

УДК 546.161

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ MnO_2 и EuF_2

© 2019 г. М. Н. Бреховских^{1, *}, С. П. Солодовников², С. Х. Батыгов³,
Л. В. Моисеева³, И. А. Жидкова¹, В. А. Федоров¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия
*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 05.06.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Исследованы спектры люминесценции и ЭПР фторцирконатных стекол в системе $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (ZBLAN) и фторгафнатных стекол в системе $HfF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (HBLAN), активированных ионами марганца и европия, с целью получения сведений о степени окисления и пространственном распределении ионов активаторов. Обнаружено смещение полосы люминесценции марганца от зеленой (545 нм) до красной (610 нм) области и появление дополнительных линий в спектре ЭПР марганца при замещении BaF_2 на $BaCl_2$ в стекле ZBLAN. Количественно оценено отношение концентрации свободных ионов-активаторов к их концентрации в кластерах. Показано, что при больших концентрациях ионы марганца и европия находятся в кластерных образованиях и лишь малая часть — в виде изолированных ионов.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, модификация, люминесценция, ЭПР, ионы марганца и европия, стеклокерамика

DOI: 10.1134/S0002337X19110034

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы и стекла, активированные переходными и редкоземельными элементами, широко применяются в оптической и лазерной технике. Одной из важных задач развития современных световых технологий является разработка светодиодных источников, излучающих теплый белый свет. Существующие светодиодные источники света содержат синий или УФ-светодиод и люминофор для дополнения спектра излучения светодиода до белого света. Низкий индекс цветопередачи и высокая цветовая температура излучения источника делают белый свет холодным и некомфортным для человеческого глаза. Добавление люминофора, имеющего красную люминесценцию и возбуждаемого излучением синего светодиода, считается решением данной проблемы [1].

В настоящее время в качестве возможного материала для красных люминофоров вызывают интерес соединения, содержащие ионы марганца. Люминесцентные материалы, содержащие ионы Mn^{4+} , могут иметь узкополосный спектр излучения, полностью попадающий в красную спек-

тральную область [2]. Вследствие того что спектр люминесценции ионов Mn^{4+} во многих фторидных кристаллических матрицах расположен в спектральной области, близкой к оптимальной длине волны 630 нм, большое внимание привлекают фторидные соединения A_2BF_6 ($A = Na, K, Rb, Cs$) и ABF_6 ($A = Ba, Zn$), ($B = Si, Ge, Ti, Zr, Sn$), содержащие ионы Mn^{4+} [3]. Также получен красный люминофор на основе фторфосфатных стекол, активированных ионами Mn^{2+} [4]. В качестве матриц для активации марганцем могут представлять интерес фторцирконатные стекла, имеющие низкие безызлучательные потери благодаря низкочастотному фонному спектру [5, 6]. Фторцирконатные стекла и стеклокерамика, легированные Eu^{2+} , оказались перспективными для применения в медицинской диагностике в качестве матрицы для рентгеновских экранов, используемых для визуализации рентгеновского излучения [7–9].

Цель работы — изучение люминесценции ионов марганца и европия, структуры их распределения и степени окисления в матрицах фтор-

Таблица 1. Составы исследованных образцов

Образец	Состав, мол. %	Концентрация MnO_2 , мол. %	Концентрация EuF_2 , мол. %
1	$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	0.5	
2	$58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$	0.5	
3	$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$		1
4	$58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$		1.25
5			0.1

цирконатных и фторгафнатных модифицированных стекол. В работе использовали модификацию стекол ионами хлора для изменения их свойств непосредственно при синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезировали фторцирконатные стекла состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (ZBLAN). Фторгафнатные стекла получали путем полного замещения ZrF_4 на HfF_4 (HBLAN), а модифицированные стекла – путем полного замещения BaF_2 на BaCl_2 :ZBLAN(Cl) или HBLAN(Cl). Ионы-активаторы вводили в виде MnO_2 , EuF_2 в концентрациях 0.1–2 мол. %. Для синтеза стекол использовались следующие исходные вещества: ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), HfF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), BaF_2 (Lanhit Ltd., 99.998%), LaF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%), AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), NaF (Merck, 99.99%), MnO_2 (пирролюзит β - MnO_2 , Lanhit Ltd., 99.99%), BaCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%), EuF_2 (Lanhit Ltd, 99.99%). Образцы стекол синтезировали при 800–950°C в зависимости от состава

одновременно в нескольких стеклоуглеродных тиглях, помещенных в кварцевый реактор, заполненный аргоном.

