

Обзорная статья
УДК 544.236.2
DOI: 10.31857/S0869769824060125
EDN: HRBLEV

Новые стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M – Mn , Cd , Zn)

Л. Н. Игнатъева✉, Н. Н. Савченко, Ю. В. Марченко, В. А. Мащенко,
С. А. Сарин

Лидия Николаевна Игнатъева
доктор химических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ignatieva@ich.dvo.ru

Наталья Никифоровна Савченко
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
savchenko@ich.dvo.ru

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>

Вадим Анатольевич Мащенко
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
mashchenko@ich.dvo.ru

Сергей Александрович Сарин
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sarin@ich.dvo.ru

Аннотация. В статье обобщены результаты исследования новых стекол в системах $MnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 , $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 и $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 . Изучены термические характеристики стекол, выявлена роль фторинданных и фторниобатных компонентов в стеклообразовании и кристаллизационном поведении. Стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 ($M = Mn, Zn, Cd$) можно считать трехкомпонентными, их структуру формируют полиэдры NbO_2F_4 и NbO_3F_3 , InF_6 и полиэдры, формируемые MF_n . Показана возможность получения стеклокерамик. Для стекол в системах $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 и $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 зафиксирована фотолюминесценция, соответствующая уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм, зависящая от присутствия и концентрации в стекле трифторида индия. Люминесцентные свойства показывают только стекла, в которых по данным МУРР обнаружены наноразмерные включения, 9–13 нм.

Ключевые слова: стекла, структура, кристаллизация, люминесценция, стеклокерамика

Для цитирования: Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Машенко В.А., Сарин С.А. Новые стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 187–202. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060125>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, грант № 24-13-00133.

Review article

New glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) systems

L. N. Ignatieva, N. N. Savchenko, Yu. V. Marchenko, V. A. Mashchenko, S. A. Sarin

Lidiya N. Ignatieva

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatieva@ich.dvo.ru

Natalia N. Savchenko

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

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>

Vadim A. Mashchenko

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

Sergey A. Sarin

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

Abstract. The article summarizes the results of studying new glasses in the $MnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 , $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 and $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems. The thermal characteristics of glasses were studied, the role of fluorindate and fluoroniobate components in glass formation and crystallization behavior was revealed. Glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems can be considered three-component; their structure is formed by polyhedra of fluoroniobate (NbO_2F_4 and NbO_3F_3), InF_6 and polyhedra formed by MF_n . The possibility of obtaining glass ceramics has been demonstrated. For glasses in the $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 and $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems, the photoluminescence was detected corresponding to emission levels of 542, 573 and 673, 751 nm, depending on the presence and concentration of indium trifluoride in the glass. Luminescent properties are shown only by glasses in which nanoparticles, 9–13 nm, were detected according to SAXS data.

Keywords: glasses, structure, crystallization, luminescence, glass ceramics

For citation: Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Sarin S.A. New glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) systems. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):187–202. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060125>

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

Введение

Оксифторниобатные стекла, впервые полученные в 1991 г. [1], уже не одно десятилетие являются предметом интересов исследователей, занимающихся поиском стекломатериалов, пропускающих свет в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, объектов для новых лазерных источников, возможных ионных проводников, магнетооптических материалов и др. [2–8]. Вследствие того что в эти стекла одновременно входят и фтор, и кислород, можно получить системы, сочетающие устойчивость оксидных стекол, способность к многокомпонентности, присущей фторидным стеклам, и, соответственно, возможность введения в стекла компонентов, обеспечивающих функциональные свойства [3, 9–13]. Стекла на основе NbO_2F – типичный представитель оксифторидных стекол [3, 5]. При использовании NbO_2F в качестве стеклообразователя получены стекла как в двухфазной системе $\text{NbO}_2\text{-BaF}_2$, так и в системах со вторым стеклообразователем, AlF_3 , GaF_3 , MnF_2 [4, 8]. В ранних работах [1, 2] сообщалось о стеклах в системах $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-MeF}_n$ ($\text{MeF}_n\text{-ZnF}_2$, CdF_2 , NaF). В дальнейшем были получены стекла, содержащие помимо названных компонентов BiF_3 , GaF_3 , InF_3 [6, 9, 10]. Интерес к стеклам с трифторидами алюминия, галлия и индия был вызван тем, что эти компоненты, являясь сильными стеклообразователями, образуют в стекле собственные полиэдры, и сформированные системы имеют особенности структуры, свойств и кристаллизации, отличные от стекол с одним стеклообразователем.

