

Научная статья

УДК 544.236.2

DOI: 10.7868/S3034530825040069

Новые оксифторниобатные стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

Л.Н. Игнатьева, Ю.В. Марченко✉, Н.Н. Савченко, В.А. Машченко,
А.Г. Мирочник

Лидия Николаевна Игнатьева

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ignatieva@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Юрий Владимирович Марченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

gor_dvo@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Наталья Никифоровна Савченко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

savchenko@ich.dvo.ru

Вадим Анатольевич Машченко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mashchenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Анатолий Григорьевич Мирочник

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3247-9517>

Аннотация. Синтезированы новые стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--}x\text{ErF}_3$ ($x = 0\text{--}5,0$ мол. %). Стекла двухфазны. Соотношение аморфных фаз, зависящее от содержания в стекле трифторида эрбия, влияет на термические, кристаллизационные, структурные и оптические характеристики стекол. При содержании в стекле 3 мол. % ErF_3 происходят перестройки в структуре стекол, приводящие к увеличению связанности оксифторниобатных сеток. Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ характеризуются зеленой люминесценцией Er^{3+} , обусловленной переходами: $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному уменьшению интенсивности

люминесценции, обусловленному концентрационным тушением и изменениями строения и фазового состава при данных концентрациях допанта.

Ключевые слова: стекла, синтез, структура, термические свойства, люминесценция

Для цитирования: Игнатьева Л.Н., Марченко Ю.В., Савченко Н.Н., Машенко В.А., Мирочник А.Г. Новые оксифторниобатные стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 67–77. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040069>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-13-00133.

Original article

New oxyfluoroniobate glasses in $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ systems

L.N. Ignatieva, Yu.V. Marchenko, N.N. Savchenko, V.A. Mashchenko, A.G. Mirochnik

Lidiya N. Ignatieva

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatieva@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Yuri V. Marchenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
gor_dvo@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Natalia N. Savchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
savchenko@ich.dvo.ru

Vadim A. Mashchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mashchenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Anatolii G. Mirochnik

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mirochnik@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3247-9517>

Abstract. New glasses have been synthesized in the $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--xErF}_3$ ($x = 0\text{--}5.0$ mol. %) system. The glasses are two-phase. The ratio of amorphous phases, depending on the erbium trifluoride content in the glass, affects the thermal, crystallization, structural and optical characteristics of the glasses. When the ErF_3 content in the glass is 3 mol. %, rearrangements in the glass structure occur, leading to an increase in the connectivity of oxyfluoroniobate networks. Glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ system are characterized by green luminescence of Er^{3+} , corresponding to the transitions: $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (551 nm). The luminescence intensity increases

with an increase in the ErF_3 content to 2 mol. %. A further increase in the content of erbium trifluoride in the glass composition leads to a gradual decrease in the luminescence intensity, caused by concentration quenching and changes in the structure and phase composition at given dopant concentrations.

Keywords: glass, synthesis, structure, thermal properties, luminescence

For citation: Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G. New oxyfluoroniobate glasses in $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ systems. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):67-77. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040069>

Funding. The work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 24-13-00133.

