

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 564.161:542.91:546.882

ВЛИЯНИЕ EuF_3 НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$

© 2022 г. Л. Н. Игнатьева^а, *, Ю. В. Марченко^а, В. А. Машенко^а, А. Г. Мирочник^а,
И. Г. Масленникова^а, В. К. Гончарук^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Получено стекло $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3$, допированное EuF_3 с концентрацией допанта от 0.1 до 1 мас. %. Введение EuF_3 до 1 мас. % не оказывает заметного влияния на стеклообразование, термическую и кристаллизационную устойчивость стекла. Показана возможность формирования стеклокерамик при термообработке стекол. Кристаллизация при термической обработке стекол проходит в два этапа с появлением в стеклофазе кристаллических фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 . Присутствие в стекле трифторида европия обеспечивает люминесценцию, интенсивность которой при возрастании содержания EuF_3 от 0.1 до 1 мас. % увеличивается, не выходя на насыщение.

Ключевые слова: оксифторидные стекла, строение, кристаллизация, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X21102407

ВВЕДЕНИЕ

Среди технологически важных оптических материалов фосфатные стекла занимают заметное место. Они обладают низкими линейными индексами рефракции, высоким числом Аббе, пропусканием в инфракрасной и ультрафиолетовой области [1, 2]. Растущая технологическая потребность в новых материалах способствует расширению систем со специфическими характеристиками. К таким системам относятся вызывающие в последние годы интерес смешанные фтороцирконатно-фосфатные составы, которые включают два стеклообразователя, различающихся по составу, строению и особенностям стеклообразования, например, ZrF_4 и NaPO_3 [3]. Первый — основа для получения фтороцирконатных стекол, второй — NaPO_3 — образует фосфатные стекла. Стекла отличаются не только свойствами, при рассмотрении их строения часто используют разные модели: кристаллитную [4, 5] — для описания фтороцирконатных стекол; строение оксидных, в том числе фосфатных стекол, рассматривается в рамках теории непрерывной неупорядоченной сетки [6]. Выполненные исследования таких смешанных стекол [7, 8] показали, что с точки зрения структуры стекла состоят из двух подсистем: фтороцирконатной и фосфатной, это определяет устойчивость стекол к кристаллизации и особенности кристаллизации системы. Кристаллизация наиболее часто начинается во фтороцирконатной

подсистеме с формирования микрокристаллитов стеклообразователя, например BaZrF_6 . В фосфатной подсистеме кристаллизация начинается при температурах почти на 100°C выше с образованием кристаллов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_{2.25}(\text{PO}_4)_3$. Практически важным свойством такой смешанной системы является возможность подбора условий контролируемой кристаллизации для получения оптической нанокерамики [9], в которой нанокристаллы фтороцирконатов могут быть включены в матрицу оксидного стекла. Ценным свойством фтороцирконатных стекол является возможность допирования их редкоземельными элементами (РЗЭ) [10]. В работах [8, 11] показано, что во фтороцирконатно-фосфатной системе также могут формироваться стекла, содержащие ионы РЗЭ. Следует отметить, что оксифторидные стекла, активированные редкоземельными ионами, много лет рассматриваются в качестве представителей оптически активных материалов для создания лазеров, усилителей и конвертеров света [12–14]. В работах [8, 11, 15] выявлено, что введение редкоземельных ионов во фтороцирконатно-фосфатные системы не только позволяет получать стекла с люминесцентными свойствами, но и может приводить к изменению характера кристаллизации стекла, поскольку редкоземельные ионы могут играть роль активаторов кристаллизации. Например, в системе $\text{BaZrF}_6\text{--}\text{NaPO}_3\text{--}\text{ErF}_3$ [15] трифторид эрбия не влияет на стеклообразование

и структуру стекол, но влияет на процесс их кристаллизации.