Работы в этом направлении привели к получению стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-PbF}_2$, которые, как выяснилось, характеризуются более широкой областью стеклообразования, чем известная бинарная система $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2$ [14]. Диапазон изменения концентраций MnNbOF_5 составляет 25–70 моль%. Особенностью этих стекол является то, что основным компонентом, отвечающим за стеклообразование, служит не оксид или фторид ниобия, а комплексное соединение MnNbOF_5 . Однако за счет того, что в расплаве при 650 °C образуется устойчивый NbO_2F [15], сетки таких стекол, так же как и в случае стекол на основе NbO_2F [8], формируются ионами $(\text{NbOF})_6$, а ионы марганца со фтором образуют высококоординируемые полиэдры и играют роль стабилизатора. Комплексные оксифториды ниобия оказались удобными модельными объектами. Это связано с многообразием составов и строения оксифторидов ниобия, многообразием их термических и физико-химических свойств [16]. Получены стекла в системе $\text{CuNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{CuNbOF}_5\text{-PbF}_2$ [17], которые при сохранении структурного мотива и термических свойств оказались неустойчивыми к лазерному облучению, в отличие, например, от стекол систем $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$. Известны оксифторниобатные стекла, в состав которых входит K_2NbOF_5 [9], структурный мотив и способ их формирования отличается от стекол в вышеуказанных системах, и очень важную роль для формирования этих стекол играет второй стеклообразователь, AlF_3 или GaF_3 . Приведенное выше ставит целый ряд вопросов: диоксифторид ниобия или комплексный фторниобат перспективнее использовать при получении стекол; какие ди- или трифториды возможно вводить в состав стекольных систем и какие свойства появляются при их введении; один или два стеклообразователя; какова роль катиона комплексного соединения в формировании структуры и кристаллизации, а зачастую и свойств стекол на основе оксифторида ниобия. Решение этих вопросов предполагает проведение большого цикла исследований, рассмотрения стекол с различных позиций и обобщений результатов для различных серий стекол, в том числе и новых составов. Новые, полученные нами в последние годы стекла в системах на основе MnNbOF_5 (M-Mn, Cd, Zn), входят в цикл этих исследований. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18–20].

Материалы и методы

Для синтеза стекол использовали оксифторниобаты $\text{MnNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnNbOF}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, специально полученные по методике [21] дифторид бария и трифторид индия. Для получения трифторида индия использовали индий уксуснокислый марки «ч», который прокачивали в муфельной печи при 600–700 °C в течение часа и получали

оксид индия. При растворении оксида индия и добавлении к раствору в избытке фторида аммония получали аммонийную соль индия. Эту соль в расчете на необходимое количество трифторида индия вводили в шихту для получения стекла. В качестве стабилизатора при синтезе стекол использовали реактив безводного BaF_2 марки «хч».

Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в муфельной печи, время выдержки шихты при постоянной температуре (850–950 °С) составляло 10–15 мин. Расплав быстро охлаждали между двумя медными пластинами.

Наличие кристаллических фаз или их отсутствие (чистое стекло) определялось на Bruker D8 ADVANCE дифрактометре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

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 комбинационного рассеяния света образцов были измерены с использованием трехрешеточного спектрометра KP TriVista 777, без селекции по поляризации при комнатной температуре. Использовался непрерывный твердотельный лазер Millenia ($\lambda = 532,1$ нм, мощность 650 мВт). Измерительная система НТ-МДТ NTegra Spectra II на объективе $\times 100$ (NA 0.9) была использована в режиме «микрораман» для измерения КР спектров при возбуждении комбинационного рассеяния лазерами длиной волны $\lambda = 532, 473, 633$ и 785 нм.

Спектры возбуждения фотолуминесценции 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 фотолуминесценции 1 нм.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на рентгеновском спектрометре диффузного типа S3-MicroPIX (Hecus X-Ray Systems GmbH). Первичный рентгеновский пучок генерировали с использованием облучателя Genix (Хенос) с длиной волны $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм) при 30 кВ и 0,3 мА. При наличии максимума на зависимостях $I(q) \times q^2$, значение q_{max} использовано для оценки среднего размера частиц с использованием радиуса псевдогинье [22] $R_{pg} = D / 2 = \sqrt{3} / q_{\text{max}}$ (1). Диаграммы рассеяния в геометрии пропускания были получены в диапазоне волновых векторов $q \approx 0,001\text{--}0,23 \text{ \AA}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Во всех системах, как видно из табл. 1, температуры стеклообразования (T_g) не претерпевают существенных изменений ни при изменении содержания в системе трифторида индия, ни при изменении катиона в комплексе MnNbOF_5 . Область температур стеклования 284–320 Т °С характерна для оксифторниобатных стекол. Это указывает на главную роль в стеклообразовании оксифторниобата в обсуждаемых стеклах, несмотря на то что трифторид индия относится к сильным стеклообразователям [23, 24]. Последний формирует собственные группировки в стекле, и нельзя сказать, что введение трифторида индия в систему совершенно не оказывает влияния на характеристики стекла. По данным, представленным в табл. 1, а также выводам ряда работ [19] следует, что введение в систему трифторида индия уменьшает температуры стеклования, увеличивает интервал термической устойчивости и в целом устойчивости стекла к кристаллизации.

