

*На правах рукописи*



**УКЛЕИНА ИРИНА ЮРЬЕВНА**

**ОКСОФТОРИДЫ ИТТРИЯ И РЗЭ:  
СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОПТИКА**

02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ставрополь – 2005

Работа выполнена в Ставропольском государственном университете  
и Южном научном центре РАН

**Научные руководители:** доктор химических наук, профессор  
Голота Анатолий Федорович  
кандидат химических наук, доцент  
Гончаров Владимир Ильич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Дмитриенко Александр Олегович  
доктор химических наук, профессор  
Викторов Валерий Викторович

**Ведущая организация:** Казанский государственный  
университет

Защита состоится «10» декабря 2005 года в 14<sup>00</sup> часов на  
заседании диссертационного совета КР 212.256.37 в Ставропольском госу-  
дарственном университете по адресу: 355009, г. Ставрополь, ул.Пушкина, 1,  
корп. 2, ауд. 506.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ставропольского госу-  
дарственного университета по адресу: 355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1.

Автореферат разослан «8» ноября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сокульская Н.Н.

2006-4  
22677

2218372

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Область оксофторидов переходных металлов охватывает большое число объектов, начиная от «частично ковалентных» оксидов металлов и кончая достаточно исследованными «в основном ионными» фторидами металлов. Известно, что в этой области оксофторидов можно наблюдать свойства, промежуточные между двумя пределами характера связи. Это обстоятельство сильно влияет на физические и химические свойства этих материалов. Путем соответствующего смешения ионного и ковалентного типов связи в данной структуре можно модифицировать электрические, оптические и магнитные свойства химической системы.

Разработка новых люминесцентных материалов, перспективных для использования в источниках света, устройствах отображения информации и других приборах остается одной из актуальных задач химиков, физиков и технологов в России и за рубежом.

Наибольшая часть промышленных люминофоров представляет собой активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) кристаллофосфоры, которые характеризуются (за исключением  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ) линейчатыми спектрами излучения, обусловленными электронными переходами преимущественно между уровнями 4f-оболочки. Однако число эффективных люминесцентных матриц ограничено, зачастую они гидролитически неустойчивы, синтез их связан с большими технологическими затруднениями. В связи с этим поиск и исследование новых оксофторидных люминесцентных матриц является своевременным и актуальным.

Широкое распространение в качестве материалов для тонкослойной оптики получили фториды металлов. Оптические свойства фторидов используются для превращения энергии, передачи сигналов, дисплеях, регистрации излучений в оптических отрезающих фильтрах, в сложных лазерных системах, в том числе с перестраиваемой частотой генерации и др.

В этом плане перспективными могут быть соединения, образующиеся при высокотемпературном взаимодействии оксидов и фторидов редкоземельных элементов при определенных условиях. Сложные индивидуальные соединения, образующиеся в этих системах, и продукты гетероковалентного замещения не только открывают новую страницу в оптическом материаловедении, но и чрезвычайно интересны с научной точки зрения. Их изучение может явиться существенным вкладом в физику и химию твердого тела, в химию неорганических фторидов.

В этом аспекте актуальным является изучение химии образования оксофторидов РЗЭ и разработка на базе этих исследований методов получения материалов для вакуумного напыления.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА

С.Петербург  
09 1005

**Цель работы:** исследование фазовых составляющих в системе оксид – фторид РЗЭ и иттрия, разработка оптимальных методов получения оксофторидов РЗЭ заданного состава, исследование люминесцентных и оптических материалов на их основе.

Для достижения этой цели были использованы физико-химический анализ систем, препаративные методы синтеза, люминесцентные и оптические методы, методы рентгеноструктурного, рентгенофазового и термического анализа, ИК-спектроскопия.

**Задачи исследования:**

- изучить термическое поведение фторидов и оксидов некоторых РЗЭ и иттрия;
- исследовать зависимость фазового состава от соотношений компонентов в системе  $(Y)LnF_3 - (Y)Ln_2O_3$  и на основании этого уточнить и построить фазовые диаграммы состояния в субсолидусной области;
- разработать методы получения оксофторидов иттрия и РЗЭ не требующих длительного времени и дорогостоящих конструкционных материалов, обеспечивающих синтез оксофторидов заданного состава и кристаллической структуры;
- изучить возможность стабилизации кубической структуры оксофторидов РЗЭ и иттрия при изоморфных гетеровалентных замещениях с образованием гомогенных твердых растворов;
- оценить сравнительную эффективность использования оксофторидов РЗЭ и иттрия в качестве матрицы для люминофоров;
- исследовать спектральные свойства некоторых оксофторидов РЗЭ и иттрия, поведение их при испарении в вакууме и при формировании тонкопленочных оптических покрытий на их основе.

**Научная новизна:**

- установлена зависимость фазового состава от температуры и соотношения компонентов в системе  $(Y)LnF_3 - (Y)Ln_2O_3$ , уточнены фазовые диаграммы  $LnF_3 - Ln_2O_3$  ( $Ln = Y, Nd, Eu$ ) на воздухе при 703 и 1273 К;
- впервые построены фазовые диаграммы в субсолидусной области для систем  $YF_3 - Y_2O_3$  и  $GdF_3 - Gd_2O_3$  при 1473 К, указаны области существования оксофторидных фаз;
- идентифицированы оксофторидные фазы четырех структурных типов: ромбоэдрического, тетрагонального, тригонального и ромбического. Показано, что ромбоэдрические фазы имеют стехиометрический состав и отвечают формуле  $LnOF$ ;
- исследована люминесценция  $Eu^{3+}$  в стехиометричных и нестехиометричных оксофторидах состава  $YOF$  и  $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$  и люминесценция  $Tb^{3+}$  в  $GdOF$  и  $Gd_nO_{n-1}F_{n+2}$ ;

– выявлена корреляция между спектрами диффузного отражения и положением полос возбуждения фотOLUMИнесценции оксофторидов иттрия, активированных европием, которые характерны для всех составов, но отличаются лишь интенсивностями;

– впервые методами электронографического анализа показано, что при резистивном вакуумном испарении оксофторидов РЗЭ и иттрия происходит преимущественное испарение фторида РЗЭ, в остатке обнаруживается оксид, что приводит к отклонению состава испаряемого материала и градиенту состава по толщине слоя.

