. https://doi.org/10.31857/S0044457X20090214
- Колесник И.В., Щербаков А.Б., Козлова Т.О., Козлов Д.А., Иванов В.К. Сравнительный анализ солнцезащитных характеристик нанокристаллического диоксида церия // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

№ 7. C. 872-879.

https://doi.org/10.31857/S0044457X20070120

 Андреев О.В., Денисенко Ю.Г., Сальникова Е.И., Хритохин Н.А., Зырянова К.С. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 312–317. https://doi.org/10.7868/\$0044457X16020028

https://doi.org/10.7868/S0044457X16030028

- Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминесцентные свойства боратов лантана LaBO₃:Еи и La(BO₂)₃:Еи, полученных экстракционно-пиролитическим методом // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 440–449. https://doi.org/10.31857/S0044457X21040218
- Лукьяшин К.Е., Ищенко А.В. Синтез и оптические свойства керамики YAG:Се с высокой концентрацией церия // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1099–1107. https://doi.org/10.31857/S0044457X21080134
- Yu L., Li F., Liu H. Fabrication and Photoluminescent Characteristics of One-Bimensional La₂O₂S:Eu³⁺ Nanocrystals // J. Rare Earths. 2013. V. 31. № 4. P. 356–359. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60285-3
- Jiang G., Wei X., Chen Y., Duan C., Yin M., Yang B., Cao W. Luminescent La₂O₂S:Eu³⁺ Nanoparticles as Non-Contact Optical Temperature Sensor in Physiological Temperature Range // Mater. Lett. 2015. V. 143. P. 98–100. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.057
- 12. Shah K., Ciric A., Murthy K. V.R., Chakrabarty B.S. Investigation of a New Way of Synthesis for Nano Crystallites of $La_2O_2S \& 1\%Ln^{3+}$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Er) Doped La_2O_2S and Study Their Structural and Optical Properties // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. P. 156725. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156725
- Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X. A Novel Strategy to Synthesize Gd₂O₂S:Eu³⁺ Luminescent Nanobelts via Inheriting the Morphology of Precursor // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 5388–5394.

https://doi.org/10.1007/s10854-014-2317-0

- Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Dujardin Ch., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Leclercq M., Baaziz H., Cussac D., Santran V., Mauricot R. New Nanoplatform Based on Gd₂O₂S:Eu³⁺ Core: Synthesis, Characterization and Use for *in vitro* Bio-Labelling // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18365–18372. https://doi.org/10.1039/C1JM13542B
- Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Perriat P., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Garcia R., Mayer F., Djanashvili K., Peters J.A., Magdeleine E., Gros-Dagnac H., Celsis P., Mauricot R. Gadolinium Oxysulfide Nanoparticles as Multimodal Imaging Agents for T₂-Weighted MR, X-Ray Tomography and Photoluminescence // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 555–564. https://doi.org/10.1039/C3NR03982J
- Thirumalai J., Chandramohan R., Valanarasu S., Vijayan T.A., Somasundaram R.M., Mahalingam T., Srikumar S.R. Shape-Selective Synthesis and Opto-Electronic Properties of Eu³⁺-Doped Gadolinium Oxysulfide Nanostructures // J. Mater. Sci. 2009. V. 44.

546

P. 3889–3899.

https://doi.org/10.1007/s10853-009-3531-7

- Xia T., Cao W.H., Luo X.X., Tian Y. Combustion Synthesis and Spectra Characteristic of Gd₂O₂S:Tb³⁺ and La₂O₂S:Eu³⁺ X-Ray Phosphors // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 9. P. 2274–2278. https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0301
- Rodionova A.V., Kuular V.I., Minakova T.S., Ustabaev P.Sh., Bakhmetyev V.V. Acid-Base and Luminescent Properties of Gd₂O₂S:Tb Luminescent Phosphors Synthesized in a Reducing Atmosphere // Key Eng. Mater. 2020. V. 854. P. 57–63. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.854.57
- Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. Fabrication of Y₂O₂S:Eu³⁺ Hollow Nanofibers by Sulfurization of Y₂O₃:Eu³⁺ Hollow Nanofibers // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 677–684. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2449-2
- Guo C., Luan L., Chen C., Huang D., Su Q. Preparation of Y₂O₂S:Eu³⁺ Phosphors by a Novel Decomposition Method // Mater. Lett. 2008. V. 62. № 4–5. P. 600–602.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.016

- Sundararannan B., Kottaisamy M. Synthesis and Characterization of Near UV Excitable Y₂O₂S:Eu³⁺ Entrapped ZnO for White Light Emitting Diode Applications // J. Solid State Chem. 2021. V. 293. P. 121739. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121739
- 22. Cheng B.M., Duan C.K., Tanner P.A. Vacuum Ultraviolet and Visible Spectra of Eu³⁺ in Y₂O₂S and Eu₂O₂S // Opt. Mater. 2009. V. 31. № 6. P. 902–904. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.036
- Chou T.W., Mylswamy S., Liu R.S., Chuang S.Z. Eu Substitution and Particle Size Control of Y₂O₂S for the Excitation by UV Light Emitting Diodes // Solid State Commun. 2005. V. 136. P. 205–209. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.07.032
- Zhao Q., Zheng Y., Guo N., Jia Y., Qiao H., Lv W., You H. 3D-Hierarchical Lu₂O₂S:Eu³⁺ Micro/Nano-Structures: Controlled Synthesis and Luminescence Properties // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 6659–6664. https://doi.org/10.1039/C2CE25631B
- Tan S., Paglieri S.N., Li D. Nano-Scale Sulfur-Tolerant Lanthanide Oxysulfide/Oxysulfate Catalysts for Water-Gas-Shift Reaction in a Novel Reactor Configuration // Catal. Commun. 2016. V. 73. P. 16–21. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.007
- 26. Denisenko Yu.G., Sal'nikova E.I., Basova S.A., Molokeev M.S., Krylov A.S., Aleksandrovsky A.S., Oreshonkov A.S., Atuchin V.V., Volkova S.S., Khritokhin N.A., Andreev O.V. Synthesis of Samarium Oxysulfate Sm₂O₂SO₄ in the High-Temperature Oxidation Reaction and Its Structural, Thermal and Luminescent Properties // Molecules. 2020. V. 25. № 6. P. 1330. https://doi.org/10.3390/molecules25061330
- Denisenko Y.G., Sedykh A.E., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Khritokhin N.A., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Müller-Buschbaum K. Crystal and Electronic Structure, Thermochemical and Photophysical Properties of Europium-Silver Sulfate Monohydrate AgEu(SO₄)₂·H₂O // J. Solid State Chem. 2021. V. 294. № 121898. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121898

- Oreshonkov A.S., Roginskii E.M., Shestakov N.P., Gudim I.A., Temerov V.L., Nemtsev I.V., Molokeev M.S., Adichtchev S.V., Pugachev A.M., Denisenko Yu.G. Structural, Electronic and Vibrational Properties of YAl₃(BO₃)₄// Materials. 2020. V. 13. P. 545. https://doi.org/10.3390/ma13030545
- Hakmeh N., Chlique Ch., Merdrignac-Conanec O., Fan B., Cheviré F., Zhang X., Fan X., Qiao X. Combustion Synthesis and Up-Conversion Luminescence of La₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ Nanophosphors // J. Solid State Chem. 2015. V. 226. P. 255–261. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.015
- Yang Y., Mi C., Yu F., Su X., Guo C., Li G., Zhang J., Liu L., Liu Y., Li X. Optical Thermometry Based on the Upconversion Fluorescence from Yb³⁺/Er³⁺ Codoped La₂O₂S Phosphor // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7. P. 9875–9880.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.081

 Som S., Mitra P., Kumar V., Kumar V., Terblans J.J., Swart H.C., Sharma S.K. The Energy Transfer Phenomena and Colour Tunability in Y₂O₂S:Eu³⁺/Dy³⁺ Micro-Fibers for White Emission in Solid State Lighting Applications // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9860– 9871.

https://doi.org/10.1039 / C4DT00349G

- Андреев П.О., Сальникова Е.И., Андреев О.В., Денисенко Ю.Г., Ковенский И.М. Синтез и спектры апконверсионной люминесценции твердых растворов (Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)₂O₂S // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 185–191. https://doi.org/10.7868/S0002337X17020026
- Kumar G.A., Pokhrel M., Martinez A., Dennis R.C., Villegas L.L., Sardar D.K. Synthesis and Spectroscopy of Color Tunable Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ Phosphors with Intense Emission // J. Alloys Compd. 2012. V. 513. P. 559–565.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.006

 Wang H., Xing M., Luo X.X., Zhou X., Fu Y., Jiang T., Peng Y., Ma Y., Duan X. Upconversion Emission Colour Modulation of Y₂O₂S: Yb, Er under 1.55 μm and 980 nm Excitation // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 344–348.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.163

- 35. Lu X., Yang M., Yang L., Ma Q., Dong X., Tian J. Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ Nanofibers: Novel Fabrication Technique, Structure and Up-Conversion Luminescent Characteristics // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 4078–4084. https://doi.org/10.1007/s10854-015-2947-x
- 36. Jiao J., Liu Y., Wang H., Yin X., Xing M., Luo X., Tian Y. Enhancing Upconversion Luminescence and Thermal Sensing Properties of Er/Yb Co-Doped Oxysulfide Core-Shell Nanocrystals // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 985–994. https://doi.org/10.1111/jace.17509
- 37. Ajithkumar G, Yoo B., Goral D.E., Hornsby P.J., Lin A.-L., Ladiwala U., Dravid V.P., Dhiraj K., Sardar D.K. Multimodal Bioimaging Using a Rare Carth Doped Gd₂O₂S:Yb/Er Phosphor with Upconversion Luminescence and Magnetic Resonance Properties // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. P. 1561–1572. https://doi.org/10.1039/C3TB00551H

 Sal'nikova E.I., Denisenko Yu. G., Kolesnikov I.E., Lahderanta E., Andreev O.V., Azarapin N.O., Basova S.A., Gubin A.A., Oreshonkov A.S. Synthesis and Luminescent Properties of (RE_{0.95}Ln_{0.05})₂O₂S (RE = La, Y; Ln = = Ho, Tm) // J. Solid State Chem. 2021. V. 293. P. 121753.

https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121753

39. Sal'nikova E.I., Denisenko Yu.G., Aleksandrovsky A.S., Kolesnikov, I.E., Lahderanta E., Andreev P.O., Azarapin N.O., Andreev O.V., Basova S.A., Matigorov A.V. Synthesis and Optical Properties RE₂O₂S:Ln (RE = La, Y; Ln = Ce, Eu, Dy, Er) // J. Solid State Chem. 2019. V. 279. № 120964. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120964

- 40. Dai Q., Song H., Wang M., Bai X., Dong B., Qin R., Qu X., Zhang H. Size and Concentration Effects on the Photoluminescence of La₂O₂S:Eu³⁺ Nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 49. P. 19399–19404. https://doi.org/10.1021/jp808343f
- 41. Krauss R.H., Hellier R.G., McDaniel J.C. Surface Temperature Imaging Below 300 K Using La₂O₂S:Eu // Appl. Opt. 1994. V. 33. № 18. P. 3901–3904. https://doi.org/10.1364/AO.33.003901

УДК 621.762:621.777+620.178.15+544.45

СВС-ПРЕССОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТіВ₂–В₄С–АІ

© 2022 г. Ю. В. Богатов¹, В. А. Щербаков^{1, *}, А. Е. Сычев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> *e-mail: vladimir@ism.ac.ru Поступила в редакцию 17.11.2021 г. После доработки 29.01.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методом силового CBC-компактирования получены металлокерамические композиты на основе системы TiB₂–B₄C–Al. В экспериментах использовали реакционные смеси, состоящие из порошков Ti, B, B₄C и Al. Содержание Al в композитах составляло 10 мас. %, а содержание B₄C варьировали от 20 до 40 мас. %. Экзотермическая реакция синтеза Ti + 2B обеспечивала взаимодействие в режиме горения. Показано, что использование функциональных добавок Al и B₄C позволило получить консолидированные металлокерамические образцы диаметром 58 мм с плотностью 3.3-3.7 г/см³. Показано, что частицы карбида бора сохраняли в процессе синтеза исходные форму и свойства, поскольку температуры горения для всех смесей ($1500-2050^{\circ}$ C) не превышали температуру плавления B₄C. Измерены пределы прочности при изгибе и сжатии, а также микротвердость отдельных фаз в составе композитов.

Ключевые слова: СВС-компактирование, скорость и температура горения, металлокерамика TiB₂– B₄C–Al, предел прочности при изгибе и сжатии, твердость **DOI:** 10.31857/S0002337X22050013

введение

Керамика на основе карбида бора (В₄С) обладает высокой тугоплавкостью, твердостью, износостойкостью, химической стойкостью к агрессивным средам, а также высокой способностью к поглощению нейтронов [1-4]. Изделия из В₄С используют для изготовления легкой керамической брони, режущего инструмента и износостойких деталей, эксплуатируемых в агрессивных средах при высоких температурах. Однако широкое применение керамики на основе В₄С ограничено плохой спекаемостью из-за низких значений коэффициента самодиффузии и вязкости разрушения $(<2.2 MПа м^{1/2})$ [5–7]. Прочность керамики можно повысить введением в ее состав высокодисперсных фаз. Наиболее перспективными разработками оказались композиты с использованием диборида титана (TiB₂) и алюминия (Al) [7–11].