Предполагается, что трифторид индия в системе является причиной многостадийной кристаллизации стекол. В зависимости от состава стекла кристаллизация проходит в один или два этапа (рис. 1). При этом основными кристаллическими фазами по данным РФА являются $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ и BaNbOF_5 . С другой стороны, стекла в бинарных системах, в которых трифторид индия отсутствует, также могут кристаллизоваться в два этапа. В продуктах кристаллизации тройных систем выявлены соединения, образуемые катионами комплекса MnNbOF_5 . В частности, при кристаллизации систем на основе MnNbOF_5 в кристаллической фазе присутствуют

Термические характеристики стекол в системах $MnNbOF_5-BaF_2-InF_3$
 $(T_g$ – температура стеклоперехода, T_x – температура начала кристаллизации, T_{p1} – температура первого пика кристаллизации, ΔT – интервал термической устойчивости, S – стабильность стекла к кристаллизации $S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, К, по Сааде-Пуле [24])

Состав шихты	T_g , °C	T_x , °C	T_{p1} , °C	ΔT , °C	S , К
20MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	299	387	393	88	0,93
20CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	293	373	381	71	1,2
20ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	304	394	403	90	1,4
30MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	294	365	373	71	0,93
30CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	280	324	328	44	0,3
30ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	290	363	367	73	0,53
30MnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	293	341	344	48	0,28
30CdNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	297	325	328	26	0,14
30ZnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	319	369	375	51	0,49
40MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	304	414	424	110	1,95
40CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	286	296	305	19	0,32
40ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	296	356	367	60	1,3
40MnNbOF ₅ -60BaF ₂	300	330	332	30	0,08
40CdNbOF ₅ -60BaF ₂	311	341	344	25	0,15
40ZnNbOF ₅ -60BaF ₂	324	347	352	23	0,18
50MnNbOF ₅ -50BaF ₂	304	371	259	37	0,08
50CdNbOF ₅ -50BaF ₂	298	318	323	25	0,17
50ZnNbOF ₅ -50BaF ₂	309	351	358	40	0,51

MnO₂, Ba(MnO₄)₂, BaMnF₄, при кристаллизации систем на основе CdNbOF₅-CdF₂, CdNb₂F₆ и BaNbOF₅, ZnF₂, Ba₂Zn₇F₁₈, ZnNbF₇ – при кристаллизации систем на основе ZnNbOF₅.

Важным результатом является то, что, по данным изучения дифрактограмм стекол всех обсуждаемых систем, при нагреве после появления в стекле кристаллических фаз образец в целом остается аморфным (рис. 2). Этот результат указывает на возможность получения прозрачных стеклокерамик в стеклах системы MnNbOF₅-BaF₂-InF₃ путем термообработки. Для их получения необходимо тщательное наблюдение за процессом кристаллизации, чтобы при начале кристаллизации внутри образца остановить нагревание на требуемой стадии. Оксифторидные стеклокерамики являются уникальными материалами. Как правило, стеклокерамики обладают лучшими механическими и термическими свойствами [25] и в нашем случае легко могут быть получены при термической обработке исходных стекол. На рис. 2 наглядно проиллюстрирована возможность получения стеклокерамик, режимов получения стеклокерамик, получение стеклокерамик заданного состава.

ИК спектры поглощения стекол в системах MnNbOF₅-BaF₂-InF₃, CdNbOF₅-BaF₂-InF₃ и ZnNbOF₅-BaF₂-InF₃ показывают большое сходство между собой, равно как и с ИК спектрами изученных нами ранее образцов системы NbO₂F-BaF₂-InF₃, что говорит о сходстве строения стекольных сеток в оксифторниобатных системах, как предполагалось в [7], из (NbOF)₆. Во всех случаях в ИК спектрах наблюдаются полосы в областях 950–915 см⁻¹, 800–780 см⁻¹ и 560–440 см⁻¹ (табл. 2, рис. 3).