#### **Практическая значимость:**

– разработаны методы получения оксофторидов иттрия и РЗЭ не требующие длительного времени и дорогостоящих конструкционных материалов, обеспечивающие синтез оксофторидов заданного состава и кристаллической структуры;

– разработаны методы расчета шихты люминесцентных составов для стехиометричных и нестехиометричных сверхструктурных оксофторидов состава  $\text{ЭOF}$  и  $\text{Э}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ ;

– установлено влияние анионного состава на люминесценцию оксофторидов иттрия и гадолиния. Показано, что соединения состава  $\text{YO}_x\text{F}_y$  и  $\text{LnO}_x\text{F}_y$  могут служить эффективными матрицами для таких активаторов, как  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ;

– получены оптические тонкие пленки оксофторидов, обладающие влагостойкостью 28 суток без изменения оптических характеристик. Такие оптические конденсаты с успехом заменяют покрытия из весьма токсичного фторида свинца (влагостойкость 14 суток,  $n=1,78$ );

– материалы могут быть использованы в паре с сульфидом цинка при изготовлении отрезающих узкополосных фильтров на длину волны 1,02 мкм;

– создана научно-экспериментальная база получения новых материалов для люминофоров и тонкослойной оптики.

#### **Положения выносимые на защиту:**

– результаты экспериментальных работ по исследованию термического поведения фторидов и оксидов некоторых РЗЭ и иттрия и влияние наличия гидратированной воды в кристаллической решетке  $\text{EuF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на процесс пирогидролиза;

– фазовые диаграммы и зависимость фазового состава от соотношений компонентов в системе  $(Y)\text{LnF}_3 - (Y)\text{Ln}_2\text{O}_3$ , обеспечивающих синтез оксофторидов заданного состава и кристаллической структуры;

– корреляция между спектрами диффузного отражения и положением полос возбуждения фотOLUMИнесценции оксофторидов иттрия, активированных европием и оксофторидов гадолиния, активированных тербием;

- влияние состава матриц и концентрации активатора на люминесценцию оксофторидов иттрия и гадолиния, перспектива использования их в качестве основы для различного класса люминофоров;
- разработка материалов для тонкослойной оптики на основе оксофторидов РЗЭ;
- результаты исследования оптических свойств некоторых оксофторидов РЗЭ и иттрия, поведение их при испарении и конденсации в вакууме.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований были доложены на Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение.» (Нижний Новгород, 2004); на X семинаре-совещании «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2004); на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004» (Екатеринбург, 2004); на 49-той научно-методической конференции «Университетская наука – региону» (Ставрополь, 2004); на первой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов-на-Дону, 2005, работа удостоена II места в конкурсе работ аспирантов); на 50-той юбилейной научно-методической конференции «Университетская наука – региону» (Ставрополь, 2005); на XI семинаре-совещании «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2005).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 работах, в том числе 1 статье и 5 тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, иллюстрируется 58 рисунками и 17 таблицами, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 117 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность поставленной проблемы, сформулирована цель и конкретные задачи исследования, приведена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сведения по апробации, объему и структуре работы.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных, посвященных оксофторидам РЗЭ и иттрия. Проведен сравнительный анализ недостатков и преимуществ известных методов синтеза затрагиваемых объектов. В литературе практически не отражена информация по спектральным свойствам оксофторидов РЗЭ и иттрия, и, в особенности, в тонкослойном конденсированном состоянии. Кроме того, отсутствуют данные по спектрам диффузного отражения различных оксофторидов РЗЭ и иттрия, а в качестве матриц для люминофоров они не рассматривались вообще. Не

установлена зависимость люминесцентных свойств от состава нестехиометричных оксофторидных матриц иттрия и гадолиния.

Не выявлены области существования нестехиометричных фаз в суб-солидусной области, хотя и имеются указания, что тетрагональные фазы имеют широкие области существования.

Описанные в литературе методы получения оксофторидных фаз носят чисто экспериментальный характер, требуют длительного времени и дорогостоящих материалов.

Обзор публикаций о методах получения и свойствах оксофторидов РЗЭ и иттрия позволяет сделать вывод, что поиск и исследование новых оксофторидных люминесцентных матриц является своевременным и актуальным. Также представляет интерес изучение химии образования оксофторидов металлов, рассмотрение кристаллической структуры выделенных фаз и разработка на базе этих исследований методов получения материалов для тонкослойной оптики. В связи с этим проведено обоснование выбранного направления работы и определены цели и задачи исследования.

**Во второй главе** изложена краткая характеристика исходных веществ и описаны методы исследования изучаемых объектов.

Рентгенофазовый анализ индивидуальных соединений и многокомпонентных систем проводили на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с  $\text{CuK}_\alpha$  – излучением при  $\text{Fe}$  – фильтре. Прецизионный рентгенофазовый анализ проводили с использованием камеры-монокроматора Гинье-де-Вольфа и FR-552.

Кривые дифференциально-термического анализа снимали на дериватографе Q-1500D в воздушной атмосфере.

Электронно-микроскопическое исследование тонких пленок проводили на установке УЭМБ-100А с помощью реплик по методике, разработанной применительно к тонкопленочным объектам.

Анализ морфологических особенностей порошкообразных фторидов проводили с помощью растрового микроскопа «Stereoskan» S 4-10.

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре AQV-50 фирмы «Shimadzu» с приставкой для измерения относительных коэффициентов диффузного отражения.

ИК-спектры индивидуальных соединений и многокомпонентных систем снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Infracum FT – 801».

Измерение суммарных потерь на поглощение проводили при помощи лазерного калориметра проюстированного на поглощение.

Измерение показателя преломления тонкопленочных образцов на основе фторидов и оксофторидов металлов в диапазоне различных длин волн также проводили на лазерном эллипсометре ЭЛ-4М с перестраиваемой длиной волны.

Спектры возбуждения люминесценции измерялись на установке с вакуумным монохроматором ВМР-2.

Спектры излучения при УФ-возбуждении ( $\lambda = 254; 365$  нм) измеряли на спектрофотометре Hitachi-850 с автоматической записью. Источником возбуждения в приборе служит дуговая ксеноновая лампа типа UXL-157 фирмы «Ushio».

Координаты цветности синтезированных образцов измеряли с помощью фотоколоритметра CL-100 фирмы «Minolta» (Япония).

Измерение яркости ( $\text{кд/м}^2$ ) проводили с помощью измерителя параметров UT-9005. Возбуждение осуществляли с помощью ртутной лампы ДРШ-3 со сменными фильтрами на 254 и 365 нм. Для определения яркости свечения использовали откорректированный по кривой видности глаза селеновый фотоэлемент ФЭС-10.

Третья глава посвящена исследованию особенностей синтеза оксофторидов РЗЭ и иттрия, их фазового состава и свойств.

При разработке методов синтеза порошкообразных оксофторидов РЗЭ особое внимание уделялось системам, содержащим иттрий, гадолиний, неодим и европий, как наиболее перспективным в качестве матричных и активаторных материалов в люминесцентной технике.

За основу синтеза принят процесс твердофазного взаимодействия фторидов ( $\text{LnF}_3$ ) и оксидов ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) редкоземельных элементов, являющихся на наш взгляд, наиболее удобным для экспериментальной проработки. В результате реакции, обуславливаемой температурой и соотношением исходных компонентов, возможно, избежать образования неконтролируемых продуктов и вместе с тем смоделировать условия получения контролируемой нестехиометрии в оксофторидах РЗЭ.