Керамические композиты получают традиционными методами порошковой металлургии: спеканием и горячим прессованием. Наибольшая эффективность этих методов проявляется при получении малогабаритных изделий, при получении изделий больших размеров их эффективность значительно уменьшается. При этом возрастает стоимость изделий, что обусловлено длительностью процессов, а также сложностью используемой оснастки и оборудования.

Перспективным методом получения композиционных материалов является сочетание самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**CBC**) с процедурой прессования горячего синтезированного продукта. Преимуществами метода являются высокая скорость реакции экзотермического синтеза, в ходе которой целевой продукт нагревается до высокой температуры, и использование для консолидации продуктов СВСреакции простого технологического оборудования [12].

Настоящая работа направлена на исследование возможности получения методом CBC-прессования керамических композитов, содержащих структурные составляющие с низкой удельной плотностью: $TiB_2 - 4.5 \text{ г/см}^3$, $B_4C - 2.5 \text{ г/см}^3$, $Al - 2.7 \text{ г/см}^3$. Такие композиты могут быть использованы в качестве керамической брони для защиты техники и живой силы. Разработка тугоплавких керамических композитов, обладающих высокой твердостью, прочностью и низкой плотностью, является актуальной технологической задачей.

Целью работы является исследование влияния содержания B₄C в реакционной смеси на формирование фазового состава, микроструктуры и ме-

Смесь		Состав сме	еси, мас. %	Состав композита, мас. %			
	Ti	В	Al	B ₄ C	TiB ₂	B ₄ C	Al
1	48.3	21.7	10	20	70	20	10
2	41.4	18.6	10	30	60	30	10
3	34.5	15.5	10	40	50	40	10

Таблица 1. Составы реакционных смесей и СВС-композитов

ханические характеристики композитов на основе системы TiB_2-B_4C-Al .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ПТМ (ТУ 14-22-57-92), содержание 99%, размер частиц <45 мкм; алюминия марки АСД-1 (ТУ 1791-99-019-98), содержание 99.7%, размер частиц <40 мкм; бора аморфного (ТУ 113-12-132-83), содержание не менее 93 мас. %, размер частиц менее 0.5 мкм. В качестве дисперсного наполнителя использовали порошок карбида бора (В₄С) с содержанием основного компонента 95 мас. %. Взаимодействие в режиме СВС обеспечивала смесь порошков титана и бора, массовое содержание которых рассчитывали на образование диборида титана (TiB₂). Карбид бора использовали для увеличения твердости и уменьшения плотности композитов. Алюминий использовали в качестве металлической связки, которая необходима для эффективной консолидации горячего продукта синтеза и достижения минимальной остаточной пористости композита.

Экзотермический синтез композитов осуществляли по следующей реакции:

$$(0.9 - x)(\mathrm{Ti} + 2\mathrm{B}) + x\mathrm{B}_{4}\mathrm{C} + 0.1\mathrm{Al} \rightarrow \rightarrow (0.9 - x)\mathrm{Ti}\mathrm{B}_{2} + 0.1\mathrm{Al} + x\mathrm{B}_{4}\mathrm{C}.$$



Рис. 1. Микрофотография частиц карбида бора (В₄С).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5 2022

В табл. 1 представлены использованные в экспериментах составы реакционных смесей и ожидаемые расчетные составы полученных из них композитов.

Содержание алюминия в смесях 1-3 поддерживали постоянным, равным 10 мас. %, а содержание B_4C варьировали в пределах от 20 до 40 мас. %. Микрофотография исходного порошка B_4C представлена на рис. 1. Видно, что частицы B_4C имеют осколочную форму, а их размер составляет 5–50 мкм.

Исходные порошки смешивали в стальной шаровой мельнице объемом 2.5 л при скорости вращения барабана 60 об./мин и массовом соотношении шихты и шаров 1 : 4 в течение 20 ч. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр шаров – 25 мм. Исходные образцы массой 80 г и диаметром 58 мм предварительно прессовали из реакционных смесей под давлением 20 МПа до относительной плотности 0.62–0.65.

Образцы помещали в реакционную пресс-форму в окружении теплоизолятора, в качестве которого использовали кварцевый песок дисперсностью 200—500 мкм. Дисперсный теплоизолятор обеспечивал удаление примесного газа, выделяющегося в волне горения, и квазиизостатическое прессование конечного продукта. Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью на цилиндрической поверхности образца. После завершения реакции горячий продукт синтеза прессовали под давлением 100 МПа в течение 5 с. Получение композитов методом CBC-прессования подробно описано в [12].

При синтезе образцов из смесей 2 и 3 использовали "химическую печку" [11] для ускорения процесса горения, а также в качестве дополнительного источника тепла, необходимого для консолидации продуктов горения при горячем прессовании. "Химическую печку" прессовали из смеси порошков титана и сажи, взятых в стехиометрическом соотношении.

Температуру (t_r) и среднюю скорость горения (U_r) измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм по методике [13]. Сигналы термопар регистрировались с помощью аналого-цифрового преобразователя и обрабатывались на компьютере. Частота регистрации — 1 кГц. По-

лученные значения скоростей ($U_{\rm r}$) и температур ($t_{\rm r}$) горения усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%.

Плотность синтезированных керамических образцов находили методом гидростатического взвешивания. Механические характеристики композитов определяли на универсальной испытательной машине Instron-1195 при скорости нагружения 2 мм/мин. Предел прочности при изгибе определяли на образцах размером 5 × 5 × 40 мм, а предел прочности при сжатии – 5 × 5 × 8 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных композитов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического Си K_{α} -излучения. Микроструктуру и элементный состав композитов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT. Средний размер структурных составляющих в керамических образцах определяли методом хорд по выборке не менее 150 зерен [14]. Микротвердость синтезированных композитов по Виккерсу измеряли на твердомере ПМТ-3 (вдавливание четырехгранной алмазной пирамидки с нагрузкой 1 Н) согласно ГОСТ 2999-75. При полготовке шлифов образнов их заливали сплавом Вуда в алюминиевые цилиндрические обоймы и шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, затем полировали на сукне с помощью алмазной пасты. Твердость композитов по методу Роквелла измеряли на твердомере ТК-14-250 в соответствии с ГОСТ 9013-59.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен типичный вид шлифованных образцов диаметром 58 мм из композитов *1–3*. Образцы после синтеза сохраняют форму, их диаметр практически не изменяется. При увеличении содержания карбида бора в композитах поверхность образцов темнеет.

В табл. 2 представлены параметры горения спрессованных смесей 1-3 и характеристики синтезированных из них композитов. Видно, что с увеличением концентрации B_4C от 20 до 40 мас. %



Рис. 2. Фотография шлифованных металлокерамических образцов.

 $t_{\rm r}$ уменьшалась от 2050 до 1500°С, а $U_{\rm r}$ – от 4.4 до 0.08 см/с.

Низкие температура и скорость горения исходных образцов затрудняют получение плотных керамических композитов. Поэтому для увеличения скорости горения, а также в качестве дополнительного источника тепла при синтезе композитов 2 и 3 использовали "химическую печку". Из табл. 2 видно, что измеренная гидростатическая плотность керамических образцов превышает расчетную теоретическую. Это связано с наличием в керамических образцах небольшого количества Fe (7.9 г/см³), попадающего в смеси после обработки исходных порошковых компонентов в шаровой мельнице стальными размольными телами (1-2%), а также с образованием Al₂O₃, обладающего большей плотностью (4.0 г/см³) по сравнению с чистым Al (2.7 г/см^3).

На рис. 3 представлены дифрактограммы композитов 1-3. Результаты РФА показали, что в композитах присутствуют основные фазы TiB₂, B₄C, Al и Al₂O₃. Содержание алюминия отличается от расчетного, так как его часть волне горения взаимодействовала с оксидом бора, который содержался в исходном порошке бора в виде примеси.

Несмотря на уменьшение содержания Al (за счет образования Al_2O_3), в процессе консолидации CBC-продукта формировались плотные композиты. При увеличении содержания B_4C удель-

Таблица 2.	Параметр	зы горения	реакционных	смесей и харан	ктеристики композитов	
------------	----------	------------	-------------	----------------	-----------------------	--

Смесь	<i>U</i> _г , см/с	$t_{\Gamma}, {}^{\circ}\mathrm{C}$	Теоретическая плотность*, г/см ³	Экспериментальная плотность**, г/см ³	Размер частиц ТіВ ₂ , мкм
1	4.4	2050	3.66	3.7	1.2
2	0.5	1850	3.45	3.5	0.3-0.7
3	0.08	1500	3.25	3.3	<0.5

* Рассчитывали для композитов, содержащих TiB₂, B₄C и Al.

** Определяли методом гидростатического взвешивания.



Рис. 3. Дифрактограммы композитов *1*–*3* (TiB₂–B₄C–Al₂O₃–Al) с содержанием 20 (*1*), 30 (*2*), 40 мас. % B₄C (*3*).

ная плотность композитов заметно уменьшалась: с 3.7 для композита 1 до 3.3 г/см³ для композита 3, поскольку из всех структурных составляющих карбид бора имеет наиболее низкую плотность — 2.5 г/см³. При анализе микроструктур, представленных на рис. 4а, 4в, 4д, пористые участки не обнаружены. Низкая остаточная пористость обусловлена содержанием в композитах алюминия, выполняющего роль металлической связки и повышающего эффективность консолидации при прессовании горячего продукта.

На рис. 4б, 4г, 4е представлены микроструктуры полученных композитов. Видно, что частицы B_4C в композитах сохранили свою исходную форму (рис. 1). Это обусловлено тем, что синтез и консолидация композитов осуществлялись при температуре ниже температуры плавления карбида бора (2350°С). С увеличением содержания карбида бора от 20 до 40 мас. % из-за уменьшения температуры горения средний размер частиц TiB₂ уменьшается от 1.2 до 0.1 мкм (табл. 2).

В табл. 3 представлены механические свойства синтезированных композитов: прочность при

изгибе, прочность при сжатии, твердость по Роквеллу и микротвердость по Виккерсу, измеренная отдельно для участков, содержащих фазы TiB_2 –Al₂O₃–Al, и на крупных включениях B₄C. C увеличением содержания B₄C с 20 до 40 мас. % для участков TiB₂-Al₂O₃-Al, образующих каркас композитов, максимальные значения микротвердости увеличиваются, но также увеличивается и интервал их разброса. Это может быть обусловлено неравномерным распределением фаз, содержащих Al, что связано со снижением температуры горения и консолидации композитов (табл. 2). Микротвердость, измеренная на крупных частицах B_4C для композитов 1-3, находится в интервале 36-39.4 ГПа. Это подтверждает, что исходные частицы карбида бора в процессе синтеза сушественно не изменяются.

Композиты 1 и 2 обладают наиболее высокими значениями прочности и твердости (табл. 3). Твердость по Роквеллу коррелирует с пределом прочности при изгибе. Максимальными значениями обладает композит 2: $\sigma_{\rm изг} = 570$ МПа, HRA = 84–86. При увеличении содержания B_4C

Kontroott	с МПа	а σ _{сж} , МПа	Микротвер	Трориссти ЦРА	
Композит			TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -Al	B ₄ C	твердость, пка
1	520	1675	13-17.5	36.7	80-81.5
2	570	1580	17-20.3	39.4	84–86
3	330	1016	13.5–24.5	36.0	78-81.5

Таблица 3. Физико-механические характеристики композитов



Рис. 4. Микроструктура композитов *1–3*, содержащих 20 (а, б), 30 (в, г), 40 мас. % B₄C (д, е): TiB₂–Al (светлая фаза), B₄C (темная фаза), Al–Al₂O₃ (серая фаза).

до 40 мас. % (композит 3) прочностные характеристики и твердость по Роквеллу уменьшаются. Одна из причин может быть связана с уменьшением объемной доли металлокерамического каркаса TiB_2 – Al_2O_3 –Al, обеспечивающего прочностные свойства композитов. Другой причиной может являться различие в коэффициентах теплового расширения между B_4C ($\alpha = 5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и TiB_2 ($\alpha = 8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Это может приводить к созданию остаточных напряжений в объеме образца в

процессе CBC, что при увеличении содержания B₄C может негативно отражаться на характеристиках прочности и твердости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом CBC-прессования получены металлокерамические композиты на основе системы $TiB_2-B_4C-Al_2O_3-Al$ диаметром 58 мм, с плотностью 3.3–3.7 г/см³ и низкой остаточной пористо-

стью. Показано, что в процессе синтеза исходный Al частично окисляется с образованием Al₂O₃. Оставшаяся часть Al обеспечивает эффективную консолидацию горячего продукта синтеза практически до беспористого состояния. Показано, что в композитах частицы B₄C сохраняют свою первоначальную форму. Это обусловлено тем, что температура горения реакционных смесей составляла 1500-2050°С и была ниже температуры плавления карбида бора (2350°С).