Спектры люминесценции измеряли при комнатной температуре на спектрометре СДЛ-1 при возбуждении светодиодом с длиной волны излучения 370 нм. Спектры ЭПР регистрировали стационарным методом в X-диапазоне (частота ~9 ГГц) на спектрометре Bruker ER 200 D при 300 К.

В табл. 1 приведены составы синтезированных образцов стекол, активированных MnO_2 и EuF_2 . Номера образцов стекол, упоминаемых далее, соответствуют номерам в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции стекол ZBLAN:0.5% MnO_2 (образец 1, кривая 1) и ZBLAN(Cl):0.5% MnO_2 (образец 2, кривая 2) при возбуждении на 370 нм. В спектре люминесценции стекла, не содержащего хлор, присутствует зеленая полоса излучения с максимумом при 545 нм, идентифицированная как полоса излучения иона Mn^{2+} , обусловленная переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ [10]. Введение хлора вызывает смещение максимума излучения в длинноволновую область до 610 нм и увеличение ширины полосы излучения, вызванное изменением локального окружения ионов Mn^{2+} при частичной замене ионов фтора на ионы хлора в ближайшем окружении ионов Mn^{2+} [10].

В спектрах люминесценции синтезированных стекол, активированных EuF_2 , отсутствовало излучение двухвалентного европия. Спектры люминесценции стекол содержали линии Eu^{3+} , что указывает на частичное окисление Eu^{2+} до Eu^{3+} в расплаве во время синтеза стекла. После термообработки стекол, содержащих хлор, наблюдали люминесценцию, которая может быть идентифицирована как люминесценция Eu^{2+} . На рис. 2 представлен спектр люминесценции образца 3 (HBLAN(Cl):1% EuF_2) после термообработки 40 мин при температуре 300°C. При возбуждении на 370 нм в нем наблюдается люминесценция в области 380–430 нм. Следует отметить, что в

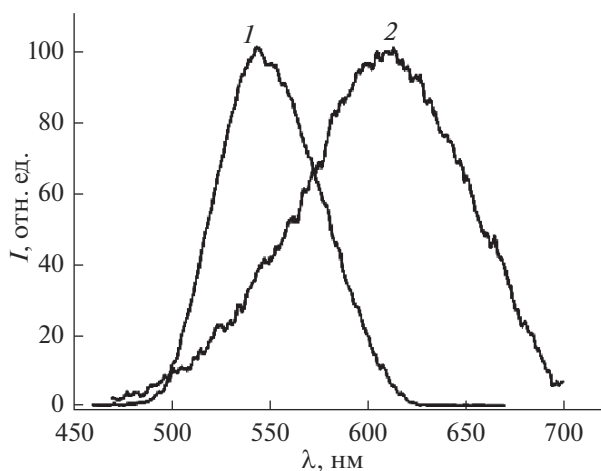


Рис. 1. Спектры люминесценции фторцирконатных стекол, активированных MnO_2 : 1 – ZBLAN–0.5% MnO_2 (образец 1), 2 – ZBLAN(20BaCl₂)–0.5% MnO_2 (образец 2).

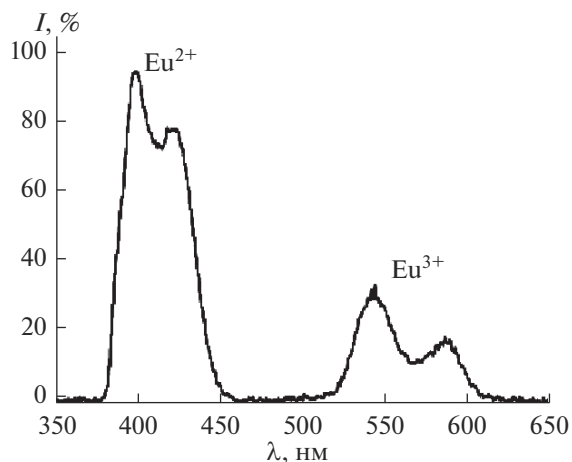


Рис. 2. Спектр люминесценции HBLAN(20BaCl₂)–1% EuF₂ (образец 3) после термообработки 40 мин при температуре 300°C.

