НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1362–1370

УДК 546.161

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2020 г. С. Х. Батыгов[1], М. Н. Бреховских[2, *], Л. В. Моисеева[1], Р. М. Закалюкин[3]

[1]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия*

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

[3]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия*

**e-mail: mbrekh@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.
После доработки 12.07.2020 г.
Принята к публикации 21.07.2020 г.

Синтезированы стекла в системе ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF с частичным замещением ионов фтора ионами хлора, легированные ErF_3. Исследована кристаллизация хлорзамещенных стекол с разными концентрациями $BaCl_2$ и ErF_3. Определены фазы выделения, образующиеся при термообработке стекол. Исследовано влияние замещения фтора хлором на оптическое поглощение и ИК-люминесценцию стекол. Показано, что замещение фтора хлором приводит к длинноволновому смещению УФ-края поглощения стекла и к появлению дополнительного поглощения в видимой области. Зафиксированы значительные изменения формы полос люминесценции 0.98 и 1.55 мкм ионов Er^{3+}, связанные с образованием кристаллических фаз при термообработке стекол.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, термообработка, фазы выделения, оптическое поглощение, ИК-люминесценция, Er^{3+}

DOI: 10.31857/S0002337X20120039

ВВЕДЕНИЕ

Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные РЗЭ, представляют большой интерес для применения в различных областях оптоэлектроники. К таким материалам можно отнести стекла на основе фторидов тяжелых металлов, имеющие диапазон пропускания в области 0.2–9 мкм [1]. В последние годы активно исследуется прозрачная стеклокерамика на основе фторидных стекол, в частности фторцирконатных, представляющая собой двухфазную систему, состоящую из стеклянной матрицы с диспергированными в ней тонкодисперсными частицами кристаллической фазы, легированной РЗЭ. При сегрегации РЗЭ в кристаллические области могут быть получены стеклокерамики, близкие по спектральным и лазерным свойствам к активированным монокристаллам и керамике.

Для регулирования состава кристаллической фазы фторидные стекла модифицируют путем частичного замещения фтора хлором или бромом. Изначально исследования по модификации состава фторидных стекол анионами хлора проводились для повышения устойчивости стекол к кристаллизации, расширения ИК-диапазона пропускания, подбора составов сердцевины и оболочки волоконных световодов с заданной разностью показателей преломления, совместимых по температурной зависимости вязкости и коэффициентам термического расширения [2, 3]. Фторцирконатные стекла с хлоридными и бромидными кристаллическими фазами выделения, активированными РЗ-ионами, представляют значительный интерес в качестве активной матрицы для лазеров среднего ИК-диапазона [4–6], в биомедицинской диагностике [7, 8] и для сцинтилляционных датчиков [9, 10].

Стеклокерамика может сохранять оптическую прозрачность при содержании кристаллической фазы до 90% [11]. Размер кристаллитов может варьироваться от 5 нм до 200 мкм, а размер и распределение кристаллической фазы сильно влияют на оптические свойства стеклокерамики [12]. Для получения стеклокерамики важно опреде-

лить температуры стадий термической обработки стекол, обеспечивающих кристаллизацию нужных микроструктур внутри стеклянной матрицы. Процессы кристаллизации, в частности кинетика зарождения и роста кристаллических фаз выделения, в различного типа фторидных стеклах изучены в [13–18]. Рассеяние света в фторцирконатной стеклокерамике, содержащей наночастицы хлорида бария, исследовано в [19]. Легированные Er^{3+} фторидные стекла исследуются с целью создания медицинских волоконных лазеров с длиной волны излучения 2.7 мкм, волоконных усилителей на длине волны 1.55 мкм для оптоволоконных линий связи, а также ап-конверсионных лазеров [20, 21].

В настоящей работе с целью изучения особенностей кристаллизации хлорзамещенных стекол в системе ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF (ZBLAN) исследованы фазы выделения в зависимости от времени и температуры термообработки в атмосфере аргона. Исследовано также влияние замещения хлором и термообработки на оптическое поглощение и ИК-люминесценцию ионов эрбия в синтезированных стеклах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторид-хлоридные цирконатные стекла синтезировали из смеси исходных фторидов, при этом BaF_2 полностью или частично замещался на $BaCl_2$. Концентрация вводимых хлоридов варьировалась от 5 до 20 мол. %. Для синтеза стекол использовались следующие исходные вещества: ZrF_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%), $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), ErF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%). Легированные ErF_3 образцы получали из предварительно синтезированных базовых составов $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ (ZBLAN), $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ (ZBLAN(20Cl)) и $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ (ZBLAN(14Cl)) с концентрациями ErF_3 от 0.2 до 4 мол. %. Образцы стекол синтезировали одновременно в нескольких стеклоуглеродных тиглях, помещенных в кварцевый реактор, заполненный аргоном. После плавления при 900°C реактор с образцами извлекался из печи и охлаждался в токе аргона до комнатной температуры.