При содержании в композитах 20 и 30 мас. % В₄С пределы прочности при изгибе составляют 520 и 570 МПа, при сжатии – 1675 и 1580 МПа соответственно. При увеличении содержания В₄С до 40 мас. % прочностные характеристики снижаются. Микротвердость частиц В₄С во всех композитах составляет 36.0-39.4 ГПа и соответствует микротвердости керамического материала из карбила бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of Zirconium Diboride-Boron Carbide Ceramics // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 9. P. 6942-6948. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.117
- 2. XinYan, Yue Shu, Mao Zhao, Peng Lü, Oing Chang, Hong Oiang Ru. Synthesis and Properties of Hot Pressed B_4C -Ti B_2 Ceramic Composite // Mater. Sci. Eng., A. 2010. V. 527. № 27–28. P. 7215–7219. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.101
- 3. Ping H., Shaoming D., Yanmei K., Xiangvu Z., Yusheng D. Microstructure and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Ceramics Prepared by Reaction Hot Pressing Ti_3SiC_2 as Additive // J. Ceram. Int. 2015. V. 42(1). P. 650-656.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.160

4. Kovziridze Z.D., Mestvirishvili Z., Tabatadze G., Nizharadze N.S., Mshvildadze M., Nikoleishvili E. Improvement of Boron Carbide Mechanical Properties in B_4C -TiB₂ and B_4C -ZrB₂ Systems // J. Electron. Cool.

Therm. Contr. 2013. V. 3. № 2. P. 43–48. https://doi.org/10.4236/jectc.2013.32006

5. *Thévenot E* Boron Carbide – A Comprehensive Review // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. V. 6. № 4. P. 205-225. https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-k

- 6. Baharvandi H., Hadian A. Pressureless Sintering of TiB₂−B₄C Ceramic Matrix Composite // J. Mater. Eng. Perform. 2008. V. 17. P. 838–841. https://doi.org/10.1007/s11665-007-9182-4
- 7. Kelvin Y.X., Vladislav D., Lukasz F., Bin C., Kanak K., Luoning M., James W.M., Richard A.H., Ramesh K.T., Mingwei C., Kevin J.H. Microstructural Characterization of Boron-Rich Boron Carbide // Acta Mater. 2017. V. 136. P. 202-214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.063
- 8. Skorokhod V., Jr., Vlajic M.D., Krstic V.D. Mechanical Properties of Pressureless Sintered Boron Carbide Containing TiB₂ Phase // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. P. 1337-1339. https://doi.org/10.1007/BF00240800
- 9. Sigl L.S., Kleebe H.J. Microcracking in B_4C-TiB_2 Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 2374-2380.
- 10. Jung J., Kang S. Advances in Manufacturing Boron Carbide-Aluminum Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 1. P. 47-54. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00047.x
- 11. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and Characteristics of B_4C-TiB_2 // Compos. Adv. Mater. Technol. 2016. № 4. P. 16-21. https://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021
- 12. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333-353.
- 13. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 50-60. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60
- 14. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. С. 269.

УДК 546.831

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРАМИКИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВА Zr–Nb

© 2022 г. И. А. Ковалев^{1, *}, С. В. Шевцов¹, Г. П. Кочанов¹, С. В. Федоров¹, С. В. Канныкин^{1, 2}, А. И. Ситников¹, А. И. Огарков¹, А. В. Шокодько¹, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г. После доработки 28.01.2022 г. Принята к публикации 29.01.2022 г.

Представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную нитридизацию цирконий-ниобиевых сплавов с содержанием ниобия 0.1—10 мас. %. В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов ниобия в цирконии азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора Zr(Nb) с образованием композитных структур $Zr_{1-x}Nb_xN - (ZrN_{1-n}/\beta$ -тв. раствор Zr в Nb) – $Zr_{1-x}Nb_xN$. При нитридизации гетероструктур происходит взаимодействие нитрида циркония с β -ниобием, что завершает нитридизацию исходного твердого раствора Zr(Nb) . Для полученной керамики характерна приповерхностная пористость, которая наследует поверхностную пористость исходного проката.

Ключевые слова: твердый раствор Zr(Nb), нитридизация, нитрид циркония, β -ниобий, нитрид твердого раствора, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X22050062

введение

Конструкционные материалы, характеризующиеся высокими электро- и теплопроводностью, износостойкостью, химической инертностью, биосовместимостью и радиационной стойкостью. широко востребованы в микроэлектронике, медицине, при изготовлении обрабатывающего инструмента, в аэрокосмической индустрии и атомной энергетике. Этим требованиям соответствует керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия, сочетающая свойства, характерные для металлов, жаропрочных сплавов и керамических материалов. Керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана может выполнять функцию матрицы, в состав которой вводят активные добавки нитридов урана и трансуранидов [1-6] либо добавки в виде фаз, изменяющих ее характеристики [4, 7, 8].

Вследствие сложности компактирования порошков тугоплавких нитридов разработка одностадийного синтеза керамики, изучение свойств, общих закономерностей формирования структуры, субструктуры и кинетики роста представляют значительный научный интерес. В работе [9] композитную керамику создавали прямой нитридизацией двухкомпонентных твердых растворов металлов. Развитие технологии специальных материалов на основе бинарных нитридов ZrN–NbN позволит решить важную научно-техническую задачу — разработать способ одностадийного синтеза керамики с упрочняющими или функциональными добавками, повышающими ее эксплуатационные свойства.

Синтез композитной керамики на основе нитрида циркония—нитрида ниобия с сохранением заданной формы исходной заготовки может быть осуществлен прямой нитридизацией металлического проката на основе твердого раствора ниобия в цирконии [10, 11]. Сплавы $Zr\langle Nb \rangle$ широко используются в качестве конструкционных материалов [12–15]. Влияние содержания ниобия в сплаве на способ его прокатки, свойства и субструктуру описаны в работах [12, 15–18]. Авторы [16, 19] рассматривают насыщение азотом поверхности сплава $Zr\langle Nb \rangle$ как способ его упрочнения. В работах [16, 19] определены механические свойства упрочненного сплава, показана структура приповерхностного слоя. В доступной литературе отсутствует описание структурных превращений, протекающих при формировании керамики во время высокотемпературной нитридизации твердого раствора Zr(Nb).

Цель настоящей работы — установление структурных превращений в процессе синтеза нитрида твердого раствора ниобия в цирконии при термическом отжиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — образцы нитридной керамики, полученной нитридизацией лент из иодидного циркония, ниобия марки Нб-1Пл (ГОСТ 16099-80), твердого раствора ниобия в цирконии с содержанием 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb длиной 60 мм, сечением 3.0 × 0.3 мм. Фольгу перечисленных составов изготавливали способом прокатки.

Элементный состав сплавов определяли на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа BRUKER S8 Tiger (серия 2) в вакууме по бесстандартной методике с применением ПО QUANT-EXPRESSTM. При выборе содержания Nb в твердом растворе исходили из литературных данных о свойствах и применении твердых растворов цирконий-ниобий, в том числе упрочненных азотированием, и о введении в состав нитридной керамики допирующих добавок, улучшающих ее свойства.

Нитридизацию образцов проводили резистивным нагревом в атмосфере азота особой чистоты марки "6.0" (ГОСТ 10157-79) в течение 180 мин при температуре 1700, 1900 и 2400°С. Выбранная для синтеза температура расположена ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции [20]. Температуру реакции контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (Германия) (погрешность 0.1% в рассматриваемом диапазоне температур).

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов и локальный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300, Oxford. Элементный состав определяли на поверхностях поперечных сколов образцов.

Микроструктуру шлифов керамики и исходных сплавов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте и в светлом поле на металлографическом инвертированном микроскопе Olympus GX51.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на вертикальном рентгеновском θ —2 θ -дифрактометре XRD—6000 (Shimadzu), а также на θ — θ -дифрактометре ARLX`TRA в геометрии Брэгга-Брентанно.

В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (Си K_{α}). Приборы были откалиброваны по стандартному образцу NIST SRM-1976а, средняя погрешность положения рефлексов на оси 20 относительно эталона не превышала 0.005°. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности исходных циркониевых сплавов после селективного травления в разбавленном водном растворе HF-NH₄HF₂ представлена на рис. 1. Для твердого раствора состава Zr-0.1% Nb (рис. 1а) характерна равноосная форма зерен α-Zr размером 30–100 мкм. В твердом растворе с содержанием 2.5-7.5% Nb (рис. 1б) наблюдается однородная субмикронная зеренная структура, состоящая из зерен α-Zr (размер менее 0.2 мкм) [18, 22]. Для сплава Zr-10% Nb (рис. 1в) можно выделить чередующиеся составляюшие: "темная" – мелкозернистый α-Zr, "светлая" – вытянутые зерна β-Zr [14, 23], объемная доля которого, определенная с помощью программы анализа микрофотографий РЭМ и расчета площадей включений и пористости керамических материалов ImageJ [24], составляет ~35%. Наличие пор (3-5%) на шлифах объясняется технологией изготовления сплава.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных сплавов и нитридной керамики Zr–Nb (2.5 и 7.5%).

Из данных РФА следует, что при концентрации ниобия ≤2.5% Nb исходный сплав однофазный: α-твердый раствор Zr(Nb) (ГПУ, пр. гр. P/63mmc (194)). Сплав с содержанием Nb ≥ 5% двухфазный, наряду α-твердым раствором Zr(Nb) определяется фаза β-твердого раствора циркония (ОЦК, пр. гр. *Im*3*m* (229)). Доля β-фазы увеличивается с повышением содержания ниобия, что следует из увеличения относительной интенсивности соответствующих отражений. Данные РФА и оптической микроскопии согласуются с приведенными в работах [14, 18, 22], где наличие метастабильной фазы B-Zr объяснено стабилизирующим влиянием ниобия, образующего с β-Zr неограниченную область твердых растворов. Авторы отмечают, что повышение содержания ниобия в сплаве увеличивает долю β-Zr.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности сколов нитридов ZrN (a), NbN (б) и твердых растворов (в, г), синтезированных при температуре 1900°С в течение 180 мин.

Нитрид иодидного циркония однородный, не содержит пор (рис. 3а), размер зерен равен ширине образца (~300 мкм). Морфология поверхности скола нитрида ниобия характеризуется крупными зернами вытянутой формы, ориентированными



Рис. 1. Морфология поверхности травленых шлифов исходных сплавов: a - 0.1% Nb, 6 - 5% Nb, B - 10% Nb.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы керамики Zr–2.5% Nb (a), Zr–7.5% Nb (б): нитриды синтезированы при 1700 (*1*), 1900 (*2*), 2400°С (*3*); исходные сплавы (*4*).

перпендикулярно свободной поверхности (рис. 36). В нитридах твердых растворов Zr(Nb) проявляется пористость, наследующая пористость поверхностных слоев исходной фольги. Морфология поверхности скола в приповерхностном объеме мелкозернистая с размером зерен до 10 мкм и крупными кристаллитами 20–40 мкм, широкая неоднородная по толщине (30–80 мкм) приповерхностная область характеризуется кристаллитами с более мелким зерном (4–20 мкм) (рис. 3в, 3г). Морфологические особенности приповерхностной области предположительно связаны с воспроизведением керамикой исходной микроструктуры проката и с отторжением ниобия из

Nº 5

2022

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРАМИКИ



Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности сколов керамики, синтезированной при 1900°С в течение 180 мин: нитрид циркония (а), нитрид ниобия (б), нитрид твердого раствора Zr-2.5% Nb (в), нитрид твердого раствора Zr-7.5% Nb (г).



Рис. 4. Морфология поверхности шлифов керамики Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 1700°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

приповерхностного слоя к центру образца в ходе процесса нитридизации. На рис. 4—6 приведены микрофотографии, характеризующие морфологию поверхности шлифа керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$, синтезированной при разных температурах.

В нитриде твердого раствора с 0.1 мас. % Nb, по данным элементного анализа, количество ниобия, однородно распределенного в объеме материала,

составляет ~1 ат. %. На поверхности скола керамики после нитридизации при 1700°С (рис. 4а) и 1900°С (рис. 5а) проявляется двухслойная структура с четкой границей между фазами нитрида циркония, содержащими разное количество азота. Керамика, полученная при 2400°С (рис. 6а), однородная с равномерным распределением азота в объеме. В приповерхностной области образца на глубине



Рис. 5. Морфология поверхности шлифов твердых растворов Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 1900°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).



Рис. 6. Морфология поверхности шлифов твердых растворов Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 2400°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

~10-20 мкм содержатся полости, пористость в объеме низкая (1-2%).

Сопоставление микрофотографий поперечных сколов керамики, синтезированной из сплавов, содержащих 2.5 и 5 мас. %. Nb, подтверждает сходство морфологии поверхностей для каждой исследуемой температуры. В ходе реакции формируется мелкозернистый нитрид с размером зерен до 10 мкм и порами до 3–5 мкм в количестве 5–15% по площади шлифа, в основном расположенными в виде скоплений по границам слоев. В центральной области образца обнаружена фаза с повышенным содержанием Nb, которая при 1700°С сегрегирована между кристаллитами нитрида циркония, а при 1900 и 2400°С ниобий однородно распределен в объеме керамики. При температуре ниже температуры плавления ниобий однородно распределен в объеме материала за исключением приповерхностного слоя.