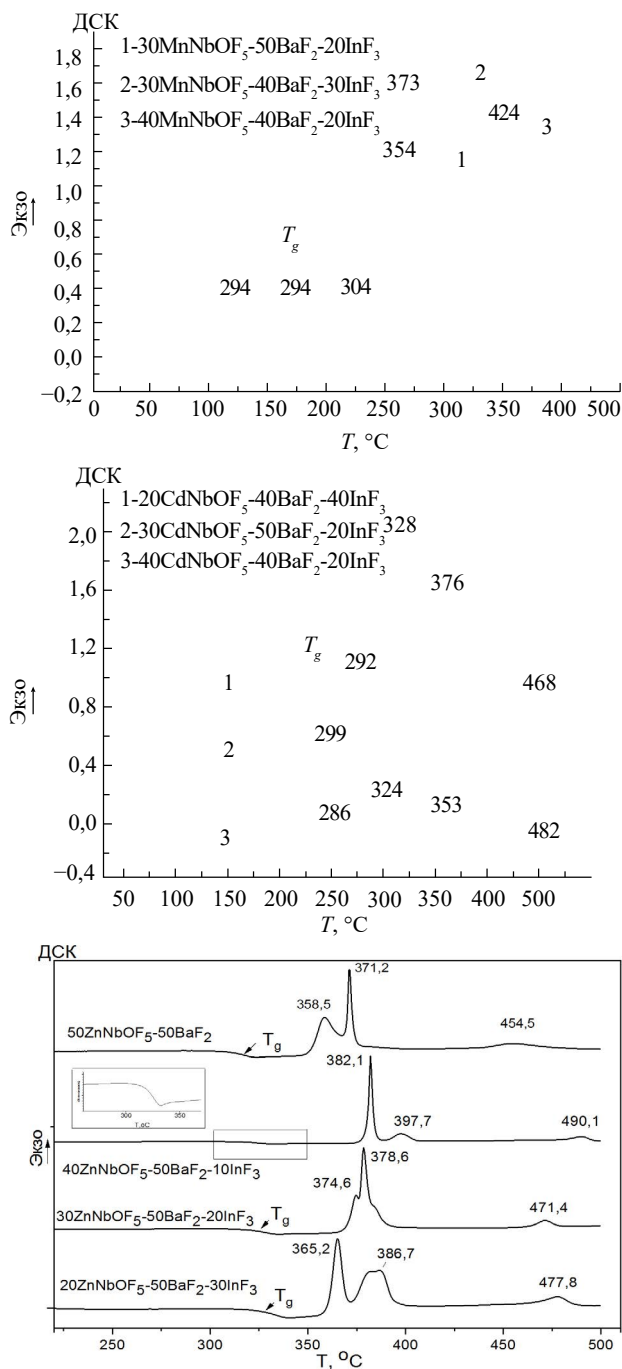


Рис. 1. ДСК-кривые образцов в системах $MnNbOF_5$ -BaF₂-InF₃ (Mn, Cd, Zn)

Согласно сделанным отнесениям [7, 14, 19], эти полосы характеризуют колебания Nb=O, -Nb-O-Nb-, Nb-F и In-F связей соответственно. Неоднократно было показано, в том числе и с привлечением теоретических рассмотрений [5], что структурные сетки стекол на основе оксифторниобатов формируются оксифторниобатными полиэдрами NbO₂F₄ или NbO₃F₃, являющихся структурными элементами стекольных сеток, полиэдры объединены кислородными мостиками, формирующими сетку стекла. К этому структурному типу, по-видимому, относятся рассматриваемые в работе стекла в системах $MnNbOF_5$ -BaF₂-InF₃,

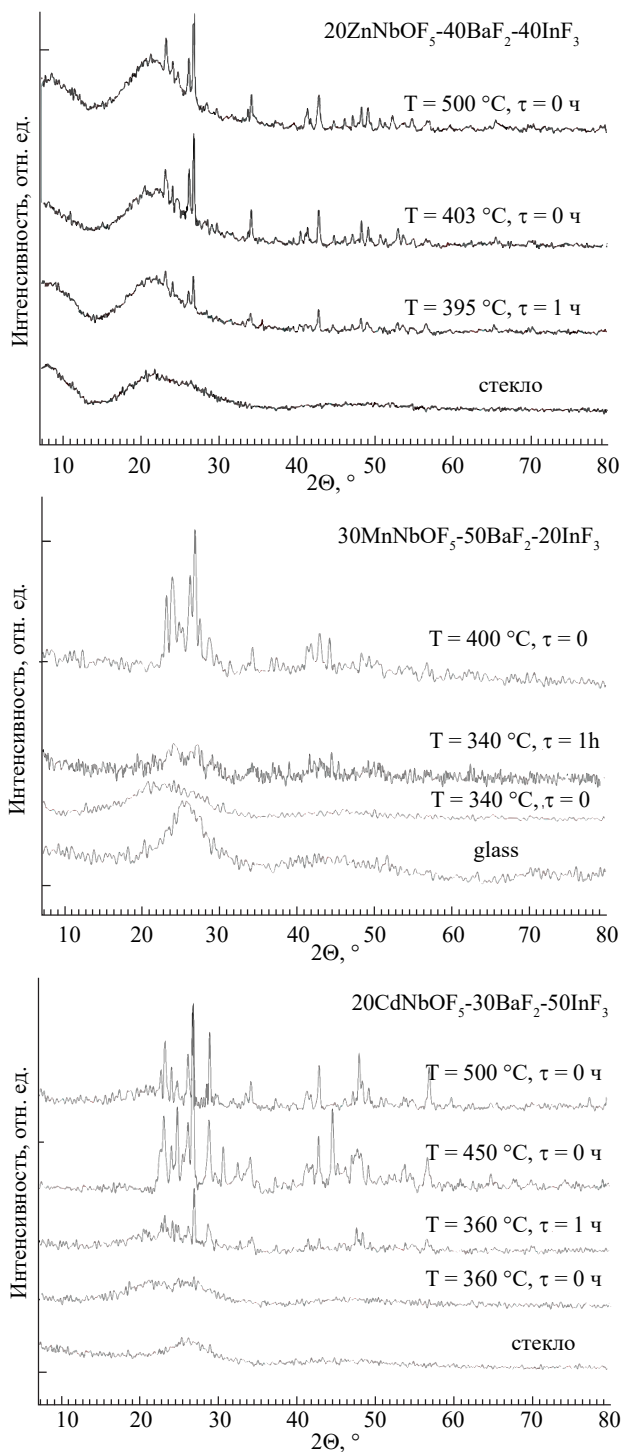
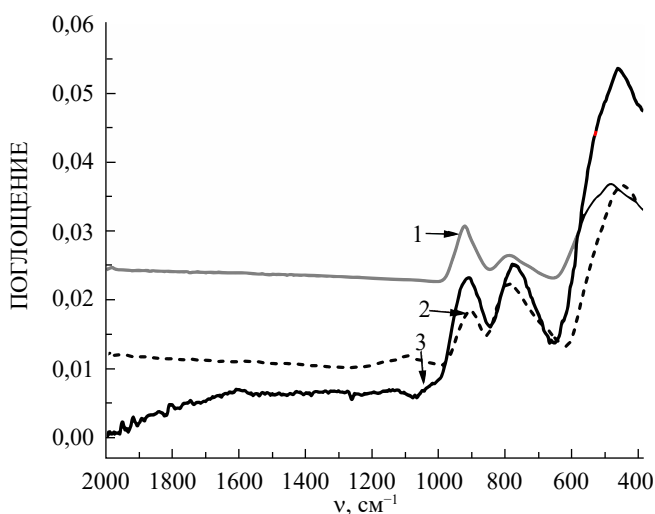