Кристаллизацию стекол изучали методами дифференциального термического анализа (**ДТА**) и рентгенофазового анализа (**РФА**).

Установка для записи кривых ДТА включает в себя нагревательный блок, внутри которого находится калориметрическая ячейка, состоящая из термопарного датчика с держателем образца; устройство сопряжения термопарного датчика с компьютером, в качестве которого используется 4-канальный аналоговый цифровой преобразователь АЦП с встроенной программой QM Lab. Рабочий диапазон температур нагревательного блока составляет 20–1000°C. Точность измерения температур – 0.05°C. Эталоном является прокаленный оксид алюминия. Навески исследуемого образца и эталона массой 0.5 г в сосудиках из платины помещаются в ячейку, которая затем заполняется аргоном.

Термообработку проводили в токе аргона в печи отжига, при этом образец помещали в стеклоуглеродный тигель, наполненный графитовым порошком для равномерного распределения температуры по объему тигля. После выдержки при заданном времени термообработки образец быстро извлекался из реактора и охлаждался.

Фазовый состав образцов после термообработки исследовали с помощью РФА при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом CuK_α-излучении. Данные дифракции записаны в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° и с шагом 0.005°, время накопления 0.3 с/шаг. Для идентификации термообработанных образцов использовали пакет программ EVA (Bruker) и базу кристаллографических данных ICDD PDF-2.

Также съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор) при нагревании от комнатной температуры до 300°C со скоростью 2°C/мин (5 мин на 10°C), с выдержкой при записи 3 ч 45 мин.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Cary 5000 в области 200–2000 нм. Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 в области 900–2900 нм при комнатной температуре. Для возбуждения люминесценции использовали светодиод 370 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по синтезу стекол с различной степенью замещения ионов фтора ионами хлора показали, что при охлаждении расплава стекла концентрация хлора лимитируется частичной кристаллизацией расплавов [22]. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имеет место при концентрации вводимого хлора ≤13 ат. %.

ДТА. В табл. 1 приведены составы, характеристические температуры стеклования (t_g), начала кристаллизации (t_x) и плавления (t_m), а также кри-

Таблица 1. Характеристические температуры исследуемых стекол

Состав шихты	t_g, °C	t_{x1}, °C	t_x, °C	t_m^*, °C	$t_x - t_g$, °C
$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ (ZBLAN)	278		346	465	68
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ (ZBLAN(14Cl))	252	308	338	436	86 56**
$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF + 4ErF_3$ (ZBLAN(14Cl)-4Er)	257	319	345	440	88 62**
$58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ (ZBLAN(20Cl))	244	296	346	439	102 52**
$58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF + 2ErF_3$ (ZBLAN(20Cl)-2Er)	250	310	340	456	90 60**

* Температура начала плавления.
** Значения разности температуры начала кристаллизации первого экзотермического пика t_{x1} и температуры стеклования t_g.

терии устойчивости некоторых синтезированных стекол.

Анализ кривых ДТА показал, что введение хлора приводит к снижению температуры стеклования t_g по сравнению с t_g фторидного стекла и появлению относительно слабого экзотермического пика t_{x1} при температуре ниже температуры кристаллизации t_x фторидных стекол. Можно отметить, что низкотемпературный пик кристаллизации имеет место при соотношениях Cl/F более 1/30. Во фторид-хлоридных стеклах значительно бóльший экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией стеклянной основы, наблюдается при температурах, близких к t_x фторидных стекол. Рассчитаны критерии устойчивости стекол к кристаллизации ($\Delta t = t_x - t_g$) [23], значения которых находятся в интервале 70–100°C для исследованных составов. Следует отметить, что замещение фторида бария хлоридом бария в указанных концентрациях не снижает устойчивости к кристаллизации.

РФА. Для определения кристаллических фаз выделения изучены образцы стекол после термообработки при разных температурах. РФА термообработанных фторид-хлоридных стекол проводился для двух составов стекол с разными концентрациями $BaCl_2$ – 20 и 14.4 мол. %. Анализ полученных дифрактограмм показал, что при термообработке стекла состава $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ вблизи температуры первого пика кристаллизации t_{x1} (300°C) первой и основной фазой выделения являются кристаллы орторомбического $BaCl_2$ (рис. 1). При этом увеличение времени термообработки вплоть до 9 ч не приводит к появлению других фаз. Ранее было показано, что при термообработке фторид-хлоридных гафнатных стекол вблизи температуры первого пика кристаллизации t_{x1} первой фазой выделения являются кристаллы гексагонального $BaCl_2$, а дальнейшая термообработка при более высокой температуре приводит к появлению более высокотемпературных, орторомбической и кубической, модификаций $BaCl_2$ [15, 24, 25].