В нитриде твердого раствора Zr–5 мас. % Nb при 1700 и 1900°С фаза, содержащая ниобий, сегрегирована между кристаллитами основной фазы (рис. 46, 56), при 2400°С она образует слой в центре образца (рис. 66).

В нитридах твердых растворов с 7.5 и 10 мас. % Nb при 1700 и 1900°С, содержание ниобия, сегрегированного между кристаллитами основной фазы, увеличивается. Ниобий однородно распределен в объеме материала, кроме внешнего слоя толщиной ~30 мкм (рис. 4в). В некоторых областях в центре образца содержание Nb составляет



Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности скола по границам зерна за счет межкристаллитного растрескивания (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

91 ат. % (рис. 5в), что коррелирует с данными РФА. В образцах, синтезированных при 2400°С, фаза с повышенным содержанием ниобия практически не выделяется, при этом в центре образца обнаружен нитрид циркония с повышенным за счет сегрегации содержанием ниобия $\sim 10-25$ ат. %. На сколах отмечено повышенное на ~ 1 ат. % содержание ниобия в центральной части образца по границам зерен основной фазы. В центре изображения представлено зерно с межкристаллитным расколом. За счет сегрегации ниобия присутствует значительное количество включений с фазой, обогащенной по ниобию (рис. 7).

Образование нитридов твердых растворов, содержащих более 2.5 мас. % ниобия, протекает с распадом твердого раствора вследствие связывания циркония, имеющего более высокое химическое сродство к азоту, в тугоплавкий нитрид и выделения ниобия в виде фазы β -Nb. Нитридизация β -Nb начинается только после того, как прореагирует основная часть циркония.

Таким образом, при создании керамики высокотемпературной нитридизацией твердых растворов ниобия в цирконии прослеживается последовательность структурных превращений: на начальной стадии происходит образование гетероструктур, которые при дальнейшем взаимодействии с азотом превращаются в Zr_{1-x}Nb_xN. Для чистых металлов и сплавов Zr(Nb) с низким (~0.1%) содержанием ниобия характерно образование трехслойных гетероструктур на основе нитрида соответствующего металла и твердого раствора азота в нем. При нитридизации сплавов составов Zr-(2.5-10 мас. %) Nb формирование керамики происходит через стадию образования композитов $Zr_{1-x}Nb_xN-(ZrN_{1-n}/\beta$ -твердый раствор Zr в Nb)- $Zr_{1-x}Nb_{x}N$.

материала определяется содержанием ниобия в исходном твердом растворе и температурой синтеза. Гетероструктуры, образовавшиеся при нитридизации сплавов с содержанием ниобия до 5 мас. %, во всем температурном интервале характеризуются сосредоточением твердого раствора на основе В-ниобия между кристаллитами основной фазы нитрида циркония. Нитридизация сплавов, содержащих 7.5 и 10 мас. % Nb, при температуре ниже температуры плавления также сопровождается сосредоточением твердого раствора β-ниобия между кристаллитами ZrN. При температуре выше перитектической реакции в случае сплавов с высоким содержанием ниобия формируются трехслойные гетероструктуры, в центре которых расположен твердый раствор β-ниобия. В ходе дальнейшей нитридизации гетероструктур формируется мелкозернистая керамика с размером зерен до 10 мкм и крупными кристаллитами 20-40 мкм. При повышении концентрации Nb в исходном твердом растворе протяженность мелкозернистой структуры в направлении центра керамики увеличивается. При увеличении времени синтеза ниобий полностью растворяется в ZrN_{1-n} с образованием керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$. Морфологические особенности приповерхностной области, в частности низкое содержание ниобия, связаны с отторжением ниобия из приповерхностного слоя в ходе нитридизации. Анализ изображений внешней поверхности и поверхности поперечного скола показывает, что для керамики Zr_{1-x}Nb_xN характерна приповерхностная пористость,

Анализ поперечных сколов подтверждает, что микроструктура синтезированного композитного

На основе полученных данных можно предложить механизм нитридизации твердых растворов ниобия в цирконии. Вследствие более высокого химического сродства циркония к азоту на начальной стадии нитридизации сплава Zr(Nb) происходит образование преимущественно нитрида циркония. Рост фазы нитрида циркония до температуры перитектической реакции идет по хемоэпитаксиальному механизму в пределах зерна металла и сопровождается образованием фазы В-ниобия в результате ее сегрегации на границах формирующихся зерен ZrN. При температуре выше температуры перитектической реакции образуется жидкая фаза, которая "удерживается" в объеме образца слоем тугоплавкого нитрида циркония, содержащего 1–3 ат. % нитрида ниобия. С появлением расплава внутри керамической оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к непрерывному уменьшению количества циркония, образованию В-ниобия, которому свойственна более высокая температура плавления, и его сосре-

повторяющая пористость проката.

доточению в центральной области образца. По мере расходования циркония твердый раствор β -ниобия [17, 18, 23] в центральной области образца вступает в реакцию с азотом, растворяясь в ZrN_{1-n} с образованием керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс нитридизации твердых растворов ниобия в цирконии $Zr\langle Nb \rangle$ с разным содержанием ниобия характеризуется последовательностью структурных изменений, отражающих этапы образования фаз разного состава — от металлокерамических композитов до нитрида $Zr_{1-x}Nb_xN$.

В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов ниобия в цирконии азотом образуются композиты типа $Zr_{1-x}Nb_xN-(ZrN_{1-n}/\beta$ -твердый раствор циркония в ниобии)— $Zr_{1-x}Nb_xN$ или керамика на основе стехиометрических нитридов циркония и ниобия $Zr_{1-x}Nb_xN$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Arai Y., Nakajima K. Preparation and Characterization of PuN Pellets Containing ZrN and TiN // J. Nucl. Mater. 2000. V. 281. № 2–3. P. 244–247. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00393-7
- Streit M., Ingold F., Pouchon M., Gauckler L.J., Ottaviani J.P. Zirconium Nitride as Inert Matrix for Fast Systems // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 51–58. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00133-8
- Wheeler K., Peralta P., Parra M., McClellan K., Dunwoody J., Egeland G. Effect of Sintering Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of ZrN as a Surrogate for Actinide Nitride Fuels // J. Nucl. Mater. 2007. V. 366. № 3. P. 306–316. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.023
- 4. Деменюк В.Д., Юрлова М.С., Лебедева Л.Ю., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А. Методы электроимпульсной консолидации: альтернатива спарк-плазменному спеканию (обзор литературы) // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 3. С. 195–239. https://doi.org/10.1134/S2079562913030019
- Hollmer T. Manufacturing Methods for (U–Zr)N-Fuels: Student Thesis. Stockholm: AlbaNova University Centre, 2011. P. 80.
- 6. Башлыков С.С., Деменюк В.Д., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А., Юрлова М.С. Электроимпульсный метод компактирования порошка мононитрида урана //

Физика и химия обработки материалов. 2013. № 5. С. 77–83.

- Graziani T., Bellosi A. Densification and Characteristics of TiN Ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 15. P. 1078–1081. https://doi.org/10.1007/BF00258170
- Song J., Jiang L., Liang G., Gao J., An J., Cao L., Xie J., Wang S., Lv M. Strengthening and Toughening of TiN-Based and TiB₂-Based Ceramic Tool Materials with HfC Additive // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 11. P. 8202–8207.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.147

 Kovalev I.A., Shokodko A.V., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Ashmarin A.A., Tenishev A.V., Kolomiets T.Yu., Shokodko E.A., Chesnokov A.A., Shornikov D.P., Kochanov G.P., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Development of a Fuel Element on the Basis of the Composition (Zr,U)N for a High-Temperature Reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. № 1. P. 012075. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012075

- Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Y.A. Oxidative Constructing of Thin-Walled ceramics (OCTWC) // Dokl. Chem. 2001. V. 378. № 4–6. P. 143–149.
- Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокон Al и его сплава // Докл. Академии наук. 2002. Т. 385. № 3. С. 372–377.
- Кононов А.Г., Кукареко В.А., Белый А.В., Шаркеев Ю.П. Ионно-модифицированные субмикрокристаллические титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники. // Механика машин, механизмов и материалов. 2013. Т. 1. № 22. Р. 47–53.
- Zhaoa Y., Lib H., Huanga Yu. The Structure, Mechanical, Electronic and Thermodynamic Properties of bcc Zr–Nb Alloy: A First Principles Study // Journal Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158029.
- Daniel C.S., Honniball P.D., Bradley L., Preuss M., Fonseca J.Q. Texture Development During Rolling of α + β Dual-Phase ZrNb Alloys/Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. STP 1597. 2018. https://doi.org/10.1520/STP159720160070
- 15. Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23. № 2. С. 96–102.
- 16. Белый А.В., Кононов А.Г., Кукареко В.А. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурнофазовое состояние и триботехнические характеристики поверхностных слоев сплава Zr-2.5% Nb // Tp. БГТУ. 2016. № 2. С. 87-99.
- 17. Тихончев М.Ю., Светухин В.В. Расчет пороговых энергий атомных смещений вблизи протяженной границы раздела фаз ГПУ-Zг и ОЦК-Nb методом молекулярной динамики // Изв. Самарского науч. центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (4). С. 1143–1148.
- 18. Неклюдов И.М., Ажажа В.М., Воеводин В.Н., Бородин О.В., Петельгузов И.А., Василенко Р.Л., Рыбаль-

ченко Н.Д., Роенко Н.М. Исследование микроструктуры ТВЭЛьных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb (КТЦ-110) // Вопросы атомной науки и техники. 2002. № 6 (82). С. 106–111.

- Liu Y.Y., Yang Y., Dong D., Wang J., Zhou L. Improving Wear Resistance of Zr–2.5Nb Alloy by Formation of Microtextured Nitride Layer Produced via Laser Surface Texturing/Plasma Nitriding Technology // Surf. Interfac. 2020. V. 20. P. 100638–100644.
- 20. Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., Walle A. Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2728. https://doi.org/10.3390/ma12172728

- 21. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pensilvania: ICPDS. 1997.
- Kondo R., Nomura N., Suyalatu, Tsutsumi Yu., Doi H., Hanawa T. Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast Zr–Nb Alloys // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4278–4284.
- Abriata J.P., Bolcich J.C. The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System // J. Phase Equilib. 1982. № 3(1). P. 34-44.
- Collins T.J. Images for Microscopy // BioTechniques. 2007. V. 43. P. 25–30.

УДК 544.232

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЛИТИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА ЛИТИЯ

© 2022 г. А. А. Хохряков¹, С. Ю. Мельчаков¹, М. А. Самойлова^{1, *}, В. В. Рябов¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru Поступила в редакцию 25.11.2021 г. После доработки 03.02.2022 г. Принята к публикации 10.02.2022 г.

Вязкость бинарных расплавов $xLi_2O-(100 - x)B_2O_3$, в которых концентрация оксида лития менялась от 4.5 до 55.7 мол. %, была измерена от 1003 до 1630 К методом вибрационной вискозиметрии. С повышением температуры вязкость снижается. Температурная зависимость вязкости может быть разбита на низкотемпературную (1000–1300 K) и высокотемпературную (1300–1620 K) части. При постоянной температуре вязкость литиевоборатных расплавов в зависимости от состава меняется в пределах от 0.1 до 12.3 Па с, тогда как энергии активации вязкого течения меняются от 31.7 до 103.8 кДж/моль. Из конфигурационно-активационной модели вязкого течения рассчитаны конфигурационная энергия активации ε_h , которая изменялась от 12 до 25.4 кДж/моль, и активационная энергия переключения мостиковых кислородных связей U_{∞} – от 11.5 до 78.4 кДж/моль. Неаддитивное отклонение вязкости при последовательном увеличении содержания оксида лития в бинарном расплаве связано с изменением характера химической связи, формируемой разными отношениями базовых единиц BO_3 , BO_4 , BO_2O^- в цепочечных и кольцевых группировках борокислородной сетки расплава.

Ключевые слова: литиевоборатный расплав, вязкость, энергия активации, конфигурационно-активационная модель, структура расплава

DOI: 10.31857/S0002337X22050050

введение

Литиевоборатные расплавы составляют основу многих электролитов, флюсов и шлаков, использующихся в технологии получения металлов, сплавов, кристаллов и стекол. Разработка новых технологий с участием боратных расплавов требует знаний их физико-химических свойств.

Одним из структурно-чувствительных свойств расплавов является вязкость. Вязкость определяет скорость диффузии в расплавах, влияет на кинетику химических реакций и физико-химические процессы, протекающие при кристаллизации и стекловании расплавов. Исследованию вязкости расплавов Li₂O-B₂O₃ посвящено ограниченное количество научных статей. Шартсис с сотрудниками [1] исследовали вязкость литиевоборатных расплавов в интервале 773-1273 К для составов 2.5-28.8 мол. % Li₂O. Мусихин и Кудряшов изучали вязкость расплавов, содержащих 25 и 50 мол. % оксида лития, в интервале температур 1053-1536 К [2]. Они обнаружили отклонение от линейной зависимости на графике логарифма вязкости от обратной температуры для состава 25Li₂O-75B₂O₃.