В настоящей работе изучено фтороцирконатно-фосфатное стекло состава $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$, в котором количество допанта изменялось от 0.1 до 1 мас. %. Исследована возможность использования указанного интервала концентрации EuF_3 для формирования оксифторидного стекла. Стекло данного состава является новым, поэтому изучено влияние иона европия на термические, структурные, кристаллизационные и люминесцентные свойства полученных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов использовали натрий фосфорнокислый мета (NaPO_3) марки “ч.” и фторид европия квалификации “х. ч.”. Фториды циркония и бария (ZrF_4 , BaF_2) готовили по методике [16]. Рассчитанные количества реагентов перемешивали и измельчали. Образцы готовили плавлением шихты в платиновом тигле в терморегулируемой печи. Для уменьшения потери фторидов платиновый тигель закрывали платиновой крышкой и дополнительно помещали в другой закрытый платиновый стакан. Шихту (10 г) выдерживали в течение 30 мин при $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Расплав быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Образцы исследовали без дополнительного отжига.

Наличие кристаллических фаз и определение их состава изучали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения. Состав кристаллических фаз в образцах, нагретых до температур кристаллизации, устанавливали по рентгенограммам образцов. Пики кристаллических фаз идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF-2 и сравнивали с расчетами параметров решетки, проведенными при помощи программы TOPAS, факторы расхожести составили: $\text{GOF} = 1.10$, $R_p = 0.035$, $R_{wp} = 0.0452$.

Термические свойства полученных объектов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 (Netzsch) с использованием алюминиевых тиглей в аргонной атмосфере. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Для анализа брали тонкие пластинки массой 10–15 мг. Погрешность измерения температуры не превышала 1°C . Процесс проводили в режимах нагревания, охлаждения и повторного нагрева.

ИК-спектры регистрировали с помощью вакуумного ИК-фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы Bruker методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Bruker Platinum A225 ATR-Einheit с алмазным оптическим элементом в диапазоне $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для преобразования в спектры поглощения спектры

НПВО обрабатывали с использованием стандартных программ, входящих в программное обеспечение прибора OPUS.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли с использованием WiTec alpha500 конфокального микроскопа Raman. Для возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 нм, время накопления сигнала 1 с, среднее по 100 спектрам спектральное разрешение 2 см^{-1} . Все измерения выполняли при комнатной температуре.

Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали в области $350\text{--}750\text{ нм}$ на спектрометре Shimadzu RF5301 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе выполненного синтеза получены новые системы, состав которых, термические данные и результаты РФА представлены в табл. 1. Видно, что в стекле $70\%\text{ NaPO}_3\text{--}30\%\text{ BaZrF}_6$ варьирование количества допанта от 0.1 до 1.0 мас. % не влияет на стеклообразование, по данным РФА, при использовании этой загрузочной шихты формируются только стекла.

Присутствие стеклофазы во всех полученных образцах подтверждается наличием стеклопереходов (t_g) на ДСК-кривых, полученных в стадии нагревания обсуждаемых стекол (табл. 1, рис. 1). При этом на значение t_g количественное содержание допанта не влияет. Такой же вывод сделан при изучении термических свойств стекла аналогичного состава, но допированного Er^{3+} [15].

Стекла $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$ характеризуются хорошей термической устойчивостью и, так же как стекла, допированные ионами эрбия, высокой устойчивостью к кристаллизации. Термическая устойчивость стекол, содержащих 0.1–1.0 мас. % EuF_3 , равна 116° , а устойчивость стекол к кристаллизации – 5.28 для всей изученной серии. В отличие от европийсодержащих стекол, при анализе стекол $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{ErF}_3$ [15] выявлено, что процесс кристаллизации в стекле, допированном Er^{3+} , при различном содержании ErF_3 проходит по-разному. Стекла, содержащие 0.1 и 0.3 мас. % ErF_3 , кристаллизуются в один этап, температуры пиков кристаллизации близки (406 и 407°C), и устойчивость стекол к кристаллизации высока ($\sim 7.8\text{ K}$). Стекла, содержащие ErF_3 от 0.5 до 1.0 мас. %, кристаллизуются в два этапа, и устойчивость этих стекол к кристаллизации существенно меньше, чем у стекол с низким содержанием допанта. Влияние содержания трифторида европия на кристаллизационные свойства стекла того же состава не столь заметно. Все кривые ДСК стекол $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$ характеризуются