спектрах люминесценции стекол, не содержащих хлора, мы не обнаружили появления полос люминесценции Eu²⁺ после термообработки.

С целью получения сведений о степени окисления ионов марганца и европия в стеклах были сняты и проанализированы спектры ЭПР. На рис. 3 представлен спектр ЭПР образца 1. В спектре отчетливо видны шесть линий сверхтонкой структуры (СТС), возникающих за счет взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ⁵⁵Mn, спин которого $I = 5/2$ [11]. Особенность рассматриваемых спектров ионов марганца состоит в том, что расстояние между линиями, соответствующими проекциям спина ядра ⁵⁵Mn $I = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$, несколько увеличивается в указанной последовательности: расстояние между линиями в высокополевой части спектра несколько больше по сравнению с низкополевой. По этой причине параметр спектра – константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_{\text{ср}}$ – составляет 1/5 расстояния между крайними линиями секстета и равняется для ⁵⁵Mn 10.4 мТл.

Как видно из рис. 3, спектр ЭПР представляет собой результат наложения секстета СТС на синглет с шириной, сопоставимой с суммарной величиной расщепления. В случае образца 1 она равна 52.0 мТл (рис. 3). Наиболее вероятная причина появления в спектрах ЭПР широкой линии – это наличие кластерных образований. Диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами ионов, расположенных в кластерах на близких расстояниях, приводят к увеличению ширины линии и к смазыванию сверхтонкой структуры. Таким образом, ионы марганца находятся в двух состояниях: в виде изолированных ионов, регистрируемых по спектрам ЭПР с СТС, и в кластерных образованиях, регистрируемых в виде широких

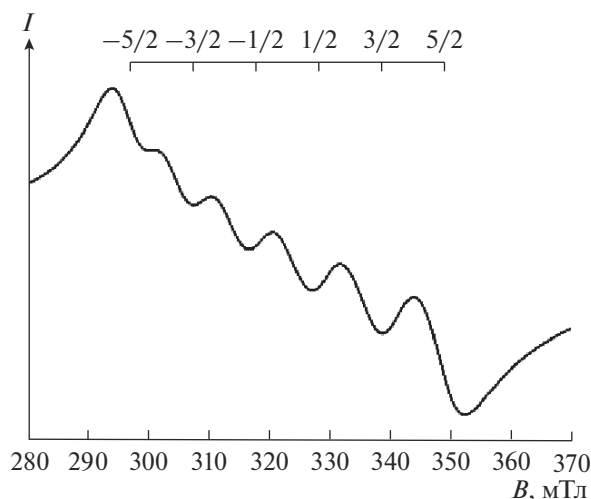


Рис. 3. Спектр ЭПР образца 1 при 300 К.

линий. Представляет интерес охарактеризовать это количественно.

Для оценки количества ионов в изолированном состоянии N_1 и в кластерах N_2 в образце 1 воспользуемся формулой [11]

$$N = kI\Delta H_{\text{max}}^2, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от формы линии ЭПР-спектра, I – интенсивность линии, ΔH_{max} – ширина линии между точками максимального наклона.

Очевидно, что основной вклад в величину N , при сопоставимых величинах I , дает ширина линии. Отношение N_1/N_2 составляет 8%. В спектрах образцов с содержанием MnO₂ 1 мол. % это соотношение еще меньше [12], т.е. при увеличении концентрации MnO₂ количество ионов в кластерах растет.

Различия в спектре образца 2 проявляются при анализе СТС (рис. 4). Если в образце 1 линии СТС отчетливо разделяются между собой, то в образце 2 между первой и второй линиями появляется дополнительный пик, а в дальнейшем на внутренних линиях появляются точки перегиба, свидетельствующие о близком расположении двух линий.