Для исследования особенностей взаимодействия между трифторидами иттрия, неодима европия и их оксидами в обычных условиях на воздухе в низкотемпературном интервале в каждой из систем  $\text{YF}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GdF}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdF}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuF}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$  были приготовлены смеси с частотой состава 10 мольных процентов. Образцы отжигали в изотермических условиях при 573; 773; 973 К в течение различного времени, а затем анализировали с помощью РФА. Приводятся также результаты исследования спектров отражения исходных фторидов иттрия, неодима, европия и полученных оксофторидов в области 200–1200 нм.

Система  $\text{YF}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  С помощью рентгенофазового анализа в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{YF}_3$  было зафиксировано наличие четырех нестехиометричных (отличных от  $\text{YOF}$ ) оксофторидов иттрия:  $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_6$ ,  $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ ,  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ ,  $\text{Y}_{17}\text{O}_{14}\text{F}_{23}$ , синтезированных при температуре 1473 К. На основании данных рентгенофазового анализа была построена фазовая диаграмма (рис.1), на которой указаны области существования отдельных фаз оксофторидов иттрия, отличных от стехиометрии.



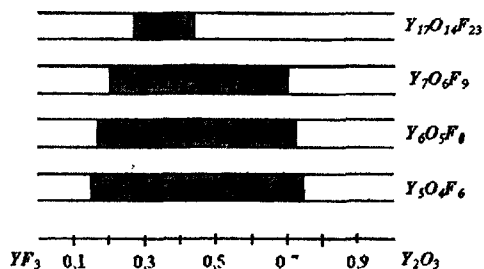


Рис. 1. Фазовая диаграмма в системе  $YF_3 - Y_2O_3$  на воздухе при 1473 К  
\*Заштрихована область существования соответствующих фаз оксофторидов.

Из диаграммы видно, что области существования надструктурных оксофторидных фаз перекрывают друг друга, что говорит о том, что они по всей вероятности могут находиться в равновесии. Однако из диаграммы следует, что область существования фазы состава  $Y_{17}O_{14}F_{23}$  сдвинута, в отличие от остальных в сторону фторида. Это может быть связано с наименьшим соотношением  $O:F$ , что соответствует интенсивному узкому максимуму поглощения при 355 нм в спектре диффузного отражения представленному на рисунке 2. Спектры остальных оксофторидных фаз представляют собой кривые, имеющие пологий характер с незначительными максимумами и перегибами, отличающимися лишь интенсивностью. Спектры в области 250-320 нм не приводятся, так как в этом интервале длин волн кривые имеют идентичный вид, соответствующий полному отражению образцов.

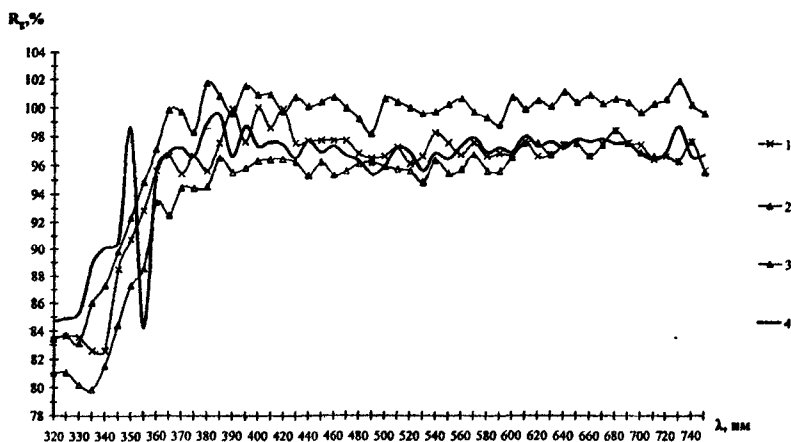


Рис. 2. Спектры диффузного отражения нестехиометрических оксофторидов итрия: 1-  $Y_5O_4F_6$ , 2-  $Y_6O_5F_8$ , 3-  $Y_7O_6F_9$ , 4-  $Y_{17}O_{14}F_{23}$ .

На полученных образцах оксофторидов иттрия также снимали ИК-спектры, на которых явно просматривается сдвиг основного волнового числа, соответствующего оксофторидным фазам, в более коротковолновую область в зависимости от соотношения кислород-фтор. Как иллюстрирует рисунок 3, в спектрах оксофторидов иттрия наблюдается полоса поглощения с одним, двумя и тремя максимумами поглощения в области  $500-550\text{ см}^{-1}$ .

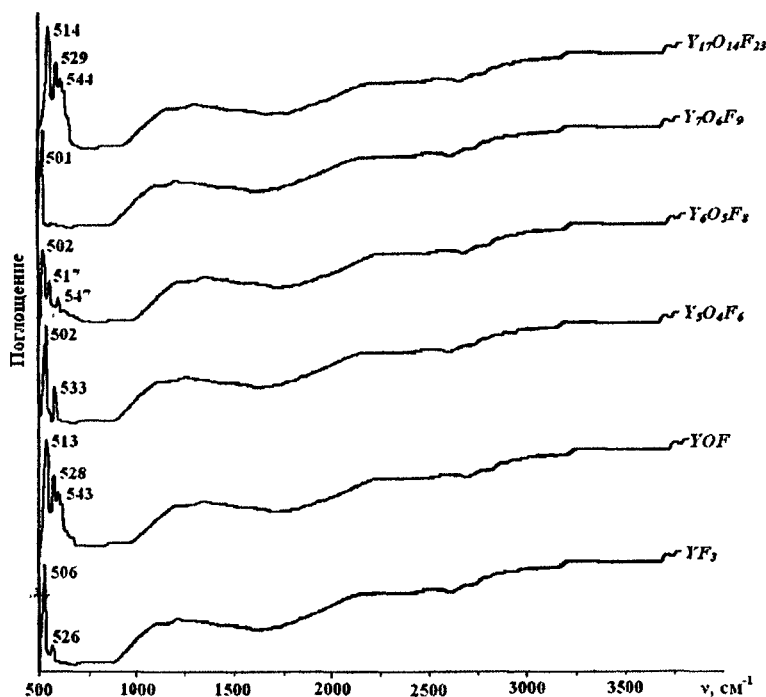


Рис.3. ИК-спектры поглощения оксофторидов иттрия.

Для  $YF_3$  наблюдаются максимумы в области 506 и  $526\text{ см}^{-1}$ , что соответствует связям  $Y-F$  и  $F-F$ , соответственно. В ИК-спектре  $YOF$  появляется максимум области  $543\text{ см}^{-1}$ , что принадлежит, вероятно, связи  $Y-O$ . Эти же максимумы характерны для  $Y_6O_5F_8$  и  $Y_{17}O_{14}F_{23}$  с небольшими флуктуациями. В ИК-спектре  $Y_5O_4F_6$  проявляются два максимума с 502 и  $533\text{ см}^{-1}$ . Для  $Y_7O_6F_9$  явно выражен один максимум в области  $501\text{ см}^{-1}$ , остальные проявляются слабо или накладываются на основной максимум.