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных после термообработки исходных стекол в системах $M\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ ($M = \text{Zn, Mn, Cd}$) при разных режимах и температурах

$\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. Однако это не единственный структурный тип оксифторниобатных стекол. Так, в работе [9] описаны стекла в системах $\text{K}_2\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{K}_2\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-GaF}_3$, в ИК спектрах которых не наблюдаются полосы, характеризующие

Значения частот полос в ИК спектрах

Состав шихты	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$	$\nu(-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-)$	$\nu(\text{Nb}-\text{F})$	$\nu(\text{In}-\text{F})$
20MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	950	813	566	478
20CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	947	806	547	469
20ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	924	797	530	499
30MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	943	801	556	472
30CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	947	792	540	483
30ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	921	799 788	450	450
30MnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	943	801	556	472
30CdNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	924	786	544	488
30ZnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	911	784	444	444
40MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	942	781	555	497
40CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	954	785	547	480
40ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	916	782 738	459	459

Рис. 3. ИК спектры стекол: 1 – 30MnNbOF₅-50BaF₂-20InF₃; 2 – 30CdNbOF₅-50BaF₂-20InF₃; 3 – 30ZnNbOF₅-50BaF₂-20InF₃

колебания -Nb-O-Nb- связей. ИК спектры стекол показывают присутствие NbOF₅ полиэдров, но оксифторниобатный анион NbOF₅²⁻ не образует кислородных мостиков, необходимых для формирования сетки стекла. В этом случае необходимым компонентом является трифторид (In, Ga), который формирует трехзарядные анионы InF₆³⁻, GaF₆³⁻, объединенные фторными мостиками. В структурных сетках рассматриваемых в нашей работе систем также формируются полиэдры InF₆, которые встраиваются между оксифторниобатными полиэдрами, модифицируя общую сетку или формируя собственные слои из InF₆ полиэдров. Такие полимерные структуры типичны для гексафторидов индия [26].

Если сравнивать значения частот в ИК спектрах систем с одним и тем же соотношением компонентов (табл. 2), можно заметить, хотя и не радикальное, изменение частот, $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ и $\nu(\text{In}-\text{F})$ например. Это говорит о том, что определенные различия в строении стекольных сеток все-таки имеются, и определяются они составом оксифторидного компонента. Учитывая различия кристаллохимии фторидов Mn, Cd и Zn [27], можно предположить, что катионы Mn, Cd и Zn формируют группировки разной структуры, следствием чего является перераспределение электронной плотности в системе, приводящее к изменению прочности связей Nb-F и In-F и опосредованно Nb=O и кислородных мостиков. Возможно, и различие температурных режимов расплавов, может изменять соотношение полиэдров NbO_2F_4 и NbO_3F_3 в сетке стекла. В работе [28] показано, что оксифторниобатные полиэдры в структуре стекол на основе MnNbOF_5 объединены не только кислородными мостиками, но фторными мостиками, например связываются группировками MnF_n , предположительно MnF_6 . При сочленении оксифторниобатных и фтормарганцевых полиэдров изменяется число связанных (Nb-F-Mn) и концевых фторов, что должно приводить к изменению формы полосы, характеризующей валентные колебания Nb-F в полиэдре. Чувствительность формы данной полосы к составу стекла, в том числе и содержанию марганца, хорошо заметна и в ИК, и КР спектрах.