Введение

Типичным представителем оксифторидных стекол, зарекомендовавшим себя с наилучшей стороны, являются оксифторниобатные стекла. Неоднократно [1–3] исследователи обращались к стеклам, в состав которых входит CdF_2 , рассматривая его как функциональный компонент, перспективный для формирования стеклообъектов. Что касается оксифторниобатных стекол, то системы $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--MF}_n$ ($\text{MF}_n = \text{ZnF}_2, \text{CdF}_2, \text{GaF}_3, \text{NaF}$) были описаны в ранних работах [4, 5]. Среди них система с CdF_2 показала наибольшую область стеклообразования, что согласуется с фактом существования в стекле бинарной системы $\text{CdF}_2\text{--BaF}_2$ [2], хотя следует отметить, что стекла в этой системе все же относятся к типу неустойчивых. В работах [6, 7] обсуждаются стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$, которые, как было выявлено, можно считать трехкомпонентными. Их структуру формируют полиэдры (NbO_2F_4 или NbO_3F_3), InF_6 и полиэдры, формируемые компонентом CdF_2 . Интересным результатом, полученным при изучении данных стекол, явилась зафиксированная [7–9] фотолюминесценция, соответствующая уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. Подобный результат был получен также для стекол в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$, но не $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ [7]. Анализ результатов исследования стекол в названных системах позволил сделать предположение, что природа наблюдаемой фотолюминесценции связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле включениях, в состав которых входит индий. Характерной особенностью оксифторидных, в том числе оксифторниобатных, стекол является высокая растворимость редкоземельных ионов. С использованием специально синтезированных монокристаллов $\text{ZnNbOF}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены новые стекла в системах $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ с содержанием трифторида эрбия от 0,1 до 5 мол. % [10, 11]. Присутствие в системах трифторида эрбия, как и ожидалось, обеспечивает люминесцентные свойства стекол. Однако если стекла в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ показывают люминесценцию в зеленой области (542, 573 нм), причем при содержании ErF_3 выше 1 мол. % интенсивность люминесценции плавно уменьшается, то в стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ тушение люминесценции не выявлено до 5 мол. % ErF_3 , а наиболее интенсивная люминесценция зафиксирована в красной области. Здесь налицо влияние катиона, входящего в состав компонента MnNbOF_5 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$), на строение стеклыной сетки, а возможно, и то, что Mn^{2+} также является люминофором [12, 13]. Представляло интерес изучить систему с другим катионом, например, входящим в состав компонента CdNbOF_5 .

Как продолжение проводимого комплекса исследований оксифторниобатных стекол разных составов в настоящей работе были синтезированы стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$. Стекла в такой системе синтезированы впервые, поэтому были изучены стеклообразование, термические характеристики, обсуждены строение и оптические, в особенности фотолюминесцентные, свойства. Представлены результаты исследования стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$, в которых содержание ErF_3 изменялось от 0 до 5,0 мол. %.

Материалы и методы

Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ были синтезированы впервые, поэтому большое внимание уделялось методике синтеза. Прекурсоры в подавляющем большин-

стве синтезированы с изучением их термических свойств, с использованием Q режима и анализа газовой фазы при прогреве образца. Такой подход позволил избежать ошибок в определении состава полученного стекла и избавиться от ряда примесей. При синтезе стекол изучалось влияние тигля, атмосферы, времени выдержки расплава. Исходными компонентами для синтезируемых стекол были $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученные целенаправленно по разработанной ранее методике [14]. Это дает возможность добиться высокой степени чистоты исходных компонентов, минуя необходимые этапы очистки, а в ряде случаев и замены дорогостоящих реактивов.

Стекла синтезировали в закрытых стеклогуглеродных тиглях в муфельной печи при 900–950°C. Расплавленную шихту выдерживали в печи в течение 5–10 мин и затем быстро охлаждали между двумя медными пластинами.

Отсутствие или наличие кристаллической фазы в образцах проверяли с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (излучение $\text{CuK}\alpha$) (рис. 1).

Термические свойства полученных объектов были изучены на дифференциально сканирующем калориметре DSC-204-F1 (NETZSCH) с использованием алюминиевых тиглей в аргоновой атмосфере.

ИК спектры регистрировались с помощью ИК Фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке НПВО BRUKER Platinum A225 ATR-Einheit с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000 cm^{-1} .

Спектры КР измерялись с помощью конфокального рамановского микроскопа WiTec alpha 500. Для возбуждения использовался лазер с длиной волны 532 нм, со временем накопления сигнала 1 с, усредненным по 100 спектрам, и спектральным разрешением 2 cm^{-1} . Все измерения проводились при комнатной температуре.