При термообработке стекла состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ с меньшей концентрацией $BaCl_2$ (14.4 мол. %) первой фазой выделения также являются кристаллы орторомбического $BaCl_2$, но при увеличении времени термообработки происходит выделение фазы α-$LaZr_3F_{15}$. Для проверки полученного результата РФА данного состава был проведен при нагревании от комнатной температуры до 300°C со скоростью 2°C/мин, с выдержкой при записи 3 ч 45 мин. Результаты показывают, что основными фазами выделения стекла с меньшей концентрацией $BaCl_2$ (14.4 мол. %) являются орторомбический $BaCl_2$ и α-$LaZr_3F_{15}$ (рис. 2).

Анализировали дифрактограммы термообработанных легированных Er^{3+} фторид-хлоридных стекол, полученных из предварительно синтезированных базовых составов $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ и $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ с концентрациями ErF_3 от 0.2 до 4 мол. %. Так как ДТА показал, что характеристические температуры (температуры стеклования t_g и кристаллизации t_x) легированных стекол несколько выше, чем у нелегированных, термообработка велась при температуре вблизи пика кристаллизации этих стекол – 310°C.

Первой фазой выделения термообработанных образцов обоих составов являются кристаллы орторомбического $BaCl_2$. При дальнейшей термообработке, как при этой же температуре, так и при ее увеличении на 5–10°C, кроме кристаллов $BaCl_2$, происходит выделение фазы α-$LaZr_3F_{15}$. При этом в образцах с меньшей концентрацией