Анализ спектров КР стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ подтверждает выводы о строении стекол, сделанные на основании изучения ИК спектров. На рис. 4 на примере стекла $30\text{MnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-20InF}_3$ проиллюстрировано: в спектре КР хорошо идентифицируются полосы, характеризующие названные выше колебания связей во оксифторниобатных и фториндатных полиэдрах.

Совсем иная ситуация наблюдается в спектрах КР стекол в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. В области спектра ниже 700 см^{-1} располагаются широкие интенсивные полосы, на фоне которых можно выделить только полосу, характеризующую колебания $\nu(\text{Nb}=\text{O})$, и то только в случае низкого (10 моль%) содержания трифторида индия. С подобной ситуацией мы встречались неоднократно при изучении образцов, содержащих трифториды РЗЭ [7, 12, 19]. Во всех случаях было доказано, что причиной наблюдаемого эффекта является присутствие вклада фотолюминесценции в спектры неупругого рассеяния света, связанного с наличием в стеклах центров, обладающих люминесцентными свойствами. В данном случае мы также имеем дело со спектрами неупругого рассеяния света, в которые дают вклад фотолюминесценция и спектр комбинационного рассеяния. Вклад фотолюминесценции соответствует уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. Интенсивность полос, обусловленных этим вкладом, растет с увеличением содержания трифторида индия

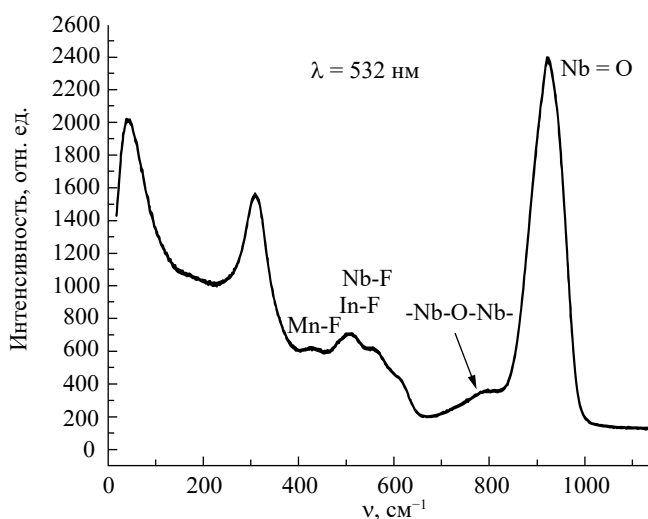


Рис. 4. Спектр КР стекла $30\text{MnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-20InF}_3$

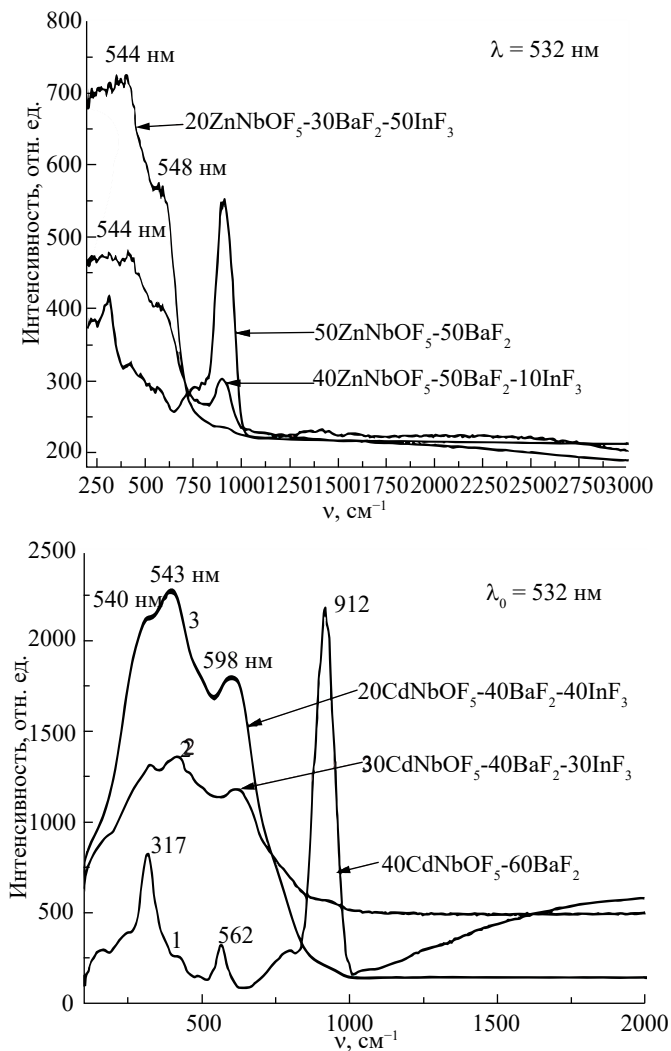


Рис. 5. Спектры неупругого рассеяния света стекол в системах $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$

в системе. Такой вклад отсутствует в спектрах стекол, не содержащих трифторид индия (рис. 5). В отсутствие в составе стекла трифторида индия мы наблюдаем спектр КР стекла, в котором присутствуют только полосы, характеризующие колебания оксифторниобатных полиэдров. Исходя из этого логично предположить, что вклад фотолюминесценции связан с присутствием в составе стекла трифторида индия.