Спектры возбуждения и фотолюминесценции регистрировались на приборе Horiba Fluorolog. На образец подавался монохроматический свет (от Хе-лампы через монохроматор, ширина щели 5 нм), после чего отраженный сигнал собирался во второй монохроматор на детекторе ФЭУ. Шаг сканирования источника излучения 10 нм, шаг сканирования спектра фотолюминесценции 1 нм.

Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, рентгенограммы образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ показывают наличие диффузных составляющих, характеризующих присутствие аморфных фаз во всех образцах. Ни на одной рентгенограмме нет четко выраженных рефлексов, характери-

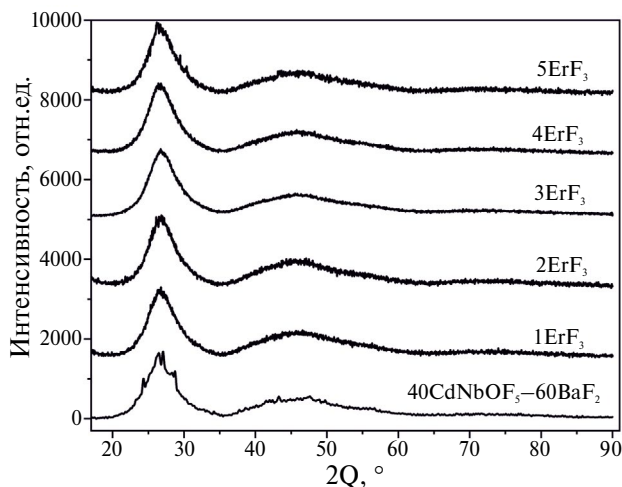


Рис. 1. Рентгенограммы образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

зующих присутствие кристаллических фаз. Дифракционные картины представлены двумя диффузными гало в областях $2\theta = 22\text{--}30^\circ$ и $2\theta = 37\text{--}60^\circ$, которые отвечают рассеянию от двух независимых аморфных фаз, следовательно, образцы в рассматриваемой системе двухфазны. При анализе рентгенограмм выявлено, что долевое соотношение между фазами зависит от содержания в системе ErF_3 . Здесь можно отметить, что соотношение интенсивностей аморфных составляющих при содержании ErF_3 до 2 мол. % $\sim 2,6$, при 3 мол. % и выше $\sim 3,5$.

В табл. 1 представлены состав шихты, используемый для синтеза стекла, термические параметры стекол, полученные из кривых ДСК.

Данные термического анализа образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ с содержанием трифторида эрбия до 5 мол. % показали наличие стеклоперехода на всех ДСК кривых обсуждаемых систем. С учетом рентгенограмм (см. рис. 1) можно заключить, что все обсуждаемые (см. табл. 1) образцы являются стеклами.

Температуры стеклоперехода (t_g), начала кристаллизации (t_x), а, следовательно, и термическая устойчивость, зависят от состава системы. Ясно, что главным фактором, определяющим термические характеристики обсуждаемых стекол, является оксифторниобатный компонент. Термические характеристики стекол, допированных ErF_3 (см. табл. 1), не выходят из области температур стеклования, начала кристаллизации, интервалов термической устойчивости (ΔT) и устойчивости стекол к кристаллизации, характерных для оксифторниобатных стекол [8, 10, 11]. Однако если содержание трифторида эрбия в системе от 0 до 2 мол. % ErF_3 слабо влияет на термические характеристики и кристаллизация проходит практически в один этап, то начиная с 3 и до 5 мол. % ErF_3 мы видим заметное смещение всех термических характеристик в область более высоких температур и хорошо выраженную многоступенчатую кристаллизацию (рис. 2). Полученный результат согласуется с данными рентгенофазового анализа и, как будет показано ниже, с результатами анализа ИК спектров, которые несут информацию о строении стекол.

Влияние содержания трифторида эрбия в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ на строение стекол хорошо заметно при анализе ИК спектров (рис. 3).