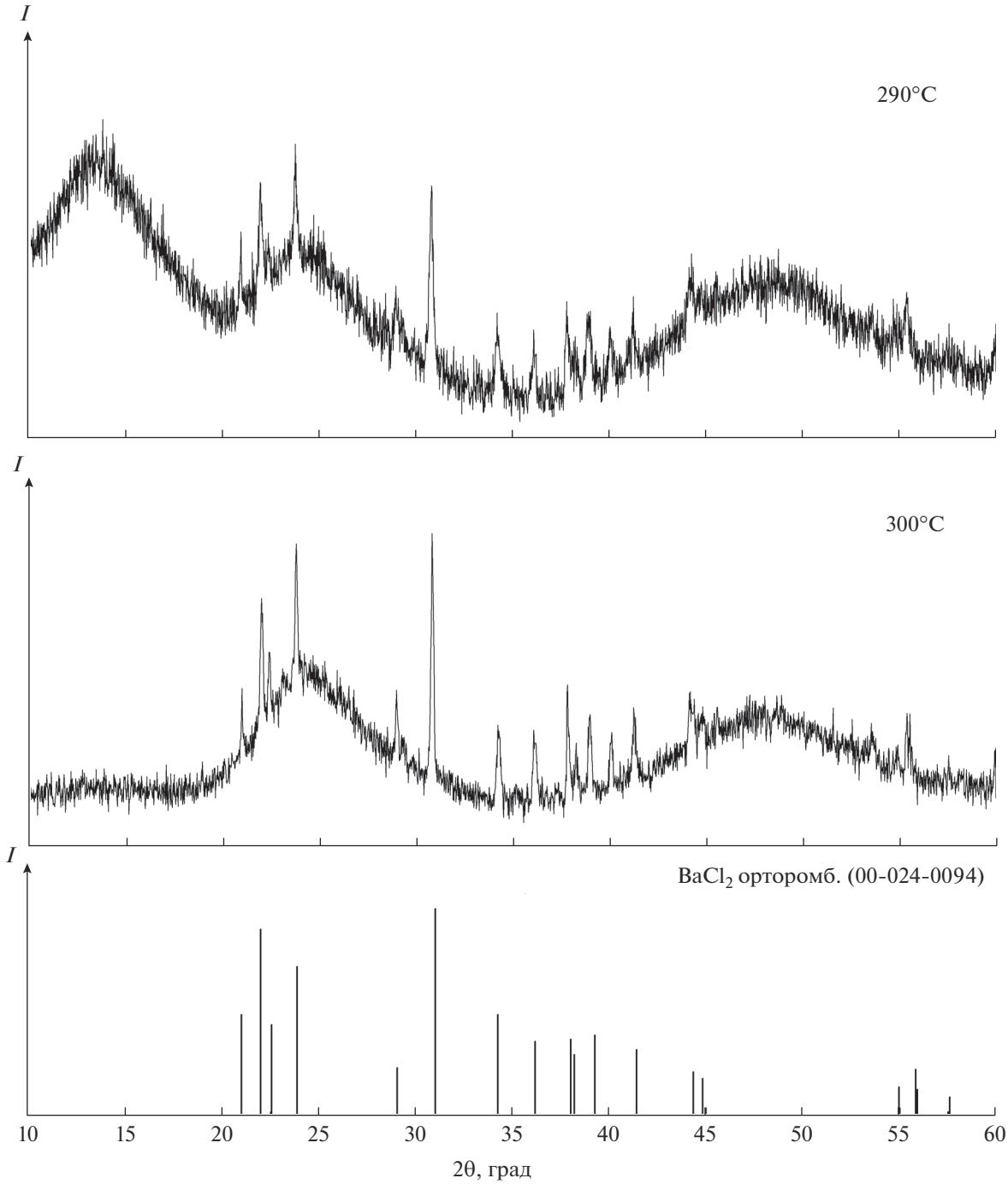

Рис. 1. Дифрактограммы образца ZBLAN(20Cl), термообработанного при 290°C (3 ч) и при 300°C (9 ч).

$BaCl_2$ (14.4 мол. %) присутствие фазы α-$LaZr_3F_{15}$ более ярко выражено. РФА термообработанных легированных образцов с концентрацией активатора 0.2–2 мол. % не показал наличия фаз, содержащих ион активатора. Тогда как на дифрактограммах термообработанных образцов, синтезированных с увеличенной концентрацией активатора (4 мол. %), видны пики, которые можно приписать орторомбической фазе ErF_3 (рис. 3). Также нужно отметить, что при синтезе легированных образцов из предварительно синтезированного базового стекла происходит обеднение состава хлором, что приводит к уменьшению количества $BaCl_2$ и появлению на дифрактограммах термообработанных образцов рефлексов, приписанных фазе $Ba_{12}Cl_5F_{19}$.