Убедительным подтверждением вывода, сделанного на основании изучения спектров КР, являются результаты анализа спектров люминесценции обсуждаемых стекол, полученные в работах [12, 29, 30]. В спектрах фотолюминесценции стекло $40\text{ZnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-10InF}_3$ и $20\text{ZnNbOF}_5\text{-40BaF}_2\text{-40InF}_3$ при возбуждении фотолюминесценции излучением $\lambda = 470$ и 480 нм наблюдаются полосы при 542 , 573 , 658 и 751 нм, причем интенсивность полос чувствительна к содержанию трифторида индия в стекле (рис. 6). Этот факт убедительно подтверждает, что образцы исследуемой серии проявляют люминесцентные свойства, связанные с присутствием в стекле трифторида индия.

Спектры люминесценции не зависят от длины волны возбуждающего света (470 и 480 нм). Это указывает на наличие единого центра люминесценции в исследованных оксифторидных стеклах, однако природа фотолюминесценции все-таки не ясна. Фотолюминесценция индия в стеклах не является общеизвестным фактом, хотя имеются примеры фотолюми-

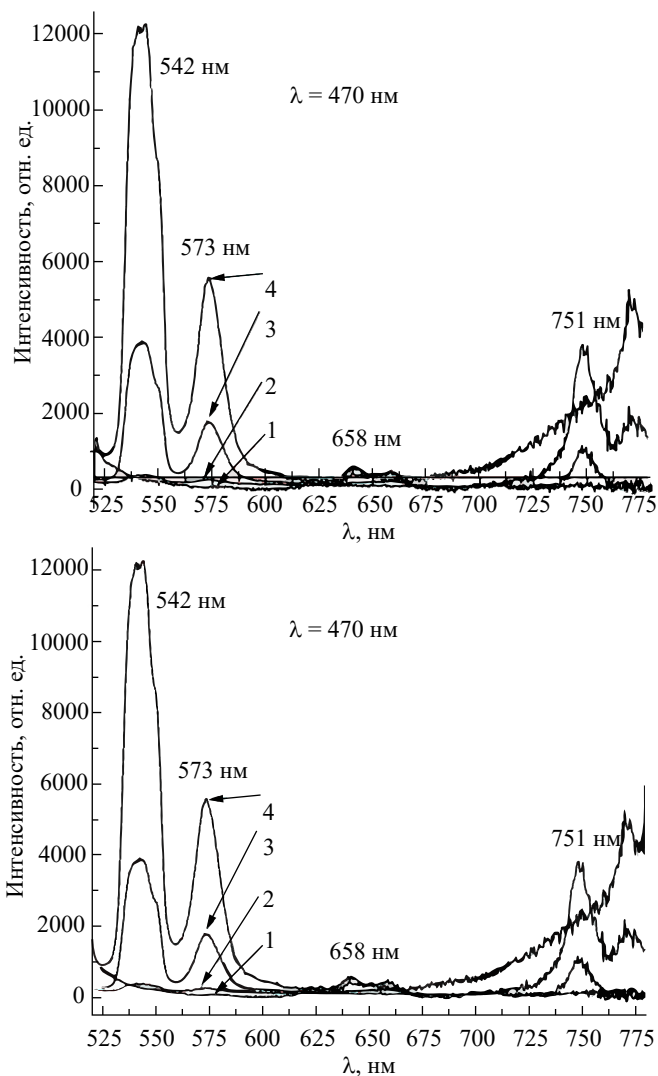


Рис. 6. Спектры люминесценции стекол: 1 – $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2$; 2 – $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}10\text{InF}_3$; 3 – $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{InF}_3$; 4 – $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}50\text{InF}_3$ при возбуждении $\lambda = 470$ и 480 нм

несцентных свойств в соединениях, содержащих индий [31]. Есть интересное сообщение о фотолюминесценции пористых слоев InP n-типа, которая характеризуется полосой фотолюминесценции в области (535–560) нм [32]. Природу фотолюминесценции авторы связывают с квантово-размерными эффектами в нанокристаллитах пористого InP. Данное исследование навело на мысль, что и в стеклах определенную роль могут играть их морфологические особенности, в частности присутствие нанокристаллитов. Действительно, при изучении стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18] методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) было выявлено присутствие в стекле не фиксируемых методом РФА наноразмерных включений размером ~ 9 нм (рис. 7).