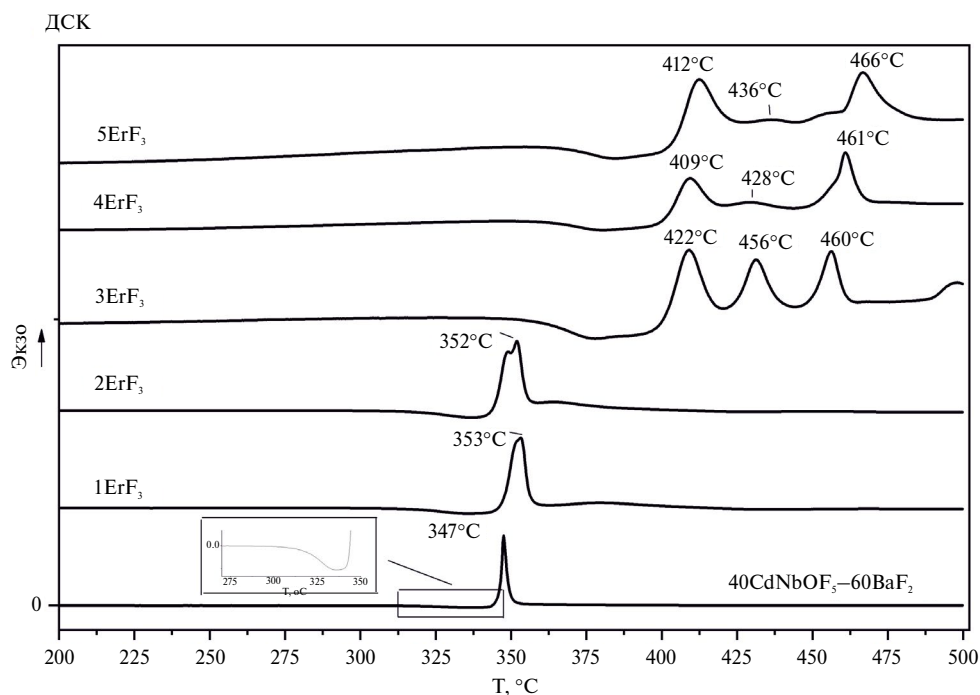
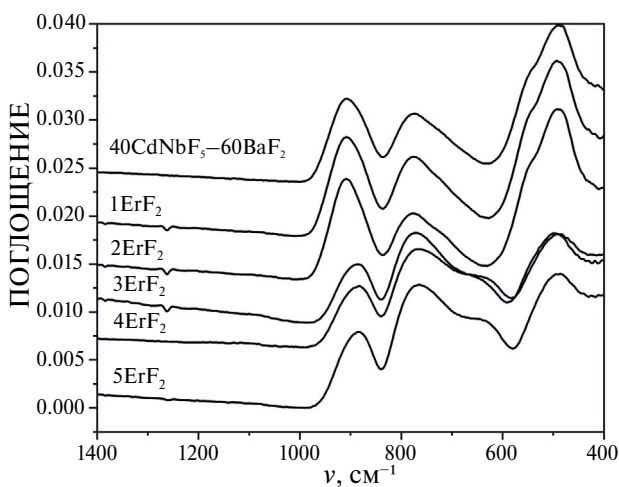
В целом ИК спектры $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ показывают сходство с спектрами других оксифторниобатов, таких как стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ или $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ErF}_3$ и др. [8–11, 15, 16]. В ИК спектрах наблюдаются одиночные полосы в области $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$, широкие полосы более сложной структуры в области 800 см^{-1} и $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Эти полосы характеризуют колебания немостиковой связи Nb=O , мостиковых связей --Nb--O--Nb-- и колебаний Nb--F соответственно [17].