Появление двух линий при частичной замене фтора хлором может быть связано либо с образованием двух разных центров марганца, содержащих в качестве лигандов ионы фтора или ионы хлора, либо с наличием марганца в двух разных степенях окисления. Несмотря на то что марганец вводили в шихту в четырехвалентном состоянии, его степень окисления в стекле не очевидна. Ввиду неустойчивости состояния марганца 4+ и высокотемпературных условий получения стекол есть определенная вероятность его перехода в со-

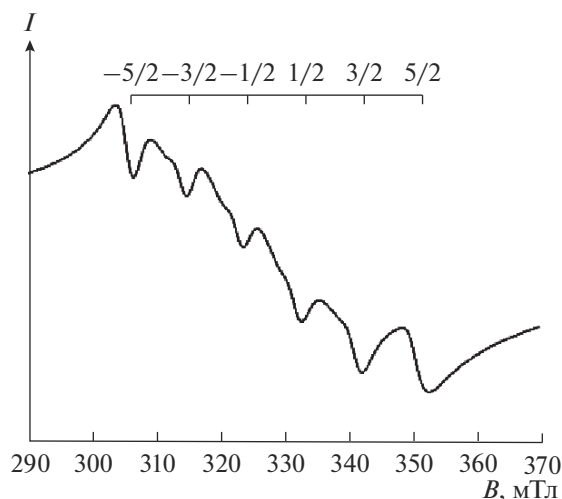


Рис. 4. Спектр ЭПР образца 2 при 300 К.

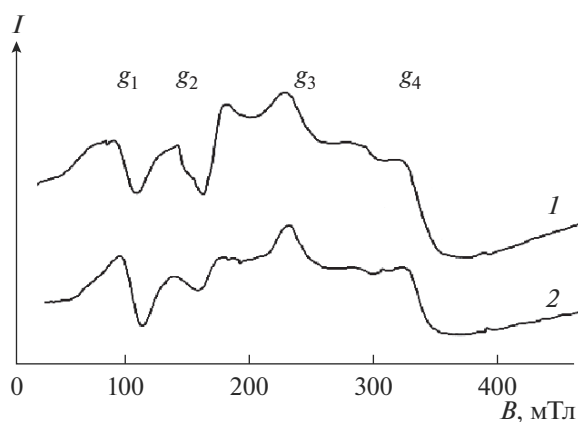


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов стекла HBLAN, активированных EuF_2 , при 300 К: 1 – образец 4, 2 – 5.

стояние $2+$. Известно, что g -факторы Mn^{2+} и Mn^{4+} отличаются незначительно и в малых пределах изменяются в зависимости от природы матрицы. Для Mn^{2+} характерны несколько большие величины констант сверхтонкого расщепления по сравнению с Mn^{4+} [13]. В связи с этим можно предположить, что спектры стекол $\text{ZBLAN}-0.5\% \text{MnO}_2$ в большей степени соответствуют состоянию Mn^{2+} .

Величина a_{cp} , вычисленная из расстояния между очевидными крайними линиями секстета, составляет 9 мТл. Для оценки величины a_{cp} внутреннего секстета выбрали четыре низкополевые линии отчетливых “квазидублетов”. Полученная величина a_{cp} оказалась равной 6.6 мТл. На этом основании допустимо предположить, что в $\text{ZBLAN}(\text{Cl}):0.5\% \text{MnO}_2$ марганец находится в двух степенях окисления: Mn^{2+} с констан-

той СТС 9 мТл и Mn^{4+} с константой СТС 6.6 мТл. Другое возможное объяснение основано на предположении, что в $\text{ZBLAN}(\text{Cl}):0.5\% \text{MnO}_2$ наряду с центрами, в которых ионы Mn^{2+} окружены ионами F^- , появляются центры, в которых ионы Mn^{2+} имеют в ближайшем окружении ионы Cl^- , что должно привести к появлению дополнительных линий без изменения валентного состояния ионов марганца. Центрам с ионами хлора в ближайшем окружении ионов Mn^{2+} можно приписать красное смещение полосы люминесценции в $\text{ZBLAN}(\text{Cl}):0.5\% \text{MnO}_2$ (рис. 1, кривая 2).

Несмотря на то что люминесценция Eu^{2+} в стеклах ZBLAN не возбуждалась, измерения ЭПР указывают на присутствие двухвалентного европия [14, 15]. На рис. 5 представлены ЭПР-спектры образцов стекол HBLAN при концентрациях EuF_2 1.25 и 0.1 мол. % (образцы 4 и 5). Так как проявление люминесценции зависит от концентрации европия, исследование распределения ионов активатора имеет важное значение.