Система  $GdF_3 - Gd_2O_3$ . Синтез оксофторида гадолиния проводился при температуре 1473 К в алундовых тиглях. Продукт, отобранный после завершения процесса, согласно РФА не содержал исходных компонентов, а представлял собой оксофторидную фазу. Фазовые составляющие в системе при температуре 1473 К на воздухе представлены на рисунке 4. При соотношении  $GdF_3 : Gd_2O_3 = 1:1$  всегда образуется оксофторид стехиометрического состава  $GdOF$ , а при других соотношениях –  $Gd_4O_3F_6$ ,  $Gd_5O_4F_7$ ,  $Gd_6O_5F_8$ ,  $Gd_7O_6F_9$ ,  $Gd_{17}O_{14}F_{23}$ .

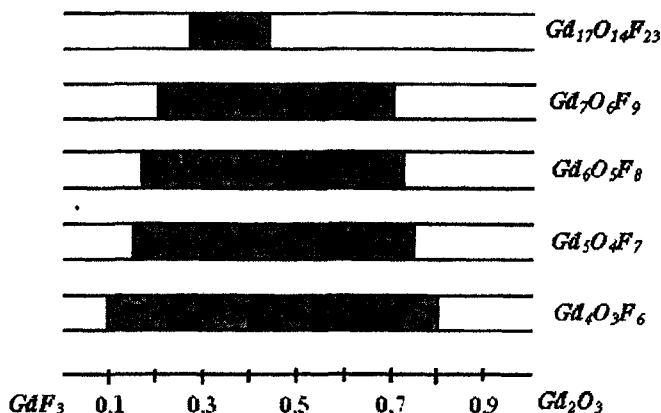


Рис.4. Фазовая диаграмма в системе  $GdF_3 - Gd_2O_3$  при 1473 К

\*Заштрихована область существования соответствующих фаз оксофторидов.

Из диаграммы следует, что области существования нестехиометрических (отличных от  $GdOF$ ) оксофторидных фаз накладываются друг друга. Это может быть свидетельством возможности одновременного сосуществования нескольких фаз в твердом растворе оксофторида. При этом, как и в случае системы  $Y_2O_3 - YF_3$  область существования фазы состава  $Gd_{17}O_{14}F_{23}$  смещена в сторону фторида.

Сопоставление инфракрасных спектров соответствующих оксофторидов гадолиния, представленных на рисунке 5, показало наличие двух полос поглощения с двумя максимумами разной интенсивности (первый в области  $505-510 \text{ см}^{-1}$ , второй – около  $535 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об оксофторидной структуре этих соединений. Оксофторид состава  $Gd_6O_5F_8$  имеет ИК-спектр с одной полосой поглощения около  $521 \text{ см}^{-1}$ , но в ИК-спектре  $Gd_5O_4F_7$  уже проявляются характерные три максимума поглощения в области  $510, 542$  и  $556 \text{ см}^{-1}$ .

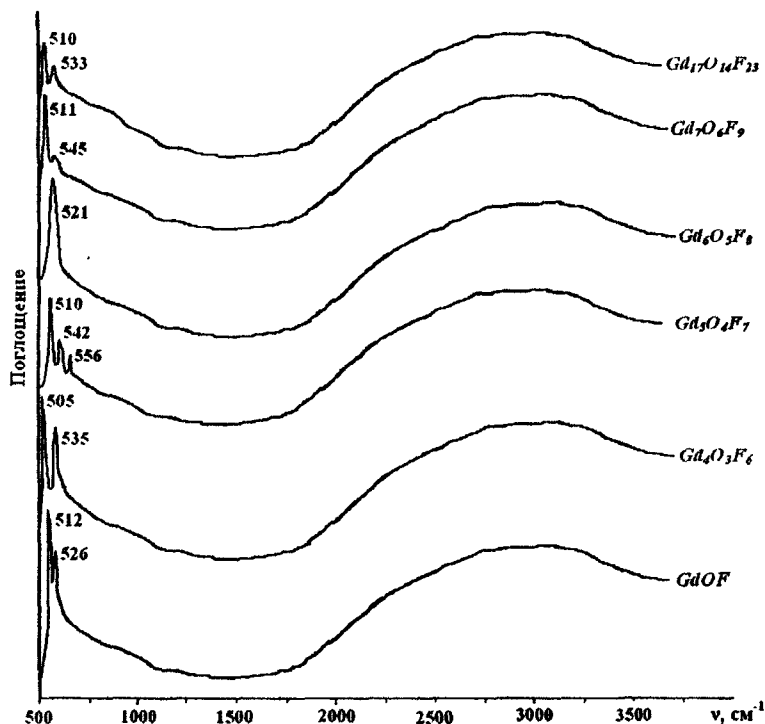


Рис. 5. ИК- спектры поглощения оксофторидов гадолиния.

Были изучены также системы  $NdF_3 - Nd_2O_3$  и  $EuF_3 - Eu_2O_3$ . Спектры диффузного отражения для систем с неодимом и европием, начиная с области 320 нм, носят идентичный характер и поэтому не приводятся. Для всех приведенных выше соотношений оксид – фторид (иттрия, неодима и европия) одинаково характерно образование оксофторидов стехиометрического состава только в ромбоэдрической модификации, а кубическая структура типа флюорита в этих условиях не отмечалась даже при быстром охлаждении шихты.

Четвертая глава посвящена изучению спектрально-люминесцентных характеристик оксофторидов иттрия и гадолиния, активированных европием и тербием, поскольку мы не исключаем, что соединения состава  $YO_xF_y$  и  $LnO_xF_y$  могут относиться к классу самоактивированных люминофоров, а также могут служить эффективными матрицами для таких активаторов, как  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

Согласно выбранному направлению, в качестве матриц для исследования люминесцентных свойств использовали  $YOF$ ,  $Y_3O_4F_7$ ,  $Y_6O_5F_8$ ,  $Y_7O_6F_9$  и  $Y_{17}O_{14}F_{23}$  для иттрия и  $GdOF$ ,  $Gd_4O_3F_6$ ,  $Gd_5O_4F_7$ ,  $Gd_6O_5F_8$ ,  $Gd_7O_6F_9$ ,  $Gd_{17}O_{14}F_{23}$  для гадолиния. В качестве образцов сравнения синтезировали трифториды иттрия и гадолиния гидрохимическим методом с последующей активацией.