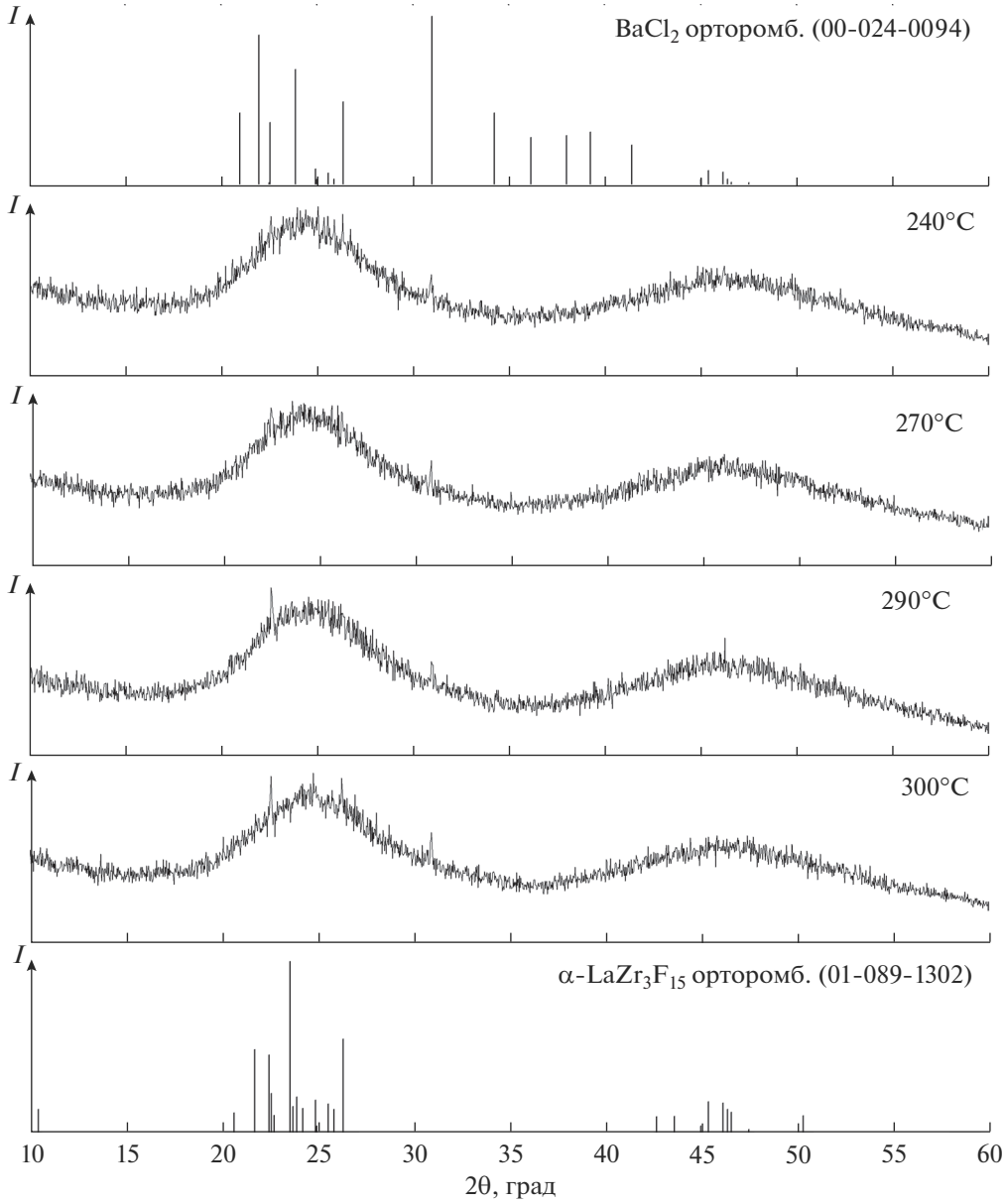

Рис. 2. Дифрактограммы образца состава ZBLAN(14Cl), термообработанного при нагревании от 240 до 300°C со скоростью 2°C/мин, с выдержкой при записи 3 ч 45 мин.

Оптическое поглощение. На рис. 4 показаны спектры поглощения фторидного и хлорзамещенного стекол, легированных ErF_3.

На спектрах видны полосы поглощения Er^{3+}, соответствующие переходам из основного состояния $^4I_{15/2}$ в возбужденные состояния. Конечные уровни переходов указаны на вставке рис. 4. Кроме того, замена BaF_2 на $BaCl_2$ вызывает смещение края поглощения стекла от 200 нм в ZBLAN-Er до 300 нм в ZBLAN(20Cl)-Er и появление дополнительного поглощения в области 400–850 нм, часть которого составляет полоса с максимумом около 475 нм (рис. 5). Эта полоса может быть выделена вычитанием кривой *1* из кривой *2* на рис. 4.

Предполагая, что УФ-край поглощения в ZBLAN соответствует полосе переноса заряда F^-–Zr^{4+}, край поглощения в ZBLAN(Cl) можно приписать полосе переноса заряда Cl^-–Zr^{4+}, поскольку при введении хлора во фторцирконатное стекло появляются дополнительные электронные переходы между Cl^- и Zr^{4+}. Полоса переноса заряда Cl^-–Zr^{4+} смещена в длинноволновую сторону, поскольку энергия переноса заряда в паре Cl^-–Zr^{4+} меньше, чем в паре F^-–Zr^{4+}, из-за мень-

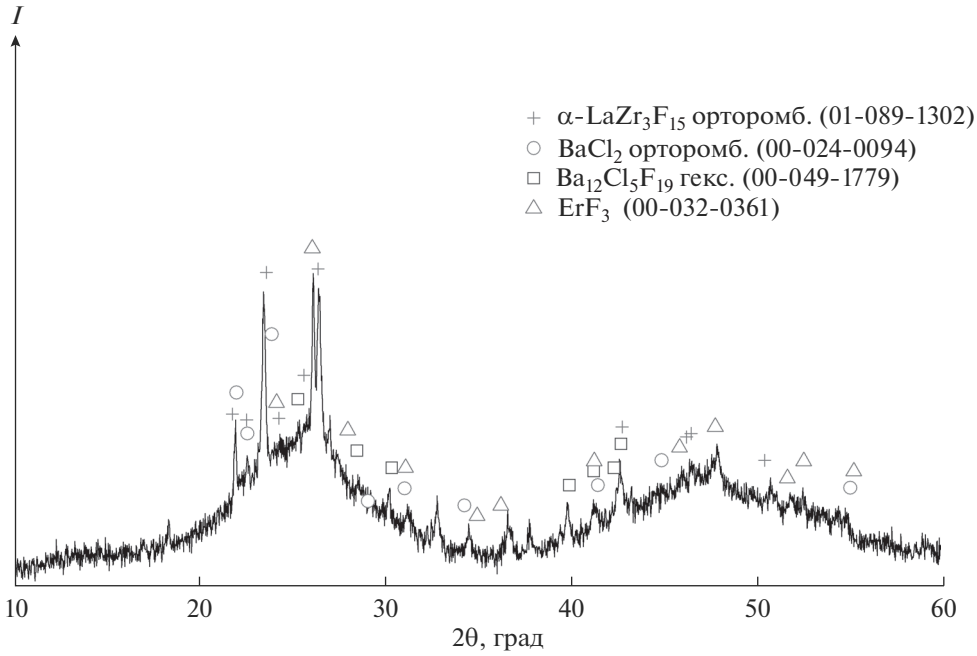

Рис. 3. Дифрактограмма образца ZBLAN(14Cl)-4Er, термообработанного при 310°C в течение 5.5 ч.