В слабых кристаллических полях, сопоставимых по энергии с квантами сверхвысокочастотных колебаний, в нашем случае ЭПР-спектрометра X -диапазона (~ 9 ГГц), спиновые уровни претерпевают расщепления, проявляющиеся в виде ряда резонансных линий. Линии, представленные на рис. 5, соответствуют следующим величинам g -факторов: $g_1 = 6.03$, $g_2 = 4.28$, $g_3 = 2.67$ и $g_4 = 1.95$. Широкую линию с g_4 относят к кластерным образованиям ионов, а узкие линии – к изолированным ионам. Это отнесение основано на том, что во всех спектрах ионов Eu^{2+} и Gd^{3+} , зарегистрированных в различных матрицах и при различных концентрациях, соотношение интенсивностей линий g_1 , g_2 и g_3 постоянно, а по отношению к линии g_4 изменяется в зависимости от перечисленных условий [16–18]. Дополнительным доводом в пользу отнесения линии с g_4 -фактором, близким к 2, к кластерным образованиям является ширина этой линии.

Таким образом, из данных ЭПР следует определенная неоднородность в распределении ионов Eu^{2+} во фторгафнатном стекле. Ввиду сложности спектра индивидуальных частиц и его наложении на спектр кластеров трудно провести абсолютные сравнения в содержании этих фаз. Для относительного сравнения можно использовать линию, соответствующую g_1 , которая практически не перекрывается с соседними линиями. С другой стороны, известно, что линия с g_4 является симметричной. В спектрах ЭПР, записанных на более высоких частотах – 20 [15] и 30 ГГц [16], отсутствует наложение линий, и линия с g_4 имеет симметричный вид. Для определения содержания свободных ионов и кластеров в стекле использовали формулу (1).

В образце 4, содержащем 1.25 мол. % EuF_2 , отношение амплитуд линий g_1/g_4 равно 0.5, а отношение величин N_1/N_4 составляет 0.02, тогда как в образце 5, содержащем 0.1 мол. % EuF_2 , $N_1/N_4 = 0.16$. Таким образом, при уменьшении концентрации EuF_2 относительное содержание кластерных образований уменьшилось в 8 раз, при приблизительно равенстве амплитуд линий.

Представляет интерес качественно оценить отношение полной концентрации свободных ионов к концентрации в кластерах. Отношение интенсивностей сигналов g_1, g_2, g_3 друг к другу не зависит от концентрации активатора, поскольку полностью определяется свойствами матрицы. По амплитудам сигналов g_1, g_2, g_3 (рис. 5, спектр 2) можно составить приблизительную пропорцию 1 : 0.5 : 1. Таким образом отношение $(N_1 + N_2 + N_3)/N_4$ увеличится в 2.5 раза и составит значение 0.4. Это означает, что при концентрации EuF_2 0.1 мол. % количество свободных ионов и ионов в кластерах примерно одинаково. При больших же концентрациях основная часть ионов сосредоточена в кластерах.

Представляется важным поиск составов стекол различных стеклообразующих систем, для которых отношение N_1/N_4 максимально, поскольку однородность распределения активатора имеет существенное значение для практического использования стекол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во фторцирконатном стекле, легированном MnO_2 , при полном замещении BaF_2 на BaCl_2 , наблюдали длинноволновое смещение зеленой полосы люминесценции Mn^{2+} в красную область до 610 нм и уширение полосы люминесценции, связанные с встраиванием ионов хлора в ближайшее окружение ионов марганца. Сопоставление спектров люминесценции и спектров ЭПР обнаруживает определенные корреляции между ними. Показано, что в спектре ЭПР стекла ZBLAN:0.5% MnO_2 представлена одна парамагнитная субстанция Mn^{2+} , а спектр ЭПР стекла ZBLAN(Cl):0.5% MnO_2 свидетельствует о присутствии двух видов частиц марганца с различными константами СТС. Этими частицами могут быть либо ионы марганца в двух степенях окисления — Mn^{2+} и Mn^{4+} , либо ионы Mn^{2+} находящиеся в различном локальном окружении ионами F^- или Cl^- , что также может приводить к изменению величины константы сверхтонкого расщепления. Синтезированные фторидхлоридные стекла, активированные ионами марганца, имеют перспективы применения в качестве красного люминофора в диодах белого света.