На рис. 6 представлен спектр возбуждения  $Eu^{3+}$  в оксофториде иттрия состава  $Y_{17}O_{14}F_{23} : 5 \text{ ат.} \% Eu$ . Как видно из рисунка, в области длин волн меньших 300 нм расположена широкая полоса, обусловленная электронными переходами внутри оксоанионных групп, а возбуждение  $Eu^{3+}$  происходит одним из сенсibilизационных процессов. При  $\lambda$  больше 300 нм в спектре имеется несколько узких линий возбуждения. Эти линии соответствуют переходам внутри 4f-оболочки иона-активатора, характерные для  $Eu^{3+}$  и присутствуют во всех оксофторидных матрицах.

В оксофторидах наиболее интенсивными являются линии 306 и 466 нм. Положение полос возбуждения иона европия в первом приближении не зависит от состава матрицы и концентрации активатора, а различается только перераспределением интенсивностей.

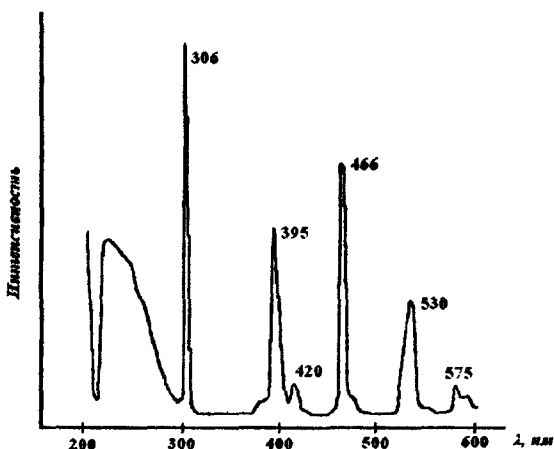


Рис.6. Спектр возбуждения  $Y_{17}O_{14}F_{23} : 5 \text{ ат.} \% Eu$ .

Подтверждением положения полос возбуждения являются спектры диффузного отражения (СДО), снятые для всех образцов оксофторидов, активированных европием (5 ат. %  $Eu^{3+}$ ). Спектры диффузного отражения всех рассматриваемых объектов обнаруживают четкие максимумы с центрами тяжести в области 306; 395; 470 и 540 нм. Они характерны для всех

составов, но отличаются лишь интенсивностями и хорошо согласуются со спектрами возбуждения этих же образцов, т.е. в них наблюдаются максимумы с близкими значениями длин волн. Что же касается спектров диффузного отражения образцов  $Y_{17}O_{14}F_{23}:Eu$  с различной концентрацией европия (рис.7), то из их анализа следует, что при концентрации европия 10 ат.% наблюдается наибольшее поглощение в области 306; 395; 470 и 540 нм (рис.7, кривая 2) при максимальной интенсивности спектров излучения и яркости (табл. 2). Отсюда можно сделать вывод, что концентрация европия в этой системе (10 ат.%) является оптимальной.

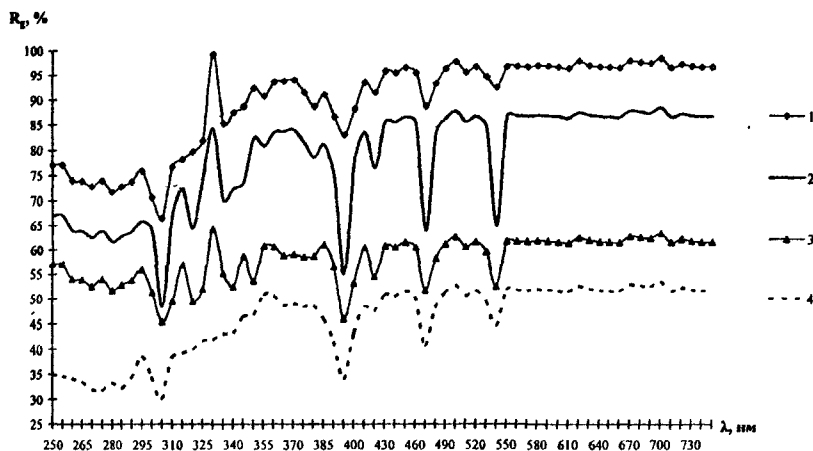


Рис.7. Спектры диффузного отражения: 1)  $Y_{17}O_{14}F_{23}:5 \text{ ат.}\%Eu$ ; 2)  $Y_{17}O_{14}F_{23}:10 \text{ ат.}\%Eu$ ; 3)  $Y_{17}O_{14}F_{23}:15 \text{ ат.}\%Eu$ ; 4)  $Y_{17}O_{14}F_{23}:20 \text{ ат.}\%Eu$ .

Излучение, соответствующее «нулевому» переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  наблюдается только при возбуждении  $\lambda=254 \text{ нм}$ . Магнитно-дипольный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  расщепляется на три компоненты во всех оксофторидах ( $\lambda= 590\text{--}655 \text{ нм}$ ), причем, в  $YF_3$  и  $YOF$  она имеет незначительные величины. В рассматриваемых составах видимое свечение – красное, т.е. наиболее интенсивным является электрический дипольный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , число линий в котором равняется трем. При возбуждении  $\lambda= 365 \text{ нм}$  этого перехода не наблюдается, в спектре проявляется ярко выраженный пик при  $\lambda= 730 \text{ нм}$ , который, вероятно принадлежит переходу  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ . Эти же переходы наблюдаются и при возбуждении  $\lambda= 254 \text{ нм}$ , но они менее выражены и расщепляются на три компоненты. Сравнивая характеристики флуоресценции  $Eu^{3+}$  в образцах фторидов и оксофторидов иттрия с раз-

личной структурой (кубическая, тетрагональная, орторомбическая), можно сделать вывод, что наиболее заметное отличие связано с изменением относительной интенсивности линий в мультиплете  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Так в  $Y_{17}O_{14}F_{23}$  (орторомбическая) относительная интенсивность линии  $\lambda = 620$  нм значительно больше, чем в других нестехиометрических оксофторидах, а в  $YOF$  (тетрагональная) – отсутствует вообще. Об этом свидетельствуют также данные по яркости, приведенные в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1**

**Яркость и координаты цветности образцов на основе оксофторидов иттрия при возбуждении  $\lambda_{max} = 254$  нм**

№	Состав образца	Яркость, кд/м <sup>2</sup>	Координаты цветности	
			x	y
1	$YOF: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	547	0,459	0,272
2	$YF_3: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	277	0,387	0,251
3	$Y_5O_4F_7: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	487	0,458	0,272
4	$Y_6O_5F_8: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	687	0,458	0,268
5	$Y_7O_6F_9: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	717	0,458	0,268
6	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	557	0,455	0,271
7	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 10 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	577	0,478	0,279
8	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 15 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	517	0,498	0,281
9	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 20 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	505	0,480	0,279