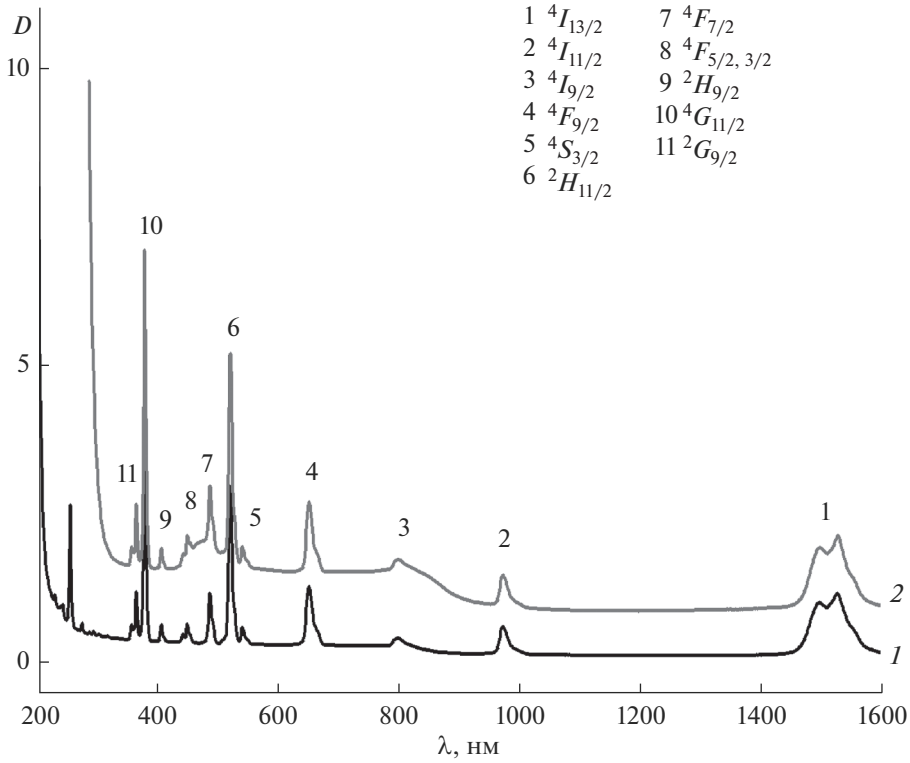

Рис. 4. Спектры поглощения стекол: *1* – ZBLAN-4Er, *2* – ZBLAN(20Cl)-4Er (кривая *2* смещена вверх для удобства сравнения спектров).

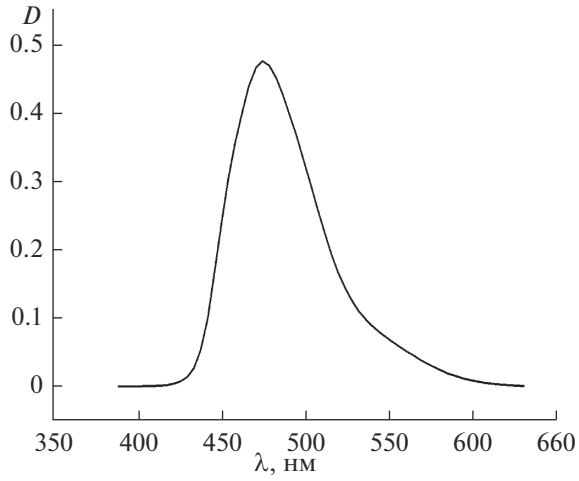

Рис. 5. Полоса дополнительного поглощения, вносимая хлором в ZBLAN.

шей энергии связи электрона в ионе Cl^-. Полоса 475 нм, очевидно, связана с дефектами, образующимися при введении хлора в сетку стекла. Интенсивность полосы 475 нм в ZBLAN(20Cl) примерно в 1.5 раза больше, чем в ZBLAN(14Cl), что дает основание предполагать непосредственное участие иона Cl^- в этом поглощении. Возможно, центр, ответственный за полосу 475 нм, содержит ион Cl^- по соседству с вакансией или иным дефектом сетки стекла. Бесструктурное поглощение в видимой области может быть связано с различными дефектами сетки, образующимися при замещении фтора хлором.

ИК-люминесценция. На рис. 6 показаны ИК-спектры люминесценции стекол ZBLAN-4Er и ZBLAN(14Cl)-4Er. Замещение фтора хлором вызывает некоторые изменения формы полос 0.98 и 1.55 мкм, а термообработка хлорзамещенного стекла приводит к значительным изменениям формы этих полос. Изменение формы полос люминесценции связано с изменением симметрии кристаллического поля для ионов Er^{3+} в результате замещения части ионов F^- ионами Cl^- в ближайшем окружении иона Er^{3+} в хлорзамещенном стекле или в результате вхождении эрбия в образующиеся кристаллические фазы при термообработке. На форму полосы 2.7 мкм ни замещение фтора хлором, ни термообработка не оказывают значительного влияния, что указывает на низкую чувствительность излучательного перехода $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ к кристаллическому полю.