В фторгафнатном стекле, легированном EuF_2 , при замещении BaF_2 на BaCl_2 после термообработки обнаружена голубая люминесценция, характерная для ионов Eu^{2+} , в области 380–450 нм. Исследовано влияние концентрации активатора EuF_2 на отношение содержания свободных ионов Eu^{2+} к ионам в кластерах в стеклах типа ZBLAN.

Показано, что в синтезированных стеклах при больших концентрациях ионы марганца и европия находятся в кластерных образованиях и лишь малая часть в виде индивидуальных ионов. Уменьшение концентрации активатора приводит к увеличению доли свободных ионов и повышению однородности распределения активатора в матрице изученных стекол.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование в части изучения оптических свойств и ЭПР-спектроскопии ионов марганца выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00407).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН и ИОФ РАН, функционирующих при поддержке государственного задания ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН и ИОФ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin Y.C., Karlsson M., Bettinelli M.* Inorganic Phosphor Materials for Lighting // Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices. Topics in Current Chemistry Collections / Eds. Armaroli N., Bolink H. N.Y.: Springer, 2017. P. 308–355.
2. *Li G., Qi S., Li P., Wang Z.* Research Progress of Mn Doped Phosphors // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38318–38334.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06026B>
3. *Xu Y.K., Adachi S.* Properties of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ Red Phosphors Synthesized by Wet Chemical Etching // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013525-1–013525-8.
<https://doi.org/10.1063/1.3056375>
4. *Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никонов Н.В., Рохмин А.С.* Люминесценция марганца во фторфосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 6. С. 36–39.
5. *Boulard B.* Fluoride Glasses and Planar Optical Waveguides // Functionalized Inorganic Fluorides / Ed. Tressaud A. Wiley, 2010. Ch. 11. P. 331–346.
6. *Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., Moiseeva L.V., Fedorov V.A.* Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties, and Application // Inorg. Mater. 2009. V. 45. P. 1477–1493.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509130032>
7. *Schweizer S., Johnson J.A.* Fluorozirconate-Based Glass Ceramic X-ray Detectors for Digital Radiogra-

- phy // *Radiat. Meas.* 2007. V. 42. P. 632–637.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.056>
8. *Schweizer S., Henke B., Miclea P.T., Ahrens B., Johnson J.A.* Multi-functionality of Fluorescent Nanocrystals in Glass Ceramics // *Radiat. Meas.* 2010. V. 45. P. 485–489.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.029>
9. *Edgar A., Williams G.V.M., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M.* Optical Properties of a High-Efficiency Glass Ceramic X-ray Storage Phosphor // *Radiat. Meas.* 2004. V. 38. P. 413–416.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2003.12.031>
10. *Buñuel M.A., Alcalá R., Cases R.* Optical Study of Mn²⁺ Ions Environments in Fluorochlorozirconate and Fluorobromozirconate Glasses // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 9343–9358.
<https://doi.org/10.1063/1.476854>
11. *Вертиц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. С. 277–337.
12. *Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Моисеева Л.В., Жидкова И.А., Денисов Г.Л., Федоров В.А.* Спектры ЭПР и структура распределения ионов марганца в модифицированных фторцирконатных стеклах // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 7. С. 756–759.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19070042>
13. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии: пер. с англ. Марова И.Н. М.: Мир, 1970. С. 341–434.
14. *Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Демина Л.И., Жидкова И.А., Солодовников С.П., Федоров В.А.* Оптические свойства активированных европием стекол на основе фторида гафния // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 10. С. 1102–1105.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16100055>
15. *MacFarlane D.R., Newman P.J., Cashion J.D., Edgar A.* In Situ Generation of Eu²⁺ in Glass-Forming Melts // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 256–257. P. 53–58.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00470-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00470-6)
16. *Brodbeck C.M., Iton L.E.* The EPR Spectra of Gd³⁺ and Eu²⁺ in Glassy Systems // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 4285–4299.
<https://doi.org/10.1063/1.449041>
17. *Legein C., Buzare J.Y., Silli G., Jacoboni C.* The Local Field Distribution of Gd³⁺ in Transition Metal Fluoride Glasses Investigated by Electron Paramagnetic Resonance // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 4339–4350.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/23/023>
18. *Furniss D., Harris E.A., Hollis D.B.* EPR of Gd³⁺ and Eu²⁺ in Fluorozirconate Glasses // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. L147–L150.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/10/002>