Причины нелинейности авторы не обсуждали. Ота и Сога [3] исследовали вязкость в интервале 959–1333 К для расплавов, содержащих 30– 75 мол. % Li₂O. Лиу с соавторами исследовали вязкость шести составов стекол в интервале 16.7– 28.6 мол. % Li₂O в температурном диапазоне 1093– 1193 К [4]. Они показали, что у стекол, содержащих 22.2 мол. % Li₂O, наибольшая вязкость по сравнению с другими исследованными составами. Авторы объяснили это явление образованием боль-

шего отношения BO_4^-/BO_3 . В работах [5, 6] приводятся данные по температурам стеклования и физическим свойствам стекол Li₂O-B₂O₃.

По данным [1—4] в табл. 1 собраны сведения о вязкости литиевоборатных расплавов, а на рис. 1 приводится зависимость вязкости расплава от содержания оксида лития при 1173 К. Как видно из рис. 1, вязкость расплавов отличается у разных авторов, что, вероятно, связано с ограничениями и погрешностями методов ее определения.

Цель настоящей работы заключается в определении вязкости расплавов $xLi_2O-(100 - x) B_2O_3$ в

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ

Li O MOT %	A	В	$\Lambda T K$	Истонник	
L1 ₂ O, MOJI. 70	$\lg \eta = A + 1$	<i>B/T</i> (Па с)	$\Delta I, \mathbf{K}$	петочник	
2.5	-4.884	6271	776-1280	[1]	
6.3	-5.856	7057	873-1263	[1]	
9.9	-8.974	10372	767-1271	[1]	
13.9	-9.651	11107	878-1170	[1]	
16.7	-8.072	9496	1093-1193	[4]	
16.8	-8.814	10308	972-1273	[1]	
18.2	-8.807	10385	1093-1193	[4]	
20.0	-10.114	11923	1093-1193	[4]	
21.6	-12.290	14017	967-1073	[1]	
22.2	-9.375	11136	1153-1193	[4]	
	-6.005	6818	1099-1250	[2]	
25.0	-4.040	4362	1250-1536	[2]	
	-15.944	18773	1173–1193	[4]	
25.6	-8.459	9632	1074-1174	[1]	
28.6	-0.5	561*	1193	[4]	
28.8	-10.062	11379	1071-1170	[1]	
30.0	-7.130	7642	1178-1298	[3]	
40.0	-3.931	3421	1163-1276	[3]	
45.0	-3.953	3295	1123-1281	[3]	
50.0	-5.015	4700	1053-1333	[2]	
50.0	-3.897	3018	1122-1333	[3]	
60.0	-5.016	4137	1041-1225	[3]	
70.0	-1.527	166	959-1142	[3]	
75.0	-2.801	1255	1069-1228	[3]	

Таблица 1. Обзор литературных данных по вязкости расплавов $xLi_2O-(100 - x)B_2O_3$

* Значение логарифма вязкости при указанной температуре.

интервалах концентраций $0 \le x \le 56$ мол. % Li₂O и температур 960—1650 К в связи с отсутствием систематических данных в справочной литературе по этой проблеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хорошо известно, что границы измерения вязкости зависят от применяемого метода измерения [7, 8]. Вязкость бинарных расплавов Li₂O-B₂O₃ измеряли на вискозиметре [9], работающем в режиме вынужденных колебаний. Конструкция вискозиметра, построенного в Институте металлургии УрО РАН, детально описана в работе [9]. Вискозиметр калибровали по эталонным жидкостям, использовали растворы глюкозы в тяжелой жидкости М-45 (ТУГХ № 150-59), применяемой для выделения мономинеральных фракций. Расчет относительной погрешности измерений был также выполнен в работе [9].

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора и карбоната лития ("х. ч."). Смесь нагревали до 1600 К и выдерживали в течение 1 ч, затем расплав выливали на стальную плиту. Полученную стекловидную массу использовали для измерений вязкости.

Зависимость вязкости от температуры и состава расплава приведена на рис. 2, коэффициенты зависимости $\lg \eta = f(1/T) - в$ табл. 2.

Из рис. 2 видно, что при увеличении содержания оксида лития в расплаве значения вязкости отклоняются от правила аддитивности. Наблюдаемая зависимость отражает изменение межчастичных взаимодействий вследствие образования



Рис. 1. Литературные данные по вязкости литиево-боратных расплавов при 1173 К: *1* – [1], *2* – [2], *3* – [3], *4* – [4].



Рис. 2. Зависимости вязкости от состава расплава xLi₂O-(100 - x)B₂O₃ при 1173 (1), 1273 (2), 1373 К (3).

кольцевых и цепочечных группировок, формирующих мостиковые и немостиковые кислородные связи, соотношение между которыми зависит от состава расплава.

Вводимый в расплавленный B_2O_3 оксид лития взаимодействует в первую очередь с более рыхлой частью сетки расплава, в которой ион лития занимает наибольшее количество вакансий. В результате в диапазоне 0–9 мол. % Li₂O в расплавах формируется "субмикронеоднородная" структура, вытянутая в одном направлении, в окрестностях которой концентрируются ионы лития [10]. Эта "субмикронеоднородная" структура пред-

ставляет собой цепочки из полиэдров BO_4^- , в которых связи $B^{IV}-O-B^{IV}$ слабее по сравнению со связями $B^{III}-O-B^{III}$ (IV – к. ч. атомов бора, O – мостиковый кислород). Это значительно облегчает сдвиги мостиковых атомов кислорода во

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ

Li ₂ O, мол. %	A	В	$\pm \Delta_A$	$\pm \Delta_B$	$\pm \lg \eta$	ΔΤ Κ
		$\Delta I, \mathbf{K}$				
0	-1.657	3182	0.027	39	0.012	1173–1613
4.5	-1.975	3520	0.031	43	0.017	1148-1622
(7	-3.36	4592	0.08	88	0.024	1035-1307
0.7	-1.73	2459	0.09	128	0.022	1307-1605
8.0	-2.08	3485	0.11	133	0.028	1111-1373
8.9	-1.34	2460	0.06	82	0.010	1373-1597
10.0	-2.45	3758	0.05	62	0.018	1062-1381
10.9	-1.53	2489	0.05	76	0.009	1381-1622
14.0	-5.63	6998	0.31	356	0.09	1025-1288
14.9	-2.44	2894	0.17	243	0.046	1288-1630
16.9	-4.80	6277	0.16	188	0.041	1070-1294
	-2.61	3439	0.14	206	0.036	1294-1597
18.2	-3.70	4873	0.18	205	0.044	1008-1245
10.2	-1.80	2516	0.11	150	0.033	1245-1597
20.6	-7.26	8755	0.22	241	0.042	1051-1220
20.0	-3.18	3779	0.20	286	0.08	1220-1605
24.1	-6.56	7843	0.32	348	0.07	1032-1208
24.1	-2.88	3395	0.17	229	0.042	1208-1506
20.1	-6.00	6777	0.17	206	0.038	1114-1319
29.1	-2.66	2354	0.13	194	0.031	1319-1597
30.8	-9.5	10684	0.8	836	0.14	1021-1153
57.0	-3.81	4098	0.24	318	0.08	1153-1491
43.7	-8.73	9782	0.27	284	0.06	1003-1174
	-3.42	3545	0.22	284	0.07	1174-1482
55 7	-3.76	3373	0.09	108	0.05	1017-1430
33.7	-1.82	599	0.16	243	0.014	1430-1572

Таблица 2. Вязкость расплавов $xLi_2O-(100 - x)B_2O_3$

фрагментах B^{IV} —O— B^{IV} , что является причиной снижения вязкости. Следует отметить, что образование таких цепочек не нарушает в целом слоистого строения бинарной системы $Li_2O-B_2O_3$.

В интервале 9–11 мол. % Li₂O при контакте цепочек из полиэдров $BØ_4$ с бороксольными кольцами начинают образовываться триборатные группировки ($B_3O_3Ø_4^-$). Последние формируют трехмерные фрагменты сетки расплава. Это увеличивает вязкость бинарного боратного расплава. Поскольку межчастичное взаимодействие между оставшимися бороксольными кольцами достаточно сильное, вводимый оксид лития при x > 11 мол. % переводит цепочки, собранные из полиэдров $BØ_4^-$, в метаборатные группировки $BØ_2O^-$. Ион лития становится мостиковым ионом между метаборатными единицами расплава, его к. ч. увеличивается. Трансформация цепочечных группировок заканчивается при содержании $\text{Li}_2\text{O} \sim 15$ мол. %. Дальнейшее увеличение содержания оксида лития в расплаве приводит к образованию кольцевых три-, пента- и ди-триборатных групп $(B_3O_3\phi_4^-, B_5O_6\phi_4, B_5O_6\phi_5^{2-})$, изображение этих структур приведено в [11]. Известно, что в щелочноборатных расплавах в области 15–30 мол. % оксида щелочного металла происходит реакция диспропорционирования

$$BO_4^- \rightleftharpoons BO_2O^-$$
. (1)

При повышенных температурах динамическое равновесие реакции (1) смещается вправо. В области 30 мол. % Li₂O происходит заметное снижение вязкости расплава (рис. 2). В области 30–

45 мол. % Li_2O формируются диборатные группы

 $(B_4O_5 \phi_4^{2-})$. Взаимодействие ионов лития с диборатными единицами приводит к практически постоянному значению вязкости.

По данным табл. 2, в области температур 1200– 1300 К для составов с x > 6 мол. % Li₂O наблюдается излом, который разделяет зависимость lg $\eta = f(1/T)$ на низко- и высокотемпературный интервалы и связан с распадом кольцевых групп при повышении температуры [11]. Для расплавов, содержащих менее 6 мол. % Li₂O, температура излома ($T_{_{\rm ИЗЛ}}$) не зафиксирована. Это означает, что она, вероятно, находится в более высокотемпературной области, недоступной для используемого метода измерений.

Необходимо отметить, что в отличие от работы [1] (рис. 1, табл. 1) на зависимости вязкости от состава (рис. 2, табл. 2) выделяется дополнительный минимум при x = 6.7 мол. % Li₂O. Этот минимум отделяет область образования цепочечных

единиц из полиэдров BO_4^- от области образования кольцевых полярных группировок. Наблюдаемое отличие, возможно, связано с тем, что используемый в работе [1] метод измерения вязкости дает более усредненные величины вследствие более низкой чувствительности к химическим связям бинарного расплава.

Для расчетов энергетических параметров литиевоборатных расплавов была использована конфигурационно-активационная модель вязкого течения Д.С. Сандитова [12], согласно которой вязкость описывается уравнением Эйринга

$$\eta = \frac{Nh}{V_{\eta}} \exp\left(\frac{F_{\eta}}{RT}\right).$$
 (2)

В уравнении (2) температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения имеет вид

$$F_{\eta} = U_{\infty} + \gamma \frac{V_0}{V_h} RT \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{RT}\right) - 1 \right].$$
(3)

Здесь N — число кинетических единиц расплава, h — постоянная Планка, V_{η} — активационный объем вязкого течения, U_{∞} — энергия переключения мостиковых связей в сетке расплава, ε_h — конфигурационная энергия активации борокислородной сетки расплава (или энергия образования микродырки), γ — коэффициент перекрывания микропустот ($0.5 \le \gamma \le 1$), v_0 — минимальный объем микродырки, в который может перескочить частица, v_h — изменение объема аморфной среды, вызванное образованием дырки.

В статье [12] было показано, что множитель $\gamma \frac{V_0}{V_h}$ существенно не влияет на вычисляемые зна-

чения F_{η} и варьируется в интервале $0.5 \le \gamma \le 1$, поэтому для упрощения расчетов его значение было принято равным единице.