Таблица 1. Состав, данные РФА, температуры стеклообразования (t_g), начала кристаллизации (t_x), пиков кристаллизации (t_p), термическая устойчивость (Δt), °С и устойчивость к кристаллизации $S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, К [17] стекол в системе $\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$, все образцы рентгеноаморфные

Состав шихты, мол. %			t_g	t_x	t_p	$\Delta t = t_x - t_g$	S
NaPO_3	BaZrF_6	EuF_3 (мас. %)					
70	30	0.1	254	370	394, 409	116	5.28
70	30	0.3					
70	30	0.5	254	366	392, 409	116	5.28
70	30	0.7					
70	30	0.9					
70	30	1.0	254	369	392, 409	116	5.28

ются наличием двух особенностей — пиков при 392 и 409°С, связанных, по данным РФА, с появлением кристаллических фаз в стекле. Иными словами, все стекла $70\text{BaZrF}_6\text{--}30\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$ кристаллизуются в два этапа, и температуры пиков кристаллизации в области концентраций 0.1–1.0 мас. % EuF_3 очень близки.

На рис. 2 показаны дифрактограммы стекла $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}0.5\text{EuF}_3$, прогретого до температур начала кристаллизации (367°С) и пиков кристаллизации (392 и 409°С).

Как видно из рис. 2, на фоне сохранения стеклофазы (присутствие гало) при названных температурах зафиксировано появление кристаллических рефлексов. Появление кристаллических рефлексов не выявлено при температуре, соответствующей началу кристаллизации на кривой ДСК. Это обуслов-

лено тем, что начало кристаллизации связано со способностью иона РЗЭ формировать в стекле нанокристаллиты [9, 11–18], обеспечивая появление центров зарождения кристаллизации, которые не фиксируются методом РФА. При дальнейшем прогреве начинается кристаллизация, которая характеризуется появлением фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 (табл. 2). При этом стеклофаза сохраняется в системе, т.е. в системе формируется стеклокерамика [9].

ИК-спектры изученных образцов показаны на рис. 3. Сложность спектров стекол состава $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$ ($x = 0.1\text{--}1.0$ мас. %) обусловлена наложением полос, характеризующих колебания фосфатных и фтороцирконатных полиэдров, формирующих, как выявлено ранее [7, 15], структурную сетку стекол данного типа. Область спек-

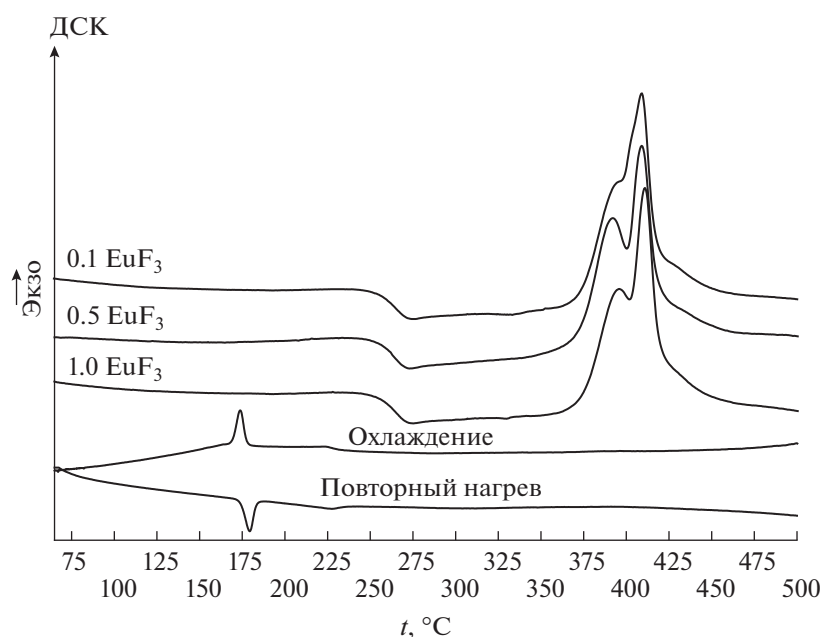


Рис. 1. ДСК-кривые стекол $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$.