**Таблица 2**

**Яркость и координаты цветности образцов на основе оксофторидов иттрия при возбуждении  $\lambda_{max} = 365$  нм**

№	Состав образца	Яркость, кд/м <sup>2</sup>	Координаты цветности	
			x	y
1	$YOF: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	782	0,433	0,240
2	$YF_3: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	730	0,413	0,278
3	$Y_5O_4F_7: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	880	0,492	0,251
4	$Y_6O_5F_8: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	720	0,493	0,251
5	$Y_7O_6F_9: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	660	0,487	0,246
6	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 5 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	750	0,487	0,249
7	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 10 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	890	0,473	0,237
8	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 15 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	845	0,411	0,251
9	$Y_{17}O_{14}F_{23}: 20 \text{ ат. \% Eu}^{3+}$	817	0,414	0,271

Спектры возбуждения, измеренные для зеленого излучения тербия, в образцах оксофторидов гадолиния, представлены на рис.8. Анализируя полученные данные, можно заключить, что в рассматриваемых спектрах в длинноволновой области с  $\lambda$  больше 320 нм находятся линии активаторного возбуждения, обусловленные переходами внутри 4f-оболочки. Наблюдаемые полосы имеют максимумы, соответствующие длинам волн 366, 510 и 540 нм. Кроме того, та часть спектра возбуждения, которая находится в коротковолновом диапазоне с  $\lambda$  меньше 300 нм, зависит от вида матрицы. В  $GdF_3$ ,  $GdOF$ ,  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:Tb$ , активированных тербием (5 ат.%), наблюдается расщепление полосы возбуждения на две с  $\lambda$  245 и 255 нм, причем вторая полоса более интенсивна (рис.8), но происходит перераспределение интенсивностей. Эти линии вносят свой вклад в возбуждение зеленой люминесценции, обусловленной переносом заряда от ионов  $Tb^{3+}$  к группам O-F. В остальных матрицах ( $Gd_{17}O_{14}F_{23}:Tb(10 \text{ ат.}\%)$ ,  $Gd_7O_6F_9$ ,  $Gd_6O_5F_8$ ,  $Gd_5O_4F_7$ ,  $Gd_4O_3F_6$ ) сохраняются только две полосы возбуждения 245 и 366 нм, интенсивность которых зависит от концентрации активатора.

Эту зависимость наглядно иллюстрируют спектры диффузного отражения. В СДО  $Gd_{17}O_{14}F_{23} : 20\% Tb$  практически отсутствуют полосы поглощения в области от 250 до 360 нм, что подтверждается низкими значениями яркости по сравнению с  $Gd_{17}O_{14}F_{23} : 5\% Tb$ ,  $Gd_{17}O_{14}F_{23} : 10\% Tb$ ,  $Gd_{17}O_{14}F_{23} : 15\% Tb$  и говорит о концентрационном тушении (рис.9; табл.3, 4).

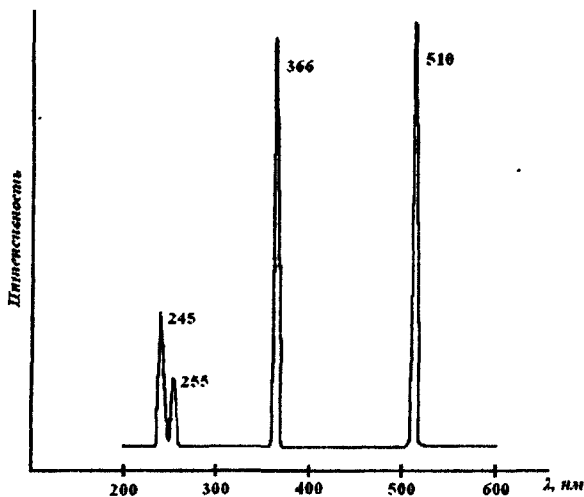
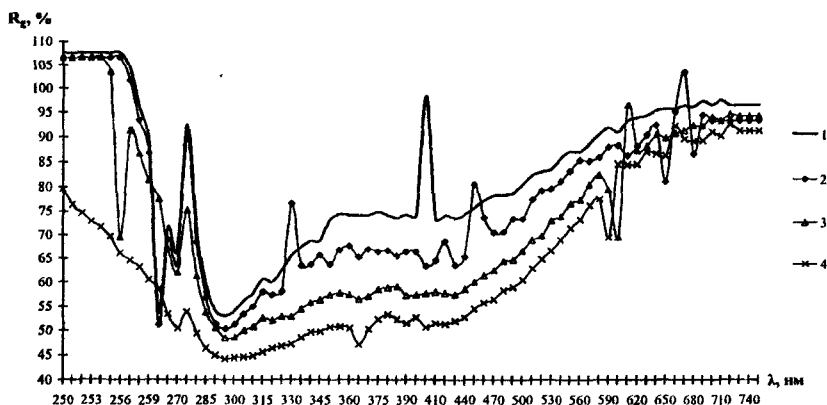


Рис.8. Спектр возбуждения  $Gd_{17}O_{14}F_{23} : 5\% Tb$ .





**Рис.9.** Спектры диффузного отражения: 1)  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:5 \text{ at.}\% \text{ Tb}$ ; 2)  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:10 \text{ at.}\% \text{ Tb}$ ; 3)  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:15 \text{ at.}\% \text{ Tb}$ ; 4)  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:20 \text{ at.}\% \text{ Tb}$ .

В соответствии с литературными данными об излучении  $Tb^{3+}$  в различных матрицах можно констатировать, что наблюдаемые группы линий обусловлены переходами с возбужденного уровня  $^5D_4$  на уровни мультиплета  $^7F_i$ ,  $i=3-6$ . Наиболее интенсивным в рассматриваемых соединениях являются переходы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  и  $^5D^4 \rightarrow ^7F_5$ , что соответствует свечению иона тербия в соединениях лантаноидов с  $\lambda = 510$  и  $545$  нм, соответственно. Спектры люминесценции  $Gd_4O_3F_6$ ,  $Gd_5O_4F_7$ ,  $Gd_6O_5F_8$ ,  $Gd_7O_6F_9$ , активированных тербием (5 ат.%), практически аналогичны спектру  $GdOF \cdot Tb$  (5 ат.%). Наибольшими максимумами излучения обладает состав  $Gd_{17}O_{14}F_{23}:Tb$  (10 ат.%), что является оптимальным. Спектр излучения тербия в области 480-700 нм для оксофторидов носит сложный характер, что можно отнести за счет расщепления термов  $^7F_i$ ,  $i=3-5$ . Кроме того, в спектре люминесценции при  $\lambda_{\text{возб.}}=254$  нм наблюдается сильная полоса в области 765 нм, которая характерна для всех исследуемых матриц. Вероятно, этот пик обусловлен переходом  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ . Однако происхождение этого максимума не до конца ясно.

При возбуждении  $\lambda=365$  нм в спектрах излучения для всех матриц проявляются два максимума излучения в области 365 и 730 нм, происхождение которых не совсем понятно. Предположительно, что максимум при 365 нм относится к собственному излучению матрицы, а максимум 730 нм можно отнести к переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ . В связи с этим координаты цветности (табл. 4) не соответствуют зеленой области в цветовом треугольнике.