Энергию активации вязкого течения литиевоборатных расплавов для высокотемпературного $(E_{a(L)})$ и низкотемпературного $(E_{a(H)})$ интервалов рассчитывали по формуле:

$$E_a = R \frac{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad T_1 > T_2.$$
(4)

В работе [12] показано, что начиная с некоторой температуры смещение кинетических единиц оксидного расплава осуществляется только переключением мостиковых кислородных связей $(F_{\eta} = \text{const})$. Тогда энергия активации вязкого течения расплава E_a соответствует энергии переключения мостиковых связей U_{∞} и для высокотемпературного интервала будет справедливо тождество

$$F_{\eta} = U_{\infty} \equiv E_{a(L)}.$$
 (5)

На зависимости $\lg \eta = f(1/T)$ в области низких температур свободная энергии активации вычисляется по уравнению (3). В данном случае использовать значение $E_{a(H)}$ для расчета F_{η} по уравнению (5) уже нельзя, т.к. $E_{a(H)}$ включает в себя и энергию переключения мостиковых кислородных связей, и энергию образования "микродырок". Поэтому при расчетах необходимо учитывать приращение свободной энергии вязкого течения $\Delta F_{\eta} = E_{a(H)} - E_{a(L)}$ для интервала $\Delta T = T_{_{\rm ИЗЛ}} - 0$. В качестве температурной "привязки" был выбран абсолютный нуль шкалы Кельвина. Тогда уравнение (3) для расчета свободной энергии активации в низкотемпературном интервале можно представить в виде

$$F_{\eta} = E_{a(L)} + RT \exp\left(\frac{\varepsilon_h}{RT}\right) - RT, \qquad (6)$$

а приращение функции ΔF_{η} в низкотемпературном интервале

$$\Delta F_{\eta} + R\Delta T = R\Delta T \exp\left(\frac{\varepsilon_h}{R\Delta T}\right). \tag{7}$$

Параметр ε_h может быть вычислен по формуле

$$\varepsilon_{h} = R\Delta T \ln\left(\frac{\Delta F_{\eta}}{R\Delta T} + 1\right) =$$

$$= RT_{\mu_{3\pi}} \ln\left(\frac{E_{a(H)} - E_{a(L)}}{RT_{\mu_{3\pi}}} + 1\right).$$
(8)

Из уравнений (5) и (8) следует важный вывод, что параметры ε_h и U_∞ не являются функциями температуры, а определяются только составом и физико-химическими параметрами расплава, которые в свою очередь зависят от его структуры. Значения параметров ε_h и U_∞ для исследованных литиевоборатных расплавов приведены в табл. 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ

	1 1 1 1		1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, <u>1</u>	2 2 3
Li ₂ O, мол. %	$U_\infty,$ кДж/моль	ε _h , кДж/моль	$F_{\eta} = U_{\infty} + \varepsilon_h,$ кДж/моль	Структурная единица [11]
4.5	$E_a =$	67.4*	67.4	u
6.7	47.1	17.0	64.1	Цепочки ВØ ₄
8.9	47.6	12.0	59.2	$B_3O_3O_4^-$
10.9	47.7	13.0	60.7	Цепочки В $\phi_4^- \rightleftharpoons BO_2 \phi$
14.9	55.4	22.7	78.1	
16.9	65.9	19.4	85.3	
18.2	48.2	17.4	65.6	
20.6	72.3	23.7	96.0	
24.1	65.0	22.6	87.6	$B_3 O_3 O_4$
29.1	45.1	23.7	78.0	$B_5 O_6 Ø_4$
39.8	78.4	25.4	103.8	$B_5O_6O_5^2 B_4O_5O_4^2$
43.7	67.9	25.2	93.1	
55.7	11.5	20.2	31.7]

Таблица 3. Параметры конфигурационно-активационной модели для расплавов $xLi_2O-(100 - x)B_2O_3$

* Энергия активации вязкого течения (кДж/моль) расплава в интервале 1148-1622 К.

Из табл. 3 следует, что зависимость энергии активации вязкого течения литиевоборатных расплавов ε_h , U_{∞} , F_{η} от состава достаточно сложная и определяется несколькими факторами. При x < 6.7 мол. % она зависит от количества мостиковых атомов кислорода $B^{IV}-O-B^{IV}$, входящих в состав цепочек из полиэдров $B\phi_4^-$. При концентрациях оксида лития больше 6.7 мол. % величины активационных энергий обусловлены соотношением кинетических единиц $B\phi_4^-/B\phi_2O^-$, а также типом кольцевых группировок, формирующих мостиковые связи $B^{IV}-O-B^{IV}$. Необходимо отметить, что минимумы энергии активации вязкого течения в расплавах F_{η} приходятся на составы 8.9, 18.2

траций BO_4^-/BO_2O^- является максимальным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

и 29.1 мол. % Li₂O, в которых отношение концен-

Методом вибрационной вискозиметрии измерена вязкость литиевоборатных расплавов в температурном 1003—1630 К и концентрационном $0 \le x \le 56$ мол. % Li₂O интервалах.

В области малых концентраций $0 \le x \le 9$ мол. % Li₂O снижение вязкости вызвано образованием

цепочек из полиэдров BO_4^- , а увеличение вязкости при $9 \le x \le 11$ мол. % Li₂O — образованием кольцевых триборатных групп. В целом нелинейное изменение вязкости с увеличением концентрации оксида лития связано с конверсией BO_4^- в группы $BØ_2O^-$, входящих в другие типы кольцевых полиборатных цепочек.

С использованием конфигурационной теории вязкого течения вычислены конфигурационная энергия активации ε_h и энергия переключения мостиковых связей U_{∞} для исследованных составов расплава.

В области температур 1200—1300 К наблюдается излом, который разделяет зависимость $\lg \eta = f(1/T)$ на низко- и высокотемпературный интервалы и связан с распадом кольцевых боратных группировок при увеличении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shartsis L., Capps W., Spinner S. Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates // J. Am. Ceram. Soc. 1953. V. 36. № 10. P. 319–326.
- Мусихин В.И., Кудряшов В.Н. Строение и свойства металлургических расплавов Свердловск: Ин-т металлургии УНЦ АН СССР, 1974. Т. 28. С. 91–96.
- 3. *Ota R., Soga N., Yogyo-Kyokai-Shi //* J. Ceram. Soc. Jpn. 1983. V. 91. № 6. P. 265–271.
- Liu H., Shen G., Wang X., Wei J.D. Viscosity and Ir Investigations in the Li₂O-B₂O₃ System // Prog. Cryst. Growth Character. Mater. 2000. V. 40. P. 235–241.
- Chryssikos G.D., Duffy J.A., Hutchinson J.M., Ingram M.D., Kamitsos E.I., Pappin A.J. Lithium Borate Glasses: a Quantitative Study of Strength and Fragility //

J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. Part 1. P. 378–383.

- Kojima S., Novikov V.N., Kodama M. Fast Relaxation, Boson Peak, and Anharmonicity in Li₂O−B₂O₃ Glasses // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 15. P. 6344–6350.
- 7. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
- 8. *Viswanath D.S., Ghosh. T.K., Prasad D.H.L., Dutt N.V.K., Rani K.Y.* Viscosity of liquids. Theory, Estimation, and Data. Dordrecht: Springer, 2007.
- 9. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // Завод. лаб. 1985. Т. 51. № 9. С. 56–57.
- Голубков В.В. Структура В₂О₃ и щелочных боратов в стеклообразном и расплавленном состоянии // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 14–33.
- 11. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Структура щелочноборатных стекол и расплавов. Миасс. 2009. С. 417.
- Сандитов Д.С. Вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода "жидкость-стекло" // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 4. С. 767–782.

УДК 669.715:621.77.016.2:620.18

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ 1570С

© 2022 г. О. Ш. Ситдиков^{1, *}, Е. В. Автократова¹, Б. И. Атанов¹, М. В. Маркушев¹

¹Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, ул. Степана Халтурина, 39, Уфа, 450001 Россия *e-mail: sitdikov.oleg@imsp.ru Поступила в редакцию 28.09.2021 г. После доработки 02.02.2022 г. Принята к публикации 15.02.2022 г.

Исследованы структурные изменения в сплаве 1570С (Al-5.0Mg-0.18Mn-0.2Sc-0.08Zr) при всесторонней изотермической ковке (ВИК), проводимой до суммарной степени деформации e = 8.4при 325°C и 10⁻⁴ с⁻¹. Гомогенизированный сплав имел равноосную зеренную структуру со средним размером зерен 25 мкм и равномерным распределением когерентных выделений Al₃(Sc,Zr) диаметром 5–10 нм. На ранних стадиях ($e \le 2$) ВИК обеспечивала формирование деформационных полос, которые из-за периодического изменения оси приложения нагрузки развивались в различных направлениях и фрагментировали исходные зерна. При повышении степени деформации постепенное увеличение количества полос и углов их разориентировки приводило к уменьшению размера фрагментов и трансформации фрагментированной структуры в ультрамелкозернистую структуру с размером зерен до 2 мкм, доля которой при e = 8.4 достигала 75%. Установлено, что механизм образования новых зерен был подобен in situ или "непрерывной" динамической рекристаллизации, важную роль в развитии которой в области высоких температур деформации играли дисперсоиды Al₃(Sc,Zr), обеспечивающие высокую термическую стабильность формирующейся структуры. Вместе с тем, было обнаружено, что высокотемпературная ВИК приводила к уменьшению размеров новых мелких зерен и упрочнению сплава лишь при $e \le 2-4$. При больших степенях деформации наблюдали некоторое укрупнение новых зерен и снижение твердости, вызванные уменьшением дисперсности частиц – потерей когерентности и ростом части дисперсоидов, располагавшихся вблизи высокоугловых границ, удельная доля которых увеличивалась в процессе ВИК.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, интенсивная пластическая деформация, микроструктура **DOI:** 10.31857/S0002337X22050104

введение

Сложнолегированные сплавы типа 1570С (системы Al-Mg-Sc-Zr), содержащие наноразмерные когерентные выделения (т. н. дисперсоиды) Al₃(Sc,Zr), являются перспективными конструкционными материалами для аэрокосмической и автомобильной техники [1–3]. Прежде всего, это связано с тем, что они обладают исключительно высокой для термонеупрочняемых алюминиевых сплавов удельной прочностью, а также хорошей коррозионной стойкостью и свариваемостью, что делает, безусловно, выгодным их использование в изделиях, где решающим фактором при выборе материалов является вес конструкций. Вместе с тем, потенциал этих сплавов на сегодняшний день реализован не полностью, главным образом, из-за их низкой технологической пластичности в крупнозернистом состоянии [1, 2, 4–6]. Решение указанной проблемы возможно путем регламентированного структуроформирования сплавов за счет измельчения зерен [5-8]. Однако, как показывают проводимые исследования, попытки достичь мелкозернистого состояния (размер зерен менее 10 мкм) традиционными методами термомеханической обработки не дают для сплавов системы Al-Mg-Sc(-Zr) желаемого результата [9, 10], а методы т. н. интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как всесторонняя изотермичекая ковка (ВИК), равноканальное угловое прессование и т.п., используемые для формирования в массивных заготовках ультрамелкозернистой структуры (с размером зерен порядка 1 мкм и менее), затруднительно применять для этих сплавов при температурах ниже 0.5 Т_{пл} из-за их высокого предела текучести и низкой трещиностойкости [11, 12].

В этой связи значительный интерес вызывают работы, посвященные исследованию интенсив-

ного деформационного воздействия на структуру и свойства указанных сплавов при повышенных температурах. Однако детальный анализ структурирования материалов с высокими значениями энергии дефекта упаковки при высокотемпературной ИПД был проведен лишь в небольшом количестве работ (например, в [11–21]). По этой причине структурные и фазовые факторы, контролирующие процесс измельчения зерен в таких материалах, до сих пор остаются неясными. Так, для сложнолегированных алюминиевых сплавов имеются значительные пробелы как в понимании природы процессов, ответственных за деформационно-индуцированное формирование мелкозернистой структуры, так и в определении оптимальных температурно-скоростных условий их реализации. Также слабо изучены факторы, влияющие на изменение фазового состава этих сплавов в области высоких температур и степеней деформации. Это не позволяет развить методы регламентирования их структурно-фазового состояния, базируюшиеся на ИПД при высоких температурах.

Цель данной работы — исследование эволюции структуры в процессе высокотемпературной ВИК сплава 1570С при 325°С (около $0.6T_{пл}$) и скорости деформации 10^{-4} с⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слиток промышленного алюминиевого сплава 1570C (Al-5Mg-0.18Mn-0.2Sc-0.08Zr-0.002Be (мас. %)) гомогенизировали при 360°С в течение 6 ч. Образцы размерами $18(a) \times 17(b) \times 10(c)$ мм, вырезанные из слитка, осаживали на испытательной машине Schenck Trebel RMC с последовательным изменением оси приложения нагрузки (по схеме "abc") до суммарной истинной (логарифмической) деформации $e \approx 8.4$ при температуре 325°С и постоянной скорости деформирования с начальной скоростью деформации в каждом проходе 10⁻⁴ с⁻¹. Степень деформации за проход составляла 0.7. Для фиксации структурных изменений, вызванных деформацией, образцы после каждой осадки охлаждали в воде (более подробно процедура ВИК описана в [11, 12, 21]).

Формирующуюся структуру исследовали в сечении, параллельном последней оси осадки в центральной части деформированных образцов (в пределах 2/3 половины ширины образца от центра). Микроструктурный анализ осуществляли на оптическом микроскопе Nikon L-150 и сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMH с системой анализа дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) HKL Channel 5 [22]. Объемную долю новых зерен определяли по результатам оптической микроскопии методом нанесения сетки. На картах восстановленных структур, полученных из EBSD-анализа, малоугловые границы (с углом разориентировки Θ от 2° до 5°) обозначали белым, среднеугловые (от 5° до 15°) – темно-серым, а высокоугловые (более 15°) – черным цветом. Угловые и линейные параметры структуры определяли по результатам EBSD-анализа с использованием соответствующих стандартных методик, описанных в [22]. Под зернами понимали кристаллиты, со всех сторон окруженные высокоугловыми границами, в иных случаях их относили к субзернам. Границы с углом разориентировки менее 2° в расчет не принимали. Размер (суб)зерен рассчитывали как "эквивалентный диаметр" (усредненный диаметр кругов, равновеликих измеряемым площадям кристаллитов) [23].