Таким образом, как и в других оксифторниобатных системах, стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ формируются оксифторниобатными полиэдрами NbO_2F_4 или NbO_3F_3 , являющимися основными структурными элементами стекольных сеток, полиэдры объединены кислородными мостиками, формирующими сетку стекла. Однако если ИК спектры

Таблица 1

Термические данные для стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ (T_g – температура стеклоперехода, T_x – температура начала кристаллизации, T_p – температура пиков кристаллизации, ΔT – интервал термической устойчивости, S – стабильность стекла к кристаллизации ($S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, K) по Сааде-Пуле [7])

Состав шихты	T_g	T_x	$T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, T_{p4}$	ΔT	S
$40\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2$	314	340	344	26	0,18
$39\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}1\text{ErF}_3$	316	346	353	30	0,36
$38\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}2\text{ErF}_3$	317	342	350 352	25	0,34
$37\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}3\text{ErF}_3$	354	398	409 431 456 498	44	0,77
$36\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}4\text{ErF}_3$	360	400	409 430 461	40	0,57
$35\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}5\text{ErF}_3$	364	402	412 460 467	38	0,60

Рис. 2. ДСК кривые стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ Рис. 3. ИК спектры образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

стекло в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$, равно как и в $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$, при увеличении содержания ErF_3 от 0 до 5 мол. % практически идентичны, то в ИК спектрах стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ при содержании ErF_3 от 3 мол. % и выше наблюдается не только смещение полосы $\nu(\text{Nb=O})$ в область низких частот более чем на 20 см^{-1} (табл. 2), но и заметная деформация полосы, характеризующая колебания мостиков --Nb--O--Nb-- , и уменьшение интенсивностей полос $\nu(\text{Nb--F})$. Такие заметные изменения в ИК спектрах свидетельствуют о перестройках в стекольной сетке, в частности появлении в структуре двух типов мостиков и уменьшении числа немостиковых связей Nb--F , а это, в свою очередь, указывает на увели-

чение связанности оксифторниобатных сеток, возможно, за счет формирования группировок ErF_n и образования при этом связи Nb--F--Er с оксифторниобатными полиэдрами. Нельзя исключать, что это связано и с появлением кристаллитов, не фиксируемых методом РФА. В этом случае зародышеобразователями кристаллизации являются не только ионы кадмия (показано в работе [6]), но и ионы эрбия.

Спектры КР, которые обычно используются для получения дополнительной информации о строении изучаемого объекта, в данном случае для изучения строения, оказались неинформативными. На рис. 4 представлены спектры КР стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$. В области $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, характеризующие колебания оксифторниобатного иона (Nb=O , --Nb--O--Nb-- и Nb--F соответственно) только в спектре стекла, в котором трифторид эрбия отсутствует ($40\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2$). Во всех остальных случаях мы наблюдаем спектр неупругого рассеяния света (НКРС), в котором присутствуют два вклада: вклад КР и фотолюминесценции.

С данной ситуацией мы сталкивались неоднократно при анализе стекол, в состав которых входит РЗЭ [8, 9, 12]. Предполагая, что широкие интенсивные полосы, наблюдаемые в спектрах (см. рис. 4), являются вкладом фотолюминесценции, маскирующим спектр КР, при пересчете получаем, что полосы соответствуют уровням эмиссии 544 и 551 нм соответственно. Эмиссия в этой области характерна для люминесценции ионов эрбия [18].

Таблица 2

Частоты полос (ν , см^{-1}) в ИК спектрах поглощения стекол
в системах $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

Состав	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$	$\nu(\text{--Nb--O--Nb--})$	$\nu(\text{Nb--F})$
$40\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2$	907	776	491 538 пр
$39\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}1\text{ErF}_3$	907	776	491 538 пр
$38\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}2\text{ErF}_3$	910	774	491 538 пр
$37\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}3\text{ErF}_3$	884	659 761	494
$36\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}4\text{ErF}_3$	884	659 763	490
$35\text{CdNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}5\text{ErF}_3$	884	659 763	490