Полученные данные свидетельствуют о том, что люминесценция  $Tb^{3+}$  в меньшей степени, чем  $Eu^{3+}$  чувствительна к изменениям параметров кристаллической решетки и составу матриц, поскольку смешивание волновых функций  $4f$  и  $5d$  уровней мало, т.к. они расположены в области высоких энергий.

Таблица 3

Состав и светотехнические характеристики образцов  
на основе оксофторида гадолиния при возбуждении  $\lambda_{\max} = 254$  нм

№	Состав образца	Яркость, кд/м <sup>2</sup>	Координаты цветности	
			х	у
1	$GdF_3: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	637	0,260	0,378
2	$GdOF: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1067	0,293	0,532
3	$Gd_4O_3F_6: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1267	0,298	0,507
4	$Gd_5O_4F_7: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1267	0,295	0,497
5	$Gd_6O_3F_8: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1767	0,297	0,512
6	$Gd_7O_6F_9: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1067	0,295	0,501
7	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1467	0,299	0,496
8	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 10 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1667	0,303	0,532
9	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 15 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1397	0,315	0,526
10	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 20 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	767	0,330	0,464

Таблица 4

Состав и светотехнические характеристики образцов  
на основе оксофторида гадолиния при возбуждении  $\lambda_{\max} = 365$  нм

№	Состав образца	Яркость, кд/м <sup>2</sup>	Координаты цветности	
			х	у
1	$GdF_3: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	576	0,202	0,288
2	$GdOF: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	446	0,182	0,270
3	$Gd_4O_3F_6: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	830	0,209	0,315
4	$Gd_5O_4F_7: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	730	0,203	0,306
5	$Gd_6O_3F_8: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	667	0,201	0,307
6	$Gd_7O_6F_9: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	520	0,192	0,298
7	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 5 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	570	0,197	0,296
8	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 10 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	1170	0,227	0,356
9	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 15 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	530	0,246	0,388
10	$Gd_{17}O_{14}F_{23}: 20 \text{ ат.}\% Tb^{3+}$	514	0,235	0,341

При замене основы в пределах одного структурного типа отмечается весьма незначительное смещение линии спектра излучения. При переходе от одного типа матрицы к другому ( $GdF_3 \rightarrow Gd_xO_yF_z$ ) происходят более заметные изменения вида спектра, проявляющиеся в значительном перераспределении интенсивностей линий, связанных с расщеплением термина  $F_2$ . Чувствительность положения линии в спектрах излучения иона тер-

бия к составу и структуре исследуемых соединений оказывается много меньшей, чем для иона европия, и наблюдаемые изменения соизмеримы с точностью экспериментального определения.

Показана вероятность применения рассматриваемых оксофторидных матриц, активированных эрбием, иттербием и др. РЗЭ, в качестве эффективных антистоксовых люминофоров для преобразования ИК-излучения в области 1,0-1,2 мкм в видимое свечение.

**В пятой главе** представлены результаты исследования оптических свойств оксофторидов РЗЭ и иттрия. Тонкие пленки на основе фторидов и их композиций получали методом резистивного или электронно-лучевого испарения из вольфрамовых испарителей в вакуумных установках типа ВУ-1А и ВУ-2М при остаточном давлении в рабочем объеме  $5 \cdot 10^{-5}$  торр ( $0,665 \cdot 10^{-2}$  Па). Геометрия условий напыления оптических покрытий соответствовала технологии промышленного нанесения оптических покрытий (асимметрическое расположение источника испарения, вращение карусели с подложками, наименьшее расстояние от источника до подложки — 300 мм). Температура конденсации варьировалась в пределах от 300 до 670К, скорость конденсации составляла 10–300 Å/с, толщина пленок — 0,3–1,0 мкм. Конденсацию покрытий осуществляли на ориентирующие (KCl, KBr, Si, Mo) и неориентирующие (стекло К-8, оптический кварц, коллодий, углеродные пленки) подложки. Перед нанесением покрытия подложки подвергали ионной очистке. Контроль толщины пленок в процессе вакуумной конденсации производили кварцевым измерителем толщины КИТ-1.

Измерение показателей преломления массивных образцов проводили иммерсионным методом под оптическим микроскопом. Оксофториды представляли собой поликристаллические порошки оптически анизотропные или псевдоизотропные. Из приведенных данных следует, что показатели преломления массивных образцов отличаются между собой незначительно, хотя и наблюдается некоторый рост показателя преломления оксофторидов самария и неодима.

При резистивном испарении стабильных оксофторидных оптических покрытий получить не удалось, так как при медленном испарении происходит разгонка  $LnOF$  на  $Ln_2O_3$  и  $LnF_3$ , причем пленка обогащается фторидом лантанида, а в остатке обнаруживается оксид. Для получения пленок стехиометрического состава использовали электронно-лучевое испарение при напряжении 20кВ. При этом происходило мгновенное испарение материала (*Flesh-метод*) и на подложках из кварца конденсировались оптические пленки стабильного состава чистой фазы  $LnOF$  (табл.5).

Таблица 5

Фазовый состав пленок *YOF*

№ обр.	Условия испарения и конденсации	Скорость напыления, Å/с	Фазовый состав пленки
1	Резистивное, «холодная» подложка	30	$YF_3$
2	Резистивное, «горячая» подложка, 473K	30	$YF_3$
3	Резистивное, «горячая» подложка, 473K	100	$YF_3, YOF$ (следы)
4	Резистивное, «горячая» подложка, 573K	100	$YF_3$ (основная), $YOF$
5	Электронно-лучевое, «холодная» подложка	200	$YF_3, YOF$
6	Электронно-лучевое, «горячая» подложка, 573K	200	$YOF$

Конденсацию оксофторидных фаз проводили на нагретые до 573K подложки, т.к. при этих температурах происходит синтез в системе  $Ln_2O_3 - LnF_3$ .

Тонкопленочные оптические конденсаты имели следующие показатели преломления на длине волны 0,6 мкм:

<i>YOF</i>	<i>LaOF</i>	<i>PrOF</i>	<i>NdOF</i>	<i>SmOF</i>	<i>EuOF</i>	<i>GdOF</i>	<i>DyOF</i>	<i>ErOF</i>	<i>YbOF</i>
1,71	1,71	1,73	1,72	1,75	1,67	1,64	1,68	1,72	1,68

Вместе с тем показатель преломления плавно уменьшается с увеличением длины волны и выходит на насыщение в области 1 мкм с показателем преломления от 1,64 до 1,75.

Полученные оптические тонкие пленки оксофторидов обладают влагостойкостью 28 суток без изменения оптических характеристик. Такие оптические конденсаты с успехом заменяют покрытия из весьма токсичного фторида свинца (влагостойкость 14 суток,  $n=1,78$ ).