Тонкую структуру сплава изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 2000EX. Размер частиц алюминидов Al₃(Sc,Zr) определяли по темнопольным ПЭМ-изображениям не менее 300 частиц [24]. Плотность пространственного распределения частиц в алюминиевой матрице (далее — плотность частиц) рассчитывали как отношение количества частиц к площади ПЭМ-изображения и толщине фольги.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса при комнатной температуре при нагрузке 0.5 H с выдержкой 10 с с использованием полуавтоматического прибора Metrotest ИТВ-1-М. Для обеспечения статистически достоверных результатов проводили не менее 10 измерений на точку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сплава после гомогенизации состояла из равноосных зерен со средним размером около 25 мкм (рис. 1а, 1б) и характеризовалась преимущественно высокоугловой разориентировкой межкристаллитных границ (рис. 1в). Внутри зерен были сравнительно равномерно распределены когерентные матрице выделения $Al_3(Sc,Zr)$ диаметром 5–10 нм и плотностью около 10^4 мкм⁻³ (рис. 1г–1е).

На первых двух проходах ВИК (e = 0.7-1.4) имело место вытягивание зерен в направлении, перпендикулярном оси приложения нагрузки. При этом вблизи исходных высокоугловых границ отмечали формирование новых мелких зерен (рис. 2a), удельная доля которых от общего объема материала при e = 1.4 составила около 15% (рис. 3). При дальнейшей деформации до e = 2.1наблюдалось частичное восстановление равноосной формы исходных зерен и увеличение удельной доли мелких зерен до 35–40% (рис. 26 и 3). В результате на ранних стадиях деформации формировалась структура типа "ожерелья", состоящая из крупных фрагментов исходных зерен. При

2022



Рис. 1. Структура сплава 1570С в исходном гомогенизированном состоянии: а – оптическая металлография; б – сканирующая электронная микроскопия; в – спектр разориентировок межкристаллитных границ (EBSD- анализ); г–е – ПЭМ: д – дифракционная картина области, приведенной на рис. 1г (ось зоны (211)); е – темнопольное изображение, полученное в рефлексе, отмеченном квадратом на рис. 1д (здесь и далее: Θ_{cp} – средний угол разориентировки межкристаллитных границ, f_{BYT} – доля высокоугловых границ).

дальнейшей деформации новые зерна постепенно распространялись в тело исходных зерен, и при e = 4.2 и 8.4 их удельная доля увеличилась приблизительно до 45 и 75% соответственно, что привело к формированию более однородной мелкозернистой структуры (рис. 2в, 2г и 3).

Более детальное исследование структурных изменений методом EBSD-анализа (рис. 4) показало, что на начальных стадиях ВИК в сплаве формировалась развитая (суб)зеренная структура, обусловленная неоднородностью деформации на мезоскопическом уровне. Отличительной особенностью данной структуры при e = 0.7 и 1.4 являлось наличие значительных деформационных/ориентационных градиентов и среднеугловых границ, которые образовывали полосы, пересекающие исходные крупные зерна (рис. 4а, 4б). Такие границы развивались преимущественно в областях мантии исходных зерен, где имело место формирование отдельных мелких кристаллитов, окруженных высоко- и среднеугловыми границами.

цельных мелких кристаллитов, окруженных и могли быть близки по соко- и среднеугловыми границами. сам микросдвига [18, 20, неорганические материалы том 58 № 5 2022

ровки от точки к точке ($\Delta \Theta$) и накопленной ориентировки по отношению к начальной точке $(\Sigma \Delta \Theta)$ вдоль линий T_1, T_2, T_3 и T_4 , представленных на рис. 4б-4д соответственно, показаны на рис. 5. На ранних стадиях деформации (e = 1.4) углы разориентировки межкристаллитных границ в регионах мантии преимушественно составляли менее 4°-5°, что соответствовало границам субзерен (рис. 5а). Также важно отметить, что в этой структуре присутствовали и границы с углами разориентировки 8°-10°, накопленная разориентировка при пересечении которых изменялась скачкообразно. Это означает, что неоднородная деформация, развивающаяся в сплаве, приводила к локальным разворотам решетки, и, как следствие, формированию относительно сильно разориентированных дислокационных границ, пересекающих области, содержащие субзеренную структуру. Такие границы соответствовали границам деформационных полос на рис. 4 и могли быть близки по характеристикам к полосам микросдвига [18, 20, 25], которые наблюдали

Изменения кристаллографической ориенти-



Рис. 2. Микроструктура сплава 1570С после ВИК (оптическая металлография): e = 1.4 (a), 2.1 (б), 4.2 (в), 8.4 (г) (последняя ось сжатия вертикальна).

в некоторых сложнолегированных алюминиевых сплавах даже при повышенных температурах деформации [18, 20].

При повышении степени деформации до 2.1 в структуре сплава происходило дальнейшее увеличение количества деформационных полос/полос микросдвига (рис. 4в). Этот результат был в полном согласии с заключениями, сделанными в [26], о том, что повышение степени деформации усиливает нестабильность пластического течения сплавов Al-Mg-Sc-Zr, даже при высоких температурах. что способствует локализации деформации. При этом из-за периодического изменения направления оси приложения нагрузки при ВИК деформационные полосы развивались в различных направлениях и, соответственно, пересекаясь, фрагментировали исходные зерна [27]. Как видно на рис. 56, разориентировка границ полос вдоль линии T₂ в среднем составляла при данной степени деформации от 5° до 10° с наибольшим значением $\Delta \Theta \approx 12^{\circ}$, зафиксированным вблизи исходной высокоугловой границы. Наличие данного пика можно объяснить тем, что вблизи исходной границы градиенты деформации были выше, чем в теле зерна. В результате деформационным полосам было легче сформироваться в первую очередь в регионах мантии исходных зерен.

При дальнейшей деформации ($e \ge 4.2$) среднеугловые границы, ранее внесенные в сплав, увеличивали свою разориентировку и постепенно трансформировались в высокоугловые границы с образованием на месте фрагментов отдельных разориентрованных доменов, окруженных средне- и высокоугловыми границами (рис. 4г, 5в), количество которых увеличивалось с увеличением степени деформации. В результате после деформации 8.4 (рис. 4д, 5г) структура сплава преимущественно состояла из мелких зерен с долей высокоугловых границ, превышающей 75%, и со средним углом разориентировки межкристаллитных границ около 32°.

Таким образом, основной механизм измельчения зерен сплава был непосредственно связан с формированием деформационных полос/полос микросдвига, которые, развиваясь в различных направлениях, фрагментировали исходные


Рис. 3. Зависимость объемной доли мелких зерен, формирующихся в сплаве 1570С при ВИК, от степени деформации.

зерна. Непрерывное увеличение количества полос и разориентировки их границ с ростом степени деформации приводило к трансформации последних в высокоугловые границы и формированию мелкозернистой структуры.

Данные ПЭМ (рис. 6 и 7) обеспечили независимое подтверждение сделанного выше заключения, что развитие деформационных полос играло важную роль в измельчении зерен. На ранних стадиях деформации в сплаве выявлялись взаимно пересекающиеся деформационные полосы, содержащие крупные кристаллиты преимущественно прямоугольной формы (рис. 6а, 6б). Также следует отметить высокую плотность решеточных дислокаций в структуре материала, что не является типичным для большинства алюминиевых сплавов, подвергнутых высокотемпературурной деформации [26, 28, 29]. С увеличением степени деформации кристаллиты приобретали форму, близкую к равноосной, с углами в тройных стыках, стремяшимися к 120° (рис. 6в–6л). Это свилетельствовало о том, что структура сплава становилась более равновесной. При этом дифракционные максимумы на электронограммах образовывали кольца, характерные для поликристаллических (ультра)мелкозернистых материалов [24].

Необходимо отметить, что данный результат, полученный для сложнолегированного сплава 1570С, может быть нетипичным для горячей де-



Рис. 4. Изменение микроструктуры сплава 1570С в процессе ВИК: *e* = 0.7 (а), 1.4 (б), 2.1 (в), 4.2 (г), 8.4 (д) (EBSD-анализ) (последняя ось сжатия вертикальна).



Рис. 5. Изменение разориентировок между смежными точками ($\Delta\Theta$) и по отношению к исходной точке ($\Sigma\Delta\Theta$) вдоль линий T_1 (a), T_2 (б), T_3 (в) и T_4 (г), представленных на рис. 4б, 4в, 4г и 4д соответственно.

формации других (мало- или среднелегированных) алюминиевых сплавов. С одной стороны, известно [25, 29, 30], что локализация деформации и фрагментация исходных зерен при развитии деформационных полос при ИПД при комнатной температуре может приводить к формированию ультрамелкозернистой или даже нанокристаллической (с размером зерен менее 0.1 мкм) структуры. Однако высокотемпературная деформация, как правило, не может создавать благоприятных условий для локализации пластического течения и интенсивного формирования деформационных полос [28-30]. При высоких температурах дислокационное скольжение становится более гомогенным, и, если высокие градиенты деформации и/или разориентировок даже и могли бы возникнуть при этих условиях в исходных зернах, они бы быстро

исчезли вследствие высокой скорости релаксационных процессов, таких как динамический возврат или зернограничное проскальзывание [7, 29, 31]. Как результат, формирование новых мелких зерен во время ИПД в низко- и среднелегированных алюминиевых сплавах обычно постепенно подавляется при повышении температуры деформации выше $0.5T_{ng}$ [29–31].

Следует, однако, напомнить, что в сплаве 1570С содержалось большое количество наноразмерных когерентных выделений $Al_3(Sc,Zr)$ (рис. 1г–1е), стабилизирующих его структуру. Судя по данным, представленным на рис. 7, эти частицы эффективно сдерживали движение дислокаций и, соответственно, тормозили их перестройку и аннигиляцию в условиях высокотемпературной деформации [11, 13, 29]. Также дисперсоиды, находящие-



Рис. 6. Структуры, формирующиеся в сплаве 1570С в процессе ВИК: *e* = 0.7 (a), 1.4 (б), 2.1 (в), 4.2 (г), 8.4 (д) (ПЭМ).

ся на границах зерен, создавали большие зинеровские силы торможения [29] и препятствовали росту мелких зерен. Все эти факторы значительным образом влияли на изменение микроструктуры и обеспечивали измельчение зерен даже при высокой температуре ВИК.

Однако, с другой стороны, было обнаружено, что с увеличением степени деформации имело место постепенное укрупнение некоторых выделений Al₃(Sc,Zr) при их взаимодействии с границами зерен (рис. 7r-7e) [11, 26, 32]. При этом в теле зерен размер частиц после ковки оставался приблизительно равным их размеру в исходном недеформированном состоянии, тогда как в областях мантии частицы (показаны стрелками на рис. 7r, 7д) не только заметно увеличивались в размерах, но и большинство из них теряло свою когерентность с матрицей [26, 32].

Согласно [11, 26, 32], такой рост нанодисперсных частиц при высокотемпературной деформации был обусловлен повышенной скоростью диффузии растворенных атомов вдоль высокоугловых границ, а также потерей когерентности частиц изза разворота решетки матрицы при миграции границ зерен. Хотя укрупнение частиц при коагуляемной диффузии [28, 29], рост отдельных частиц вблизи высокоугловых границ осуществлялся в результате зернограничной диффузии, которая имела значительно меньшую энергию активации и, соответственно, большую скорость. Это объясняет больший размер частиц, присутствующих на границах. Кроме того, потеря когерентности частицы при ее перерезании границей зерна могла привести к резкому увеличению энергии межфазной границы [9, 33], что создавало высокую движущую силу для быстрого роста частицы. При этом измельчение зерен и повышение доли высокоугловых границ в процессе ВИК сплава, в свою очередь, приводили к созданию дополнительных "каналов диффузии", чем способствовали увеличению количества таких частиц и постепенному снижению их влияния на процесс преобразования структуры при повышении степени деформации.

ции, как правило, контролируется скоростью объ-

Следует также отметить, что потеря когерентности и рост частиц $Al_3(Sc,Zr)$ оказались более заметными в процессе ВИК сплава при исследуемой скорости деформации $10^{-4} c^{-1}$, чем при $10^{-2} c^{-1}$ [11], а также чем при равноканальном угловом



Рис. 7. Структуры, формирующиеся в сплаве 1570С в процессе ВИК: e = 0.7 (а, б), 1.4 (в), 2.1 (г), 4.2 (д), 8.4 (е) (ПЭМ).

прессовании, проводимом при той же температуре 325°С со скоростью 10^0 с⁻¹ [32]. Это было связано с тем, что более низкая скорость деформации в настоящей работе обеспечивала большее время для диффузии атомов, а также повышала вероятность прохождения границы зерна через частицу. Соответственно, можно заключить, что скорость деформации является одним из ключевых факторов, оказывающих существенное влияние на формирование мелкозернистой структуры при ИПД сплавов типа 1570.