Полосы 0.98 и 1.55 мкм измерены в одинаковых условиях, что позволяет сравнивать их интенсивности. Как видно из рис. 6, замещение фтора хлором ослабляет интенсивность полосы 1.55 мкм по отношению к полосе 0.98 мкм. Поскольку заселение уровня $^4I_{13/2}$ происходит в основном в результате безызлучательного перехода $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ослабление полосы 1.55 мкм может быть связано с уменьшением скорости безызлучательных переходов при замещении ионов F^- ионами Cl^- в ближайшем окружении иона Er^{3+}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации фторид-хлоридных цирконатных

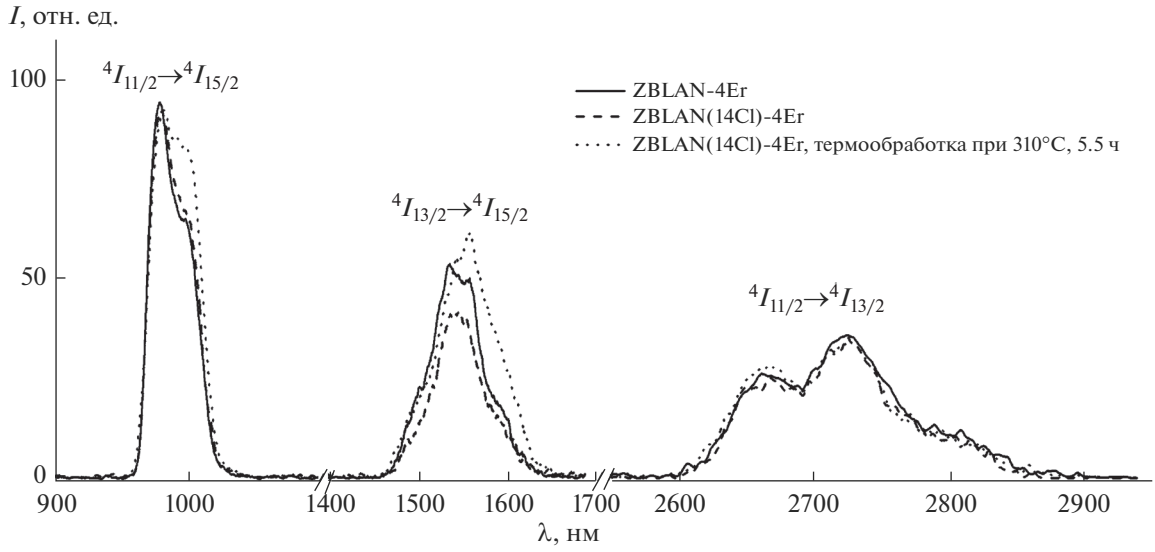

Рис. 6. ИК-спектры люминесценции ZBLAN-4Er и ZBLAN(14Cl)-4Er до и после термообработки.

стекол наблюдается при концентрации вводимого хлора ≤13 ат. %. Первичной фазой выделения являются кристаллы орторомбического $BaCl_2$, второй основной фазой выделения является фаза α-$LaZr_3F_{15}$. Дифрактограммы образцов, легированных ErF_3 в концентрации 0.2–2.0 мол. %, практически не отличаются от дифрактограмм нелегированных образцов, при концентрации активатора ≥4 мол. % появляются рефлексы, которые можно приписать кристаллизации орторомбической фазы ErF_3.