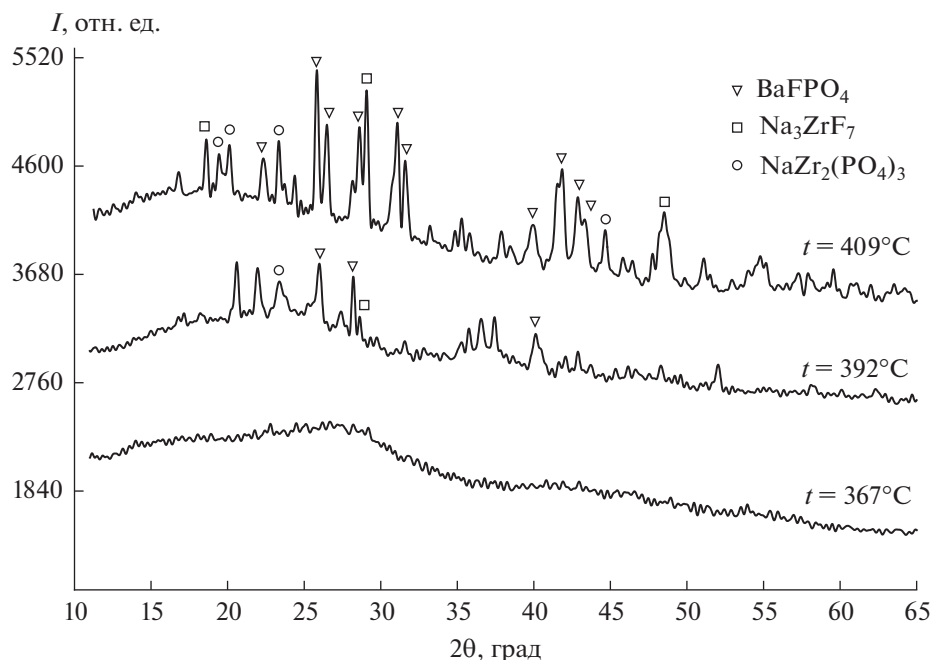


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученные после термообработки исходного стекла $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}0.5\text{EuF}_3$ при температурах 367, 392 и 409°C .

тра $1300\text{--}700\text{ см}^{-1}$ занимают полосы, характеризующие колебания фосфатных полиэдров [18]. Полосы при 1190 и 1098 см^{-1} соответствуют $\nu_{\text{as}}(\text{P=O})$ и симметричным валентным колебаниям тетраэдра PO_4^{3-} (ионная группа P--O^-) соответственно, полосы при 909 и 762 см^{-1} отвечают колебаниям мостиковых связей P--O--P , а полоса при 1018 см^{-1} — деформационным колебаниям O=P--O . В работе [19] показано, что фосфатная группа в стеклах может иметь две мостиковые кислородные связи (P--O--P) и две немостиковые связи, такие как P=O и P--O^- . Ниже 600 см^{-1} в ИК-спектрах фтороцирконатных стекол присут-

ствуют полосы, характеризующие колебания фтороцирконатных полиэдров [20]. В соответствии с анализом, сделанным в работе [15], можно полагать, что колебания фтороцирконатного полиэдра характеризует полоса при 463 см^{-1} , а в полосу при 523 см^{-1} вносят вклад колебания фтороцирконатной группировки и деформационные колебания фосфатного полиэдра. Анализ ИК-спектров образцов в системе $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$ ($x = 0.5\text{--}1.0$ мас. %), показал отсутствие изменений частот и соотношения интенсивностей полос при изменении содержания трифторида европия в системе. Данный факт связан с малым

Таблица 2. Параметры решетки кристаллических фаз, идентифицированные в стеклах при термообработке, в скобках представлены параметры решетки, рассчитанные с помощью программы TOPAS