На рис. 8 и 9 показаны изменения спектров разориентировок межкристаллитных границ, а также среднего угла разориентировки $\Theta_{\rm cp}$ и доли высокоугловых границ $f_{\rm BYF}$ в зависимости от степени ВИК. В исходном состоянии сплава средняя разориентировка и доля высокоугловых границ составляли 41.4° и 92% соответственно (рис. 1). На ранних стадиях ВИК (e = 0.7-1.4) происходило уменьшение $\Theta_{\rm cp}$ и $f_{\rm BYF}$ вследствие формирования субструктуры внутри исходных зерен и большинство межкристаллитных границ характеризовалось мало- и среднеугловой разориентировкой от 2° до 15°. Важно отметить (рис. 8а–8в), что доля среднеугловых границ постепенно увеличивалась с

ростом деформации в интервале e = 0.7 - 2.1 в результате образования границ деформационных полос (рис. 4). Последние повышали разориентировку в ходе ВИК и трансформировались в высокоугловые границы. Соответственно, спектры разориентировок демонстрировали прогрессивный рост фракции высокоугловых границ с увеличением степени деформации (рис. 8б-8д). Вместе с тем, формирование деформационных полос постепенно подавлялось при измельчении зерен сплава, и при больших степенях (e > 4.2) новые зерна в основном развивались лишь за счет трансформации ранее внесенных полос, что снижало скорость формирования мелкозернистой структуры. В результате $\Theta_{\rm cp}$ и $f_{\rm BY\Gamma}$ сначала быстро возрастали при e = 1.4 - 4.2, а затем замедляли свой рост при е = 4.2-8.4 (рис. 9).

Зависимости среднего размера деформационно-индуцированных субзерен и зерен от степени деформации при ВИК представлены на рис. 10. На ранних стадиях ВИК происходило уменьшение размеров зерен до величин, соответствующих размеру субзерен (около 1.6 мкм при e = 4.2). Результаты данных зависимостей, когда средний размер зерен приблизительно соответствует раз-

2022



Рис. 8. Изменение распределения разориентировок межкристаллитных границ в процессе ВИК сплава 1570С.

меру субзерен, а средняя разориентировка их границ непрерывно возрастает в процессе деформации (рис. 8 и 9), свидетельствуют о том, что измельчение зерен при ВИК данного сплава происходило вследствие непрерывной динамической рекристаллизации [29]. Известно, что последняя в общем случае осуществляется путем трансформации малоугловых границ в высокоугловые границы без значительного роста рекристаллизованных зерен (например как в некоторых сталях и сплавах с вы-



Рис. 9. Зависимости доли высокоутловых границ (а) и среднего угла разориентировки межкристаллитных границ (б), формирующихся в сплаве 1570С при ВИК, от степени деформации.

сокой энергией дефектов упаковки, содержащих дисперсные частицы [4, 7, 11, 20, 21, 29]).

Вместе с тем на рис. 10 видно, что субзерна и зерна непрерывно росли в процессе деформации, достигая значений ~2 мкм при e = 8.4. Одной из основных причин наблюдаемого увеличения размеров кристаллитов в формирующейся структуре, видимо, являлась описанная выше коагуляция дисперсоидов (рис. 7r-7e) и, соответственно, снижение тормозящей зинеровской силы для миграции их границ.

На рис. 11 представлена зависимость микротвердости сплава 1570С от степени деформации, достигнутой при ВИК. При e = 0-0.7 имело место деформационное упрочнение, приводящее к повышению микротвердости со 105 до 115 *HV*, что может быть связано с увеличением плотности дислокаций и формированием субструктуры (рис. 6). Однако при дальнейшей деформации до e = 2.1микротвердость не изменялась, а затем постепенно снижалась вплоть до исходного значения 105 *HV*



Рис. 10. Зависимости среднего размера деформационно-индуцированных (суб)зерен, формирующихся в сплаве 1570С, от степени деформации при ВИК.



Рис. 11. Зависимость микротвердости сплава 1570С от степени деформации при ВИК.

при e = 8.4. Стабилизация значений твердости и последующее ее снижение с увеличением степени деформации могут быть объяснены действием процессов динамического возврата и непрерывной динамической рекристаллизации при одновременном увеличении размеров частиц, упрочняющих сплав.

Известно, что механическое поведение сплава, при котором кривые напряжение—деформация демонстрируют упрочнение на ранних стадиях обработки и затем достижение стадии пластического течения при больших степенях деформации, является типичным для материалов с высокой энергией дефектов упаковки, пластическое течение которых контролируется динамическими возвратом и непрерывной динамической рекристаллизацией [28, 29, 34]. Однако, как было показано выше (рис. 7), часть дисперсных частиц, преимушественно расположенных вблизи высокоугловых границ, теряла когерентность в процессе ВИК, и они быстро увеличивались в размерах. Развитие динамической рекристаллизации и повышение доли высокоугловых границ в процессе ВИК способствовали увеличению количества таких частиц и постепенному росту (суб)зерен (рис. 10), что приводило, соответственно, к дисперсионному и структурному разупрочнению сплава при больших степенях деформации [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что всесторонняя изотермическая ковка по схеме "*abc*" при температуре 325° С (~0.6 $T_{пл}$) и скорости деформации 10^{-4} с⁻¹ приводила к интенсивному измельчению зерен в исходно крупнозернистом сложнолегированном труднодеформируемом сплаве 1570С. При этом при степени деформации 8.4 примерно в 75% объема материала формировалась микроструктура со средним размером зерен до 2 мкм.

Основной механизм измельчения зерен был непосредственно связан с формированием деформационных полос/полос микросдвига, которые, развиваясь в различных направлениях, фрагментировали исходные зерна. Постепенное увеличение количества полос и разориентировки их границ с увеличением степени деформации приводили к трансформации последних в высокоугловые границы и формированию мелкозернистой структуры. По характеру изменений структуры механизм образования новых зерен в сплаве был сходен с непрерывной динамической рекристаллизацией.

Важную роль в измельчении зерен при высокотемпературной ВИК играл стабилизирующий эффект от присутствующих в сплаве когерентных наночастиц Al₃(Sc,Zr). Благодаря этим частицам становились возможными накопление дислокаций, формирование субграниц высокой плотности и их трансформация в высокоугловые границы, а также стабилизация формирующейся мелкозернистой структуры.

При исследованных температурно-скоростных условиях деформации имело место постепенное увеличение размеров мелких рекристаллизованных зерен и снижение твердости сплава. Это главным образом было связано с вызванным деформацией ростом части дисперсоидов вблизи высокоугловых границ и потерей ими когерентности. Количество таких дисперсоидов увеличивалось при развитии динамической рекристаллизации и повышении доли высокоугловых границ в процессе ВИК.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН (АААА - 1919-119021390107-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al-Mg-Sc Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. № 1. P. 97–101.
- 2. Филатов Ю.А. Перспективные области применения полуфабрикатов из Al-Mg-Sc сплавов // ТЛС. 2003. №. 4. С. 24–28.
- 3. *Røyset J., Ryum N.* Scandium in Aluminium Alloys // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. № 1. P. 19–44.
- Nieh T.G., Hsiung L.M., Wadsworth J., Kaibyshev. R. High Strain Rate Superplasticity in a Continuously Recrystallized Al–6%Mg–0.3%Sc Alloy // Acta Mater. 1998. V. 46. № 8. P. 2789–2800.
- Автократова Е.В., Кайбышев Р.О., Ситдиков О.Ш. Усталость мелкозернистого высокопрочного Al– 6Mg–Sc сплава, полученного равноканальным угловым прессованием // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 532–540.
- Автократова Е., Ситдиков О., Кайбышев Р., Ватанабе И. Поведение субмикрокристаллического алюминиевого сплава 1570 в условиях циклического нагружения // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 3. С. 309–315.
- 7. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев М.Ф., Имаев В.М. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
- Avtokratova E., Sitdikov O., Markushev M., Linderov M., Merson D., Vinogradov A. The Processing Route towards Outstanding Performance of the Severely Deformed Al-Mg-Mn-Sc-Zr Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 806. 140818. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140818
- 9. Wouters O. Plasticity in Aluminum Alloys at Various Length Scales. s.n. 2006. P. 150.

https://pure.rug.nl/ws/portalfiles/portal/2828799/c4.pdf

 Ilyasov R., Sitdikov O., Avtokratova E., Markushev M. Microstructure Development in Cold-Rolled Al-Mg-Sc-Zr Alloy under Furnace and Short Electric Pulse Annealing // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 830-831. P. 399-402.

doi:10.4028/www.scientific.net/msf.830-831.399

- Ситдиков О.Ш., Автократова Е.В., Мухаметдинова О.Э., Гарипова Р.Н., Маркушев М.В. Влияние размера выделений Al₃(Sc,Zr) на структуру всесторонне изотермически кованого Al-Mg-Sc-Zr сплава // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 12. С. 1290–1299.
- Ситдиков О.Ш., Гарипова Р.Н., Автократова Е.В., Мухаметдинова О.Э., Мурзинова М.А., Маркушев М.В. Структура алюминиевого сплава 1570С, подвергнутого всесторонней ковке с понижением темпе-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 5

ратуры // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 3. С. 239–243.

- Yamashita A., Yamaguchi D., Horita Z., Langdon T.G. Influence of Pressing Temperature on Microstructural Development in Equal-Channel Angular Pressing // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 287. P. 100–106.
- Pithan C., Hashimoto T., Kawazoe M., Nagahora J., Higashi K. Microstructure and Texture Evolution in ECAE Processed A5056 // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 62–68.
- Chakkingal U., Thomson P.F. Development of Microstructure and Texture during High Temperature Equal Channel Angular Extrusion of Aluminium // J. Mater. Process. Technol. 2001. V. 117. P. 169–177. https://doi.org/10.1016/s0924-0136(01)01102-5
- Chen Y.C., Huang Y.Y., Chang C.P., Kao P.W. The Effect of Extrusion Temperature on the Development of Deformation Microstructures in 5052 Aaluminium Alloy Processed by Equal Channel Angular Extrusion // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 2005–2015. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00607-9
- Popovic M., Verlinden B. Microstructure and Mechanical Properties of Al-4.4 wt-%Mg Alloy (AA5182) after Equal Channel Angular Pressing // Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21. № 5. P. 606–612. https://doi.org/10.1179/174328405X38320
- Mazurina I., Sakai T., Miura H., Sitdikov O., Kaibyshev R. Partial Grain Refinement in Al–3%Cu Alloy during ECAP at Elevated Temperatures // Mater. Trans. 2009. V. 50. № 1. P. 101–110.
- 19. Subbarayan S., Roven H.J., Chen Y.J., Skaret P.C. Microstructure Evolution in Pure Aluminium Processed by Equal Channel Angular Pressing at Elevated Temperature // Int. J. Mater. Res. 2013. V. 104. № 7. P. 630–636. https://doi.org/10.3139/146.110908
- Sitdikov O., Avtokratova E., Sakai T. Microstructural and Texture Changes during Equal Channel Angular Pressing of an Al-Mg-Sc Alloy // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 195–204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.029
- Markushev M.V., Nugmanov D.R., Sitdikov O., Vinogradov A. Structure, Texture and Strength of Mg-5.8Zn-0.65Zr Alloy after Hot-to-Warm Multi-Step Isothermal Forging and Isothermal Rolling to Large Strains // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 709. P. 330–338. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.008
- 22. Oxford Instruments HKL, Channel 5, Hobro: Oxford Instruments HKL, 2007.
- ISO Standard 13067, Microbeam Analysis Electron Backscatter Diffraction – Measurement of Average Grain Size, 2011.
- 24. *Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J.* Electron Microscopy of Thin Crystals. L.: Butter Worths, 1965. P. 549.
- 25. Hurley P.J., Humphreys F.J. The Application of EBSD to the Study of Substructural Development in a Cold Rolled Single-Phase Aluminium Alloy // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 1087–1102. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00513-X
- 26. Jiang J., Jiang F., Huang H., Zhang M., Tang Z., Tong M. Hot Deformation Analysis and Microstructure Evolu-

2022

tion of Al–Mg–Mn–Sc–Zr Alloy by Isothermal Compression // J. Alloys Compd. 2020. V. 858. 157655. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157655

- Sitdikov O., Sakai T. Comparative Analysis of Fine-Grained Structure Formation in an Al–Zn–Mg–Cu Alloy during Multidirectional Isothermal Forging and Uniaxial Compression // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. 1008 012070. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012070
- Poirier J.P. Creep of Crystals: High-Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 260 p.
- 29. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and Related Annealing Phenomena. N. Y.: Elsevier, 2004. 628 p.
- Duckham A., Knutsen R., Engler O. Influence of Deformation Variables on the Formation of Copper-Type Shear Bands in Al-1Mg // Acta Mater. 2001. V. 49.

№ 14. P. 2739-2749.

https://doi.org/10.1016/s1359-6454(01)00166-5

- Ситдиков О.Ш., Автократова Е.В., Загитов Р.Р., Маркушев М.В. Влияние температуры равноканального углового прессования на формирование мелкозернистой структуры в сплаве Al-3% Cu // Письма о материалах. 2021. Т. 11 № 3. С. 332-337.
- 32. Avtokratova E., Sitdikov O., Mukhametdinova O., Markushev M., Murty S.V.S.N., Prasad M.J.N.V., Kashyap B.P. Microstructural Evolution in Al-Mg-Sc-Zr Alloy during Severe Plastic Deformation and Annealing // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 182–194. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.207
- 33. Zang L. Lecture 21: Types of Interfaces: Coherent, Semi-Coherent, and Incoherent. Univ. of Utah, 2018. https://my.eng.utah.edu/~lzang/images/lecture-21.pdf
- 34. *Russell A., Lee K.L.* Structure-Property Relations in Nonferrous Metals. New Jersey: Wiley, 2005. 499 p.