Результаты исследования морфологии и структуры пленок, показали, что в оптимальных условиях конденсации формируются геометрически однородные пленки с аморфной или мелкокристаллической структурой. Размер зерна составляет 100–200 Å.

Одной из важнейших характеристик материалов для тонкослойных оптических покрытий является адсорбционная способность пленок. Для определения адсорбционной способности напыляли пленки оксофторидов иттрия, европия, гадолиния и для сравнения – фторида иттрия  $YF_3$  и фторида европия  $EuF_3$ , с таким расчетом, чтобы показания датчика массы пленки КИТ-1 были строго одинаковы. Затем, пленки выдерживали на воздухе в течение 5–6 часов, после чего вновь измеряли массу пленок. При повторном откачивании вакуумного пространства проводили десорбцию газов и паров воды и измерение массы пленок. Данные экспериментов представлены в таблице 6.

Таблица 6

**Адсорбционная способность тонких пленок  
различных фтористых соединений**

№ п/п	Соединение	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$\Delta f_1$	$\Delta f_2$	$\Delta f_3$	$\tau$ мин	общ. %	необ. %
1	<i>YOF</i>	2100	2730	2150	630	580	50	6	23	2
2	<i>EuOF</i>	2100	2480	2130	380	350	50	5	15,3	1,4
3	<i>GdOF</i>	2100	2550	2100	450	450	—	5	17,5	—
4	<i>YF<sub>3</sub></i>	2100	2640	2150	540	490	50	20,5	20,6	2,3
5	<i>EuF<sub>3</sub></i>	2100	2610	2160	510	450	60	19,5	19,5	2,8

Как видно из данных таблицы, исследуемые оксофториды, выгодно отличаются по сорбции от чистых фторидов, если учесть, что необратимая сорбция заметно сказывается на изменении показателя преломления и на эксплуатационные характеристики оптических покрытий в худшую сторону.

### ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение фторидов и оксидов некоторых РЗЭ и иттрия при нагревании. Установлены температуры начала пирогидролиза фторидов РЗЭ на воздухе и определены фазовые составляющие.

2. Установлена зависимость фазового состава от температуры и соотношения компонентов в системе  $(Y)LnF_3 - (Y)Ln_2O_3$ , уточнены фазовые диаграммы  $LnF_3 - Ln_2O_3$  ( $Ln = Y; Nd; Eu$ ) на воздухе при 703 и 1273K. Впервые построены фазовые диаграммы в субсолидусной области для систем  $YF_3 - Y_2O_3$  и  $GdF_3 - Gd_2O_3$  при 1473K, указаны области существования оксофторидных фаз.

3. Установлено, что тетрагональные фазы обладают областью гомогенности в случае неодима и европия. В системе  $YF_3 - Y_2O_3$  тетрагональные фазы в изученных условиях не реализуются при всех возможных соотношениях компонентов (в рамках фазовой диаграммы).

4. Разработаны методы получения оксофторидов иттрия и РЗЭ не требующие длительного времени и дорогостоящих конструкционных материалов.

5. Исследована люминесценция  $Eu^{3+}$  в оксофторидах состава  $YOF$  и  $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$  и люминесценция  $Tb^{3+}$  в  $GdOF$  и  $Gd_nO_{n-1}F_{n+2}$ .

6. Для оксофторидных матриц иттрия, активированных европием выявлена корреляция между спектрами диффузного отражения и положением полос возбуждения фотолюминесценции, которые характерны для всех составов, но отличаются лишь интенсивностями.

7. При сравнении характеристик фотолюминесценции  $Eu^{3+}$  в образцах фторида и оксофторидов иттрия с различной структурой показано, что наиболее заметное отличие связано с изменением относительной интенсивности линии в мультиплете  ${}^3D_0 - {}^7F_2$ .

8. Изучены спектры излучения оксофторидов гадолиния, активированных тербием при возбуждении  $\lambda = 254$  и  $365$  нм. Показано, что группы линий обусловлены переходами с возбужденного уровня  $^5D_4$  на уровни мультиплета  $^7F_j$  ( $j = 0-6$ ), а наиболее интенсивными являются переходы  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  и  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , что соответствует свечению иона тербия в рассматриваемых соединениях с  $\lambda = 510$  и  $545$  нм.

9. Исследованы концентрационные зависимости относительной интенсивности основных полос излучения  $Eu^{3+}$  в оксофторидах иттрия и  $Tb^{3+}$  в оксофторидах гадолиния. Установлено, что с увеличением концентрации активатора наблюдается рост интенсивности свечения, и оптимальной концентрацией для  $Eu^{3+}$  в  $Y_{17}O_{14}F_{23}$  и  $Tb^{3+}$  в  $Gd_{17}O_{14}F_{23}$  является 10 ат.%. Дальнейший рост содержания активатора приводит к концентрационному тушению.

10. Разработаны методы получения оксофторидов  $(Y)LnOF$  для тонкослойной оптики и впервые методами электронографического анализа изучены закономерности испарения и конденсации материалов на их основе.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Уклеина И.Ю., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Синтез фаз в системе  $(Y)LnF_3-(Y)Ln_2O_3$ .// Сборник научных трудов ЗАО НПФ «Люминофор». «Исследования, синтез и технология люминофоров». – Ставрополь. – Вып.45. – 2003. – С.155–160.

2. Голота А.Ф., Уклеина И.Ю., Гончаров В.И. Особо чистый тетрафторид церия.// Тезисы докладов XII всероссийской конференции «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». – Нижний Новгород. – 2004. – С. 122–123.

3. Уклеина И.Ю., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Влияние связанного кислорода на спектральные характеристики фторидных матриц РЗЭ.// Тезисы докладов X семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар. – 2004. – С.24–25.

4. Голота А.Ф., Уклеина И.Ю., Гончаров В.И. Оксофториды РЗЭ – материалы для тонкослойной оптики.// Тезисы докладов всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004». – Екатеринбург. – 2004. – С.84.

5. Уклеина И.Ю. Фазовый состав и спектральные характеристики в системе оксид – фторид РЗЭ.// Материалы первой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. – Ростов-на-Дону. – 2005. – С.185–187.

6. Уклеина И.Ю., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Спектрально-люминесцентные характеристики оксофторидов иттрия, активированных европием.// Тезисы докладов XI семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар. – 2005. – С.28–30.

---

Изд. лиц.серия ИД № 05975 от 03 10.2001	Подписано в печать 01.11.2005
Формат 60×84 1/16	Усл.печ.л. 1,28
Бумага офсетная	Уч.-изд.л. 1,13
	Тираж 100 экз.
	Заказ 446

---

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе  
Ставропольского государственного университета.  
355009, Ставрополь, ул.Пушкина, 1.

21532

РНБ Русский фонд

2006-4

22677