Соединение	Решетка	<i>a</i>	<i>b</i>	χ	α	β	γ
BaFPO_3 [00-033-0146(I)]*	Моноклинная (моноклинная)	17.466 (17.502)	14.572 (14.560)	5.654 (5.649)	90.0 (90.0)	90.0 (90.6)	90.0 (90.0)
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [00-033-1312(*)]*	Ромбоэдрическая с гексагональной сингонией (ромбоэдрическая с гексагональной сингонией)	8.805 (8.792)	8.805 (8.792)	22.757 (22.771)	90.0 (90.0)	120.0 (120.0)	90.0 (90.0)
Na_3ZrF_7 [01-074-0808(C)]*	Тетрагональная (тетрагональная)	5.310 (5.338)	5.310 (5.338)	10.500 (10.487)	90.0 (90.0)	90.0 (90.0)	90.0 (90.0)

* Рентгенографические карточки.

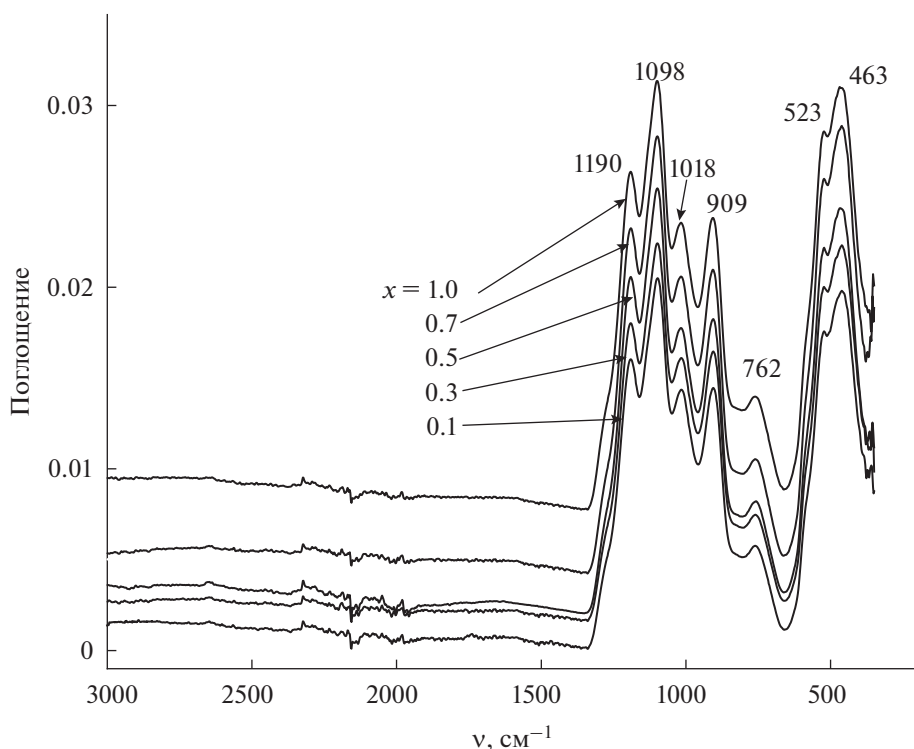


Рис. 3. ИК-спектры образцов в системе $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$ ($x = 0.1\text{--}1.0$ мас. %).

содержание допанта, которое не может привести к заметным изменениям в строении стекол.

В соответствии со сделанным выводом ожидалось сходство спектров комбинационного рассеяния обсуждаемых стекол. Однако при регистрации спектров комбинационного рассеяния при использовании для возбуждения лазера с длиной волны 532 нм (рис. 4) наблюдались полосы в области $1400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, причем настолько интенсивные, что на их фоне было трудно выделить полосы в области ниже 1200 см^{-1} , характеризующие колебания фосфатных и фтороцирконатных полиэдров. На основании результатов выполненных ранее исследований стекол, допированных ионами редкоземельных элементов, в том числе европия [20, 21], можно предположить, что в данном случае мы имеем дело не с чистым спектром комбинационного рассеяния, а со спектром неупругого рассеяния света (НРС), и выявленные особенности обусловлены преимущественным вкладом фотолюминесценции редкоземельного иона (Eu^{3+}) в спектры НРС (рис. 4). Следовательно, при возбуждении рассеяния лазером с длиной волны $\lambda_0 = 532\text{ нм}$ зафиксированы полосы, связанные с вкладом фотолюминесценции европия в спектр неупругого рассеяния света. Подтверждением сделанного предположения является заметное увеличение интенсивности этих полос при увеличении содержания EuF_3 в стекле.