Замещение фтора хлором приводит к длинноволновому смещению УФ-края поглощения стекла, а также к появлению дополнительного поглощения в видимой области, в частности полосы с максимумом 475 нм. Термообработка стекла вызывает значительное изменение формы полос люминесценции 0.98 мкм (переход $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 1.55 мкм (переход $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), что может быть связано с люминесценцией эрбия в кристаллических фазах, образующихся при термообработке.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00149.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rault G., Adam J.L., Smektala F., Lucas J.* Fluoride Glass Compositions for Waveguide Applications // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. № 2. P. 165–173. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00425-0
2. *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. № 13. P. 1477–1493. https://doi.org/10.1134/s0020168509130032
3. *Chunlei Y., Zhang J., Wang G., Jiang Zh.* Effects of Chloride Substitution on the Chemical and Physical Properties and the Rystallization Behavior in Heavy Metal Fluoride Glasses // J. Alloys Comp. 2008. V. 461. № 1–2. P. 378–381. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.096
4. *Ahrens B., Eisenschmidt C., Johnson J.A., Miclea P.T., Schweizer S.* Structural and Optical Investigations of Nd-Doped Fluorozirconate-Based Glass Ceramics for Enhanced Upconverted Fluorescence // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 061905. https://doi.org/10.1063/1.2837542
5. *Zhu X., Peyghambarian N.* High-Power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect // Adv. OptoElectron. 2010. P. 501956. https://doi.org/10.1155/2010/501956
6. *Skrzypczak U., Pfau C., Bohley C., Seifert G., Schweizer S.* Particle Size Monitoring of $BaCl_2$ Nanocrystals in Fluorozirconate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 363. P. 205–208. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.039
7. *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. № 3–6. P. 485–489. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.029
8. *Alvarez C.J., Liu Y., Leonard R.L., Johnson J.A., Petford-Long A.K.* Nanocrystallization in Fluorochlorozirconate Glass-Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 11. P. 1–5. https://doi.org/10.1111/jace.12540
9. *Brekhovskikh M., Sukhoverkhov V., Fedorov V., Batygov S., Dmitruk L., Vinogradova N. et al.* // Influence of Fluorooxidizers on Scintillation Properties of Fluorohafnate Glass, Doped with Ce^{3+} // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277. № 11. P. 68–71. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00286-6
10. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А.* Стекла на основе тетрафторида гафния для сцинтилляторов // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 755–761.
11. *Mortier M., Monteville A., Patriarche G., Maze G., Auzel F.* New Progresses in Transparent Rare-Earth Doped Glass-Ceramics // Opt. Mater. 2001. V. 16. № 1–2. P. 255–267. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00086-0
12. *Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M.* Fluoride Materials for Optical Applications: Single Crystals, Ceramics, Glasses, and Glass-Ceramics // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132. № 12. P. 1165–1173. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.017
13. *Paßlick C., Johnson J.A., Schweizer S.* Crystallization Studies on Rare-Earth Co-Doped Fluorozirconate-Based Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 371–372. P. 33–36. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.042
14. *Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Егорышева А.В., Федоров В.А.* Кристаллизация фторид-хлоридных стекол на основе фторида гафния // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 66–71. https://doi.org/10.7868/S0002337X16010024
15. *Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Шукшин В.Е., Жидкова И.А., Егорышева А.В., Федоров В.А.* Кристаллизация стекол в системах ZrF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF и HfF_4–BaF_2–LaF_3–AlF_3–NaF, модифицированных ионами хлора и брома // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 194–201. https://doi.org/10.1134/S0002337X19020015
16. *Johnson J.A, Weber J.K.R., Kolesnikov A.I., Schweizer S.* Crystallization in Heat-Treated Fluorochlorozirconate Glasses // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 37. P. 375103. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/37/375103
17. *Jestin Y., Le Sauze A., Boulard B., Gao Y., Baniel P.* Viscosity Matching of New PbF_2–InF_3–GaF_3 Based Fluo-

ride Glasses and ZBLAN for High NA Optical Fiber // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 320. № 1–3. P. 231–237.
https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00019-X

18. *Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С.* Кристаллизация как причина фазовой неоднородности фторцирконатных стекол // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 30–49.

19. *Shepilov M.P.* On Light Scattering in Fluorozirconate Glass-Ceramics Containing $BaCl_2$ Nano-Crystals // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 839–846.
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.004

20. *Soundararajan G., Koughia C., Edgar A., Varoy Ch., Kasap S.* Optical Properties of Erbium-Doped Fluorochlorozirconate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 11–13. P. 2475–2479.
https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.053

21. *Tian Y., Xu R., Hu L., Zhang J.* Spectroscopic Properties and Energy Transfer Process in Er^{3+} Doped ZrF_4-Based Fluoride Glass for 2.7 μm Laser Materials // Opt. Mater. 2011. V. 34. № 1. P. 308–312.
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.004

22. *Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А.* Стеклообразование и кристаллизация хлор- и бромсодержащих стекол на основе фторида гафния // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 1023–1026.
https://doi.org/10.7868/S0002337X13090042

23. *Hruby A.* Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means DTA // Czech. J. Phys. B. 1972. V. 22. P. 1187–1193.
https://doi.org/10.1007/BF01690134

24. *Schweizer S., Hobbs L.W., Secu M., Spaeth J.-M., Edgar A., Williams G.V.M.* Photostimulated Luminescence in Eu-Doped Fluorochlorozirconate Glass Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 3. P. 449–451.
https://doi.org/10.1063/1.1593228

25. *Schweizer S., Hobbs L.W., Secu M., Spaeth J.-M., Edgar A., Williams G.V.M., Hamlin J.* Photostimulated Luminescence from Fluorochlorozirconate Glass Ceramics and the Effect of Crystallite Size // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 083522.
https://doi.org/10.1063/1.1872193