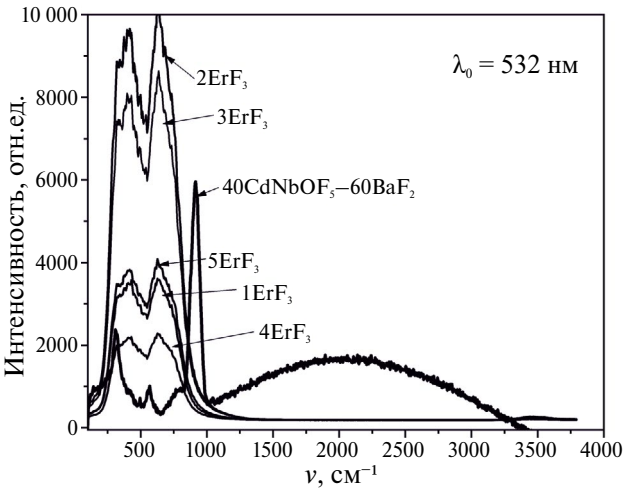


Рис. 4. Спектры КР стекол $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

При этом, как видно из рис. 4, интенсивность вклада фотолюминесценции чувствительна к содержанию в образце трифторида эрбия.

Спектры прямого измерения люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ подтверждают верность предположения, сделанного на основании анализа спектров неупругого рассеяния света. На рис. 5 представлены спектры возбуждения в диапазоне 250–550 нм и люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$.

Как видно (рис. 5, а), спектр возбуждения образцов, легированных Er^{3+} , включает семь полос при 354, 363, 375, 405, 440, 447, 485 нм, определяемых переходами с нижнего уровня $^4\text{I}_{13/2}$ на уровни $^2\text{K}_{15/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ соответственно. Спектры люминесценции обсуждаемых стекол (рис. 5, б) характеризуются наличием интенсивных полос в области 500–575 нм. Эти полосы характерны для спектра зеленой люминесценции стекол и соединений, содержащих эрбий [10, 16, 18], и соответствуют переходам: $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 в диапазоне до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции (см. рис. 5, б; 6).

Оптимальное содержание трифторида эрбия в стекле с точки зрения люминесцентных свойств составляет 2 мол. %. Зеленой люминесценцией характеризуются и другие оксифторниобатные стекла, содержащие трифторид эрбия, например, стекла в системах $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ErF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ [9, 10]. Отметим, что в стеклах системы $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ErF}_3$, по данным [9], тушение люминесценции не наблюдается даже