Согласно пересчету, эти полосы соответствуют уровням эмиссии 578, 587, 590, 612 нм. На диаграмме энергетических уровней $\text{Eu}(\text{III})$, как известно [22], выявлены именно такие переходы: $580\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $590\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $612\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Убедительным подтверждением вывода, сделанного на основании изучения спектров комбинационного рассеяния стекол $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$, являются результаты анализа спектров люминесценции обсуждаемых образцов (рис. 5).

Особенностью представленных на рис. 5 спектров люминесценции является наличие интенсивных полос в области 570–670 нм. Эти полосы характерны для спектров люминесценции европийсодержащих стекол и соединений [11, 14, 22, 23] и соответствуют уровням эмиссии 578, 590, 612, 618 и 652 нм и соответствующим переходам: $580\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $590\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $612\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $652\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

Анализ спектров люминесценции показывает возрастание интенсивности полос люминесценции при увеличении содержания трифторида европия в стекле состава $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}x\text{EuF}_3$, $x = 0.1\text{--}1.0$ мас. %. Ранее аналогичное исследование было проведено для стекла того же состава, допированного Er^{3+} [15]. Изучение влия-

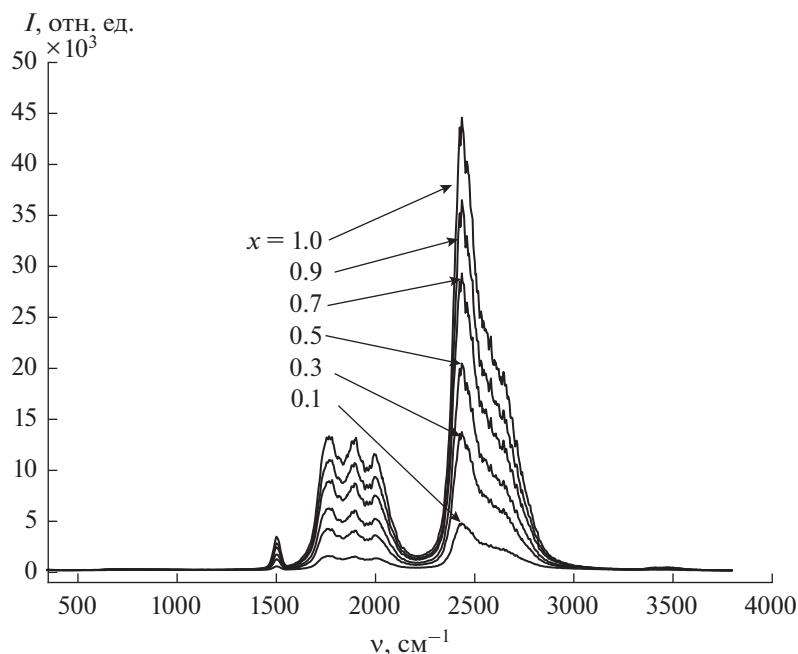


Рис. 4. ИРС-спектры стекол в системе $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$.