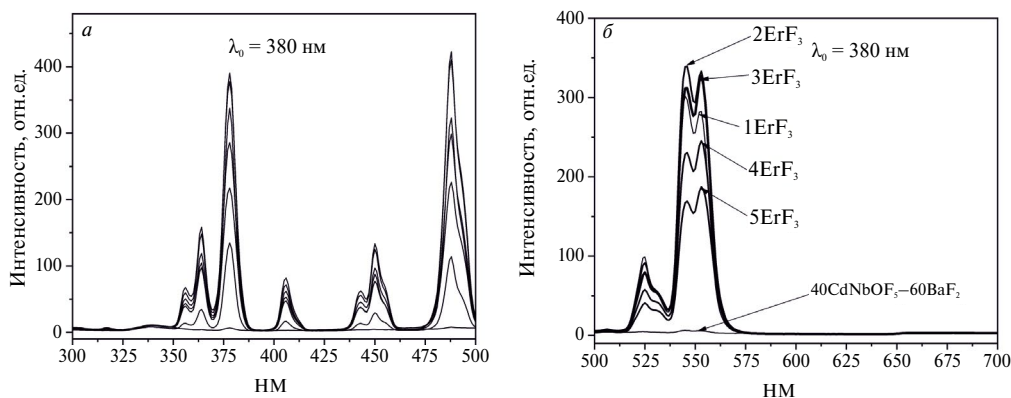


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

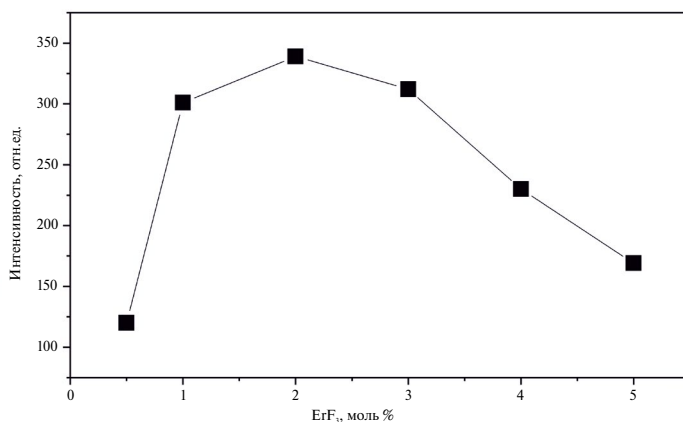


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--xErF}_3$ от содержания ErF_3 в стекле

при 2 мол. % ErF_3 , а в стеклах в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ тушение люминесценции начинается уже после 1 мол. % ErF_3 [10]. Причины тушения люминесценции могут быть различными. Как известно [18], высокая плотность энергетических уровней Er^{3+} способствует высокой эффективности диссипации энергии электронного возбуждения, а это приводит к высокой чувствительности люминесценции к концентрации редкоземельного иона и его окружению в эрбийсодержащих стеклах. Мы полагаем, что уменьшение интенсивности люминесценции при содержании трифторида эрбия 3 мол. % и выше в составе стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ также связано с эффектом концентрационного тушения [19, 20]. Однако, обращаясь к данным, представленным выше, мы предполагаем, что уменьшение интенсивности люминесценции при содержании ErF_3 в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ от 3 мол. % и выше связано не просто с концентрационным тушением, а с особенностями строения, определяемыми соотношениями фаз в этих системах при данных концентрациях допанта.

Заключение

С использованием специально синтезированного монокристаллического $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дифторида бария и трифторида эрбия (х.ч.) синтезированы новые стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$, в которых содержание ErF_3 изменялось от 0 до 5,0 мол. %.

Стекла двухфазны. Соотношение двух аморфных фаз изменяет термические, структурные и оптические характеристики стекол. Содержание ErF_3 в системе до 2 мол. % ErF_3 слабо влияет на термические характеристики, и кристаллизация проходит практически в один этап, при содержании ErF_3 выше 3 мол. % ErF_3 выявлены заметное смещение всех термических характеристик в область более высоких температур и хорошо выраженная многоступенчатая кристаллизация. При содержании в стекле 3 мол. % ErF_3 и выше в структуре стекольной сетки появляются два типа кислородных мостиков и уменьшение числа немостиковых связей Nb--F , а это, в свою очередь, указывает на увеличение связанности оксифторниобатных сеток, возможно, за счет формирования группировок ErF_n и образования при этом связи Nb--F--Er с оксифторниобатными полиэдрами.

Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ характеризуются зеленой люминесценцией Er^{3+} , соответствующей переходам: $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции. Оптимальное содержание трифторида эрбия в стекле с точки зрения люминесцентных свойств составляет 2 мол. %. Уменьшение интенсивности люминесценции при содержании трифторида эрбия 3 мол. % и выше в составе стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ связано с эффектом концентрационного тушения, обусловленного особенностями строения и фазового состава при данных концентрациях допанта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mateski M., Poulain Mi., Poulain Ma. Verres aux halogenures de cadmium 1. Verres fluores // Mat. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 1275–1281.
2. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. New York: Acad. Press, 1991. 416 p.
3. Doweidar H., El-Egili K., Ramada R.M., Khalil E. Structural studies and properties of $\text{CdF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.11.036>
4. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.081>
5. Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenko Yu.V., Bouznic V.M. Oxyfluoride glasses (review) // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37 (1). P. 1–20. <https://doi.org/10.1134/S108765961101010X>
6. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ system // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>
7. Игнат'ева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Машенко В.А., Сарин С.А. Новые стекла в системах $\text{MNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ (M – Mn, Cd, Zn) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 187–202.

8. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2024. Vol. 623. 1226919. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2023.122691>
9. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouznik V.M. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ systems // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020. Vol. 11 (3). P. 0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>
10. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ system // *Indian J. Phys.* 2025. Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/s12648-024-03531-7>
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Pikalov D.O. Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2025. (In print).
12. Zhang X., Gong M. A new red-emitting Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65 (10). P. 1756–1758. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.075>
13. Aseev V., Kolobkova E., Nekrasova Ya., Nikonorov N., Rokhmin A. Manganese luminescence in fluorine-phosphate glasses // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2012. Vol. 82 (6). P. 36–39.
14. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals // *J. Less Com. Metals*. 1972. Vol. 27 (1). P. 35.
15. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ System // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63 (11). P. 1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>
16. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Polyshchuk S.A., Marchenko Yu.V., Bouznik V.M. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3\text{--ErF}_3$ // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. Vol. 357. P. 3807–3812. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.08>
17. Игнат'ева Л.Н. Строение и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии / дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
18. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, MD 21201 USA: University of Maryland School of Medicine Baltimore, 1983.
20. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. New York: Springer, 1994. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

REFERENCES

1. Mateski M., Poulain Mi., Poulain Ma. Verres aux halogenures de cadmium 1. Verres fluores. *Mat. Res. Bull.* 1982;17:1275–1281.
2. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. New York: Acad. Press; 1991. 416 p.
3. Doweidar H., El-Egili K., Ramada R.M., Khalil E. Structural studies and properties of $\text{CdF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018;481:494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.11.036>
4. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2005;351:816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.081>
5. Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenko Yu.V., Bouznik V.M. *Glass Phys. Chem.* 2011;37(1):1–20. <https://doi.org/10.1134/S108765961101010X>
6. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ system. *Ceram. Int.* 2019;45:17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>
7. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Sarin S.A. New glassesa in the systems of $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ (M – Mn, Cd, Zn). *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):187–202. (In Russ.).
8. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 2024;623. 1226919. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2023.122691>
9. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouznik V.M. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{F--BaF}_2\text{--InF}_3\text{--ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ systems, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020;11(3):0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>

10. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ system. *Indian J. Phys.* 2025;1. <https://doi.org/10.1007/s12648-024-03531-7>
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Pikalov D.O. Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 2025. (In print).
12. Zhang X., Gong M. A new red-emitting Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application. *Mater. Lett.* 2011;65(10):1756–1758. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.075>
13. Aseev V., Kolobkova E., Nekrasova Ya., Nikonorov N., Rokhmin A. Manganese luminescence in fluorine-phosphate glasses. *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2012;82(6):36–39.
14. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals. *J. Less Com. Metals*. 1972;27(1):35.
15. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--InF}_3$ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018;63(11):1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>
16. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Polyshchuk S.A., Marchenko Yu.V., Bouznic V.M. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3\text{--ErF}_3$. *J. Non-Cryst. Solids*. 2011;357:3807–3812. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08>
17. Ignatieva L.N. Structure and Formation Principles of Fluoride Glasses from the Data of Quantum Chemistry and Vibration Spectroscopy: the doctoral thesis. Vladivostok; 2000. 270 p. (In Russ.).
18. Zolin V.F., Koreneva L.G. Rare earth probe in chemistry and biology. Moscow: Nauka; 1980. 350 p. (In Russ.).
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, MD 21201 USA: University of Maryland School of Medicine Baltimore; 1983.
20. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. New York: Springer; 1994. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>