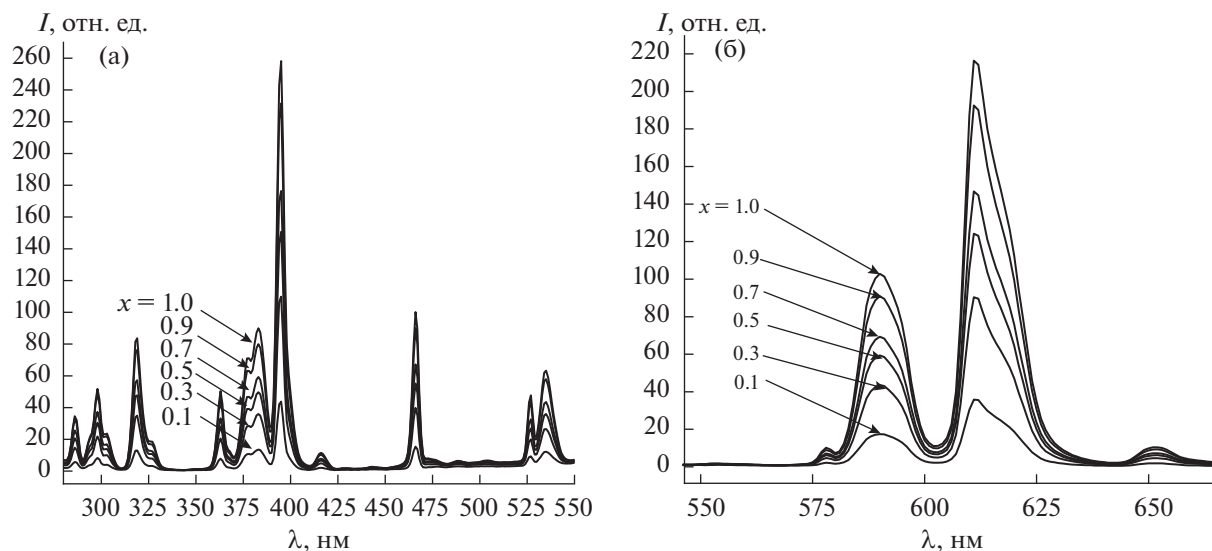


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) стекол в системе $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}x\text{EuF}_3$, $x = 0.5\text{--}1.0$ мас. %.

ния трифторида эрбия в стекле на интенсивность люминесценции показало, что максимальными значениями обладает стекло с 0.5 мас. % ErF_3 , большее содержание ErF_3 не приводит к увеличению интенсивности. В случае Eu^{3+} в качестве допанта эффект насыщения не выявлен.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 6, показывают увеличение интенсивности

полосы люминесценции 612 нм (электродипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона европия, на который приходится наибольшая доля энергии излучения) при увеличении содержания в стекле EuF_3 в диапазоне концентраций от 0.1 до 1.0 мас. %. Как известно, на интенсивность люминесценции твердых образцов лантанидных соединений влияет много факторов: симметрия окружения люми-

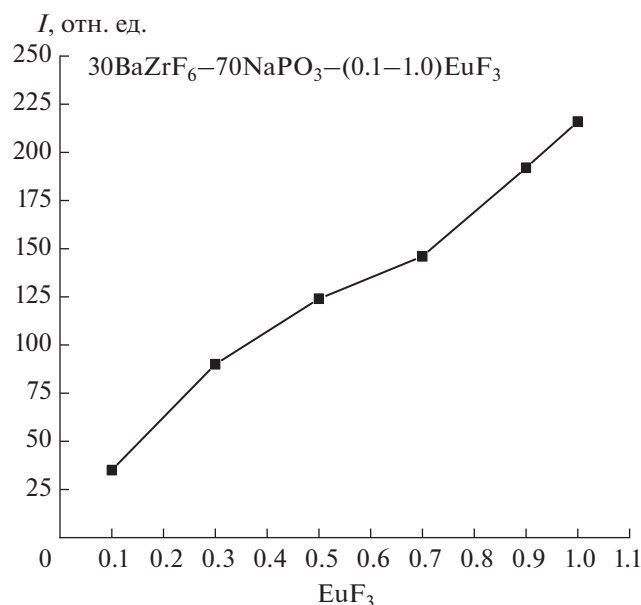


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции от содержания EuF_3 в стекле $70\text{NaPO}_3-30\text{BaZrF}_6-x\text{EuF}_3$.

несцентного центра, взаимное расположение уровней европия и лигандов, от которого зависит эффективность антенного эффекта, часто даже форма и размер микрокристаллов. В отличие от сильноразбавленных растворов, в которых в определенных диапазонах концентраций действительно выполняется линейная зависимость Ламберта—Бугера, для твердых образцов, каковыми являются стекла, зависимость часто выходит на плато из-за концентрационного тушения. Однако в нашем случае, в отличие от ErF_3 , как видно из данных рис. 6, интенсивность люминесценции в целом растет с увеличением содержания иона европия в исследуемом диапазоне концентраций, не выходя на насыщение. По-видимому, это связано с более низкой плотностью энергетических уровней Eu^{3+} по сравнению с Er^{3+} . Как известно [24], высокая плотность энергетических уровней Er^{3+} обуславливает высокую эффективность диссипации энергии электронного возбуждения, и это приводит к высокой концентрационной зависимости люминесценции в эрбийсодержащих стеклах. Заметим, что представленная на рис. 6 зависимость не описывается одним линейным уравнением. Обоснованное объяснение такой зависимости требует изучения не только стекол $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, но стекол в системе $\text{BaZrF}_6-\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, результаты исследования которой будут представлены в последующей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены стекла в системе $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, в которой содержание EuF_3 изменялось от 0.1 до 1 мас. %. Показана возможность получения стеклокерамики при термообработке стекол данного типа.

Ионы европия в обсуждаемой системе при содержании EuF_3 от 0.1 до 1.0 мас. % не оказывают заметного влияния на стеклообразование, термическую и кристаллизационную устойчивость стекла. Кристаллизация при термической обработке стекол проходит в два этапа с появлением в стеклофазе кристаллических фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 .

Присутствие в системе трифторида европия обеспечивает люминесцентные свойства стекол. Интенсивность люминесценции при увеличении содержания EuF_3 от 0.1 до 1.0 мас. % возрастает, не выходя на насыщение.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук. А.В. Герасименко за помощь при расчетах параметров решетки, проводимых по программе TOPAS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана граном РФФИ, проект № 20-03-00092.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar K.K., Jayasankar C.K. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1074. P. 496.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.022>
2. Wegh R.T., Donke H.R., Oskam K.D. et al. // Sci. 1999. V. 283. P. 663.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663>
3. Maslennikova I.G., Goncharuk V.K., Kavun V.Ya. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 12. P. 2480. [Масленникова И.Г., Гончарук В.К., Кавун В.Я. и др. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1292.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363219120247>
4. Porai-Koshits E.A. // J. Non. Cryst. Solids. 1990. V. 123. № 1–3. P. 13.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90767-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90767-G)
5. Лебедев А.А. Полиморфизм и закалка стекла // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2. С. 1.
6. Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 10. P. 3841.
<https://doi.org/10.1021/ja01349a006>

7. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2020. V. 548. P. 120329. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120329>
8. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 431. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.011>
9. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
10. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Мусеева Л.В. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 14. С. 678.
11. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.018>
12. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132. P. 1012. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
13. Rault Y., Adam J.Z., Smektala F., Lucas J. // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00425-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00425-0)
14. Wang B., Li D.S., Shen L.F. et al. // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 4. P. 1749. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001749>
15. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 572. P. 121105. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121105>
16. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Stepanov S.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 170. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90104-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90104-X)
17. Saad M., Poulain M. // Mater. Sci. Forum. 1987. V. 19–20. P. 11. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>
18. Sudarsan V., Mishra R., Kulshreshtha S.K. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 342. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.014>
19. Osaka A., Takahashi K., Ikeda M. // J. Mater. Sci. Lett. 1984. V. 3. P. 36.
20. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Merkulov E.B. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 3248. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.002>
21. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 450. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.004>
22. Dwivedi Y., Rai Anita, Rai S.B. // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 629. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.01.007>
23. Chen D., Wang Y., Yu Y. et al. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 18943. <https://doi.org/10.1021/jp808061x>
24. Золн В.Ф., Коренева Л.Г. // Редкоземельный зонд в химии и биологии М.: Наука, 1980. 350 с.