Аналогичный результат был получен для стекол в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [20], но не в стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. В стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ не выявлено присутствия наноразмерных включений и, заметим, наличия люминесцентных свойств в отличие от $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18, 20]. Показательно, что наночастицы не обнаружены в стеклах, в которых трифторид индия отсутствует, и эти стекла, как показано выше, не обладают люминесцентными свойствами при возбуждении рассеяния лазером с дли-

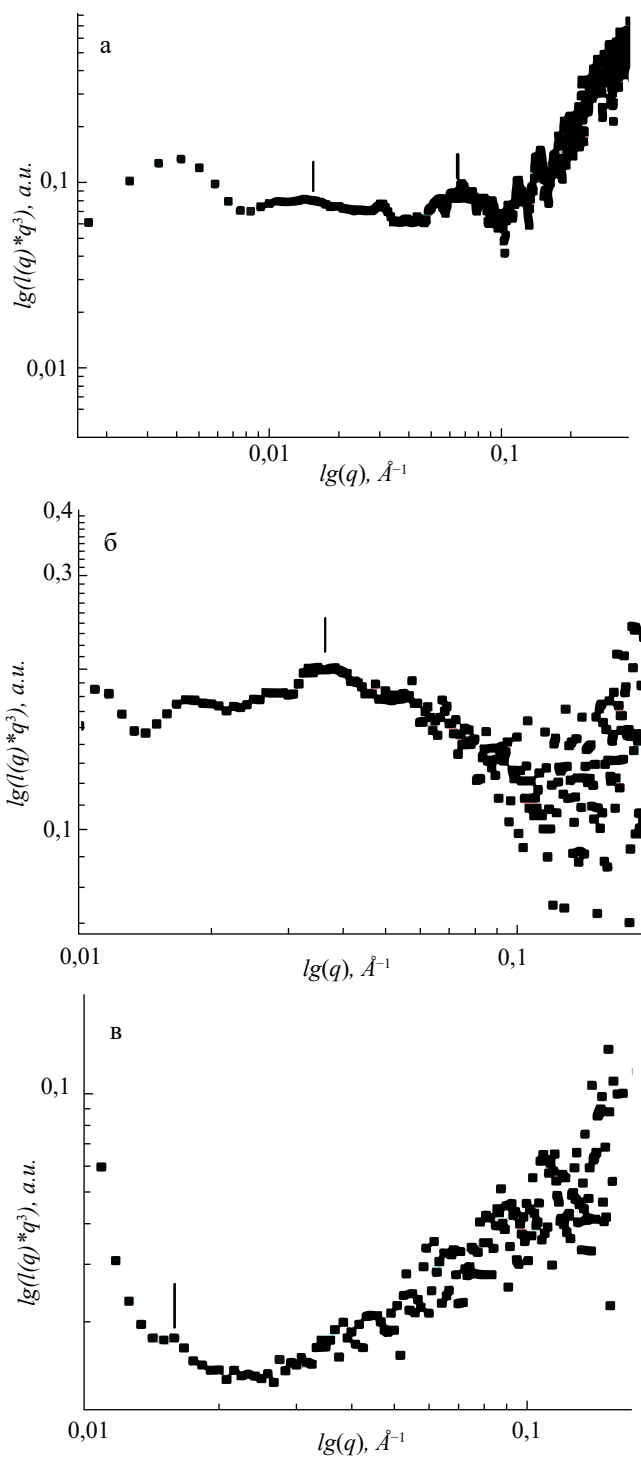


Рис. 7. Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния стекол в системе: *a* – $30\text{ZnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$, *б* – $30\text{CdNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$; *в* – $30\text{MnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$

ной волны $\lambda = 532$ нм. Учитывая выявленную взаимосвязь, можно предположить, что природа наблюдаемой фотолуминесценции в обсуждаемых стеклах связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле наночастицах [31, 32], в состав которых входит индий.

Заключение

В работе обобщены результаты исследования новых оксифторниобатных стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, полученных в последние годы.

При изучении термических характеристик стекол выявлена главная роль в стеклообразовании оксифторниобат-иона. Трифторид индия относится к сильным стеклообразователям, формирует собственные группировки в стекле и оказывает модифицирующее влияние на термические характеристики. Введение в систему трифторида индия уменьшает температуры стеклования, увеличивает интервал термической устойчивости и в целом устойчивость стекла к кристаллизации. Предполагается, что трифторид индия в системе является причиной многостадийной кристаллизации стекол.

При нагреве до 500 °С после появления в стекле кристаллических фаз образец в целом остается аморфным. Выявлена возможность и определены режимы получения прозрачных стеклокерамик различного состава в стеклах систем $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ путем термообработки.

Стекла в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ можно считать трехкомпонентными, их структуру формируют полиэдры NbO_2F_4 и NbO_3F_3 , InF_6 и полиэдры MF_n , формируемые катионом $\text{M} = \text{Mn, Zn, Cd}$.

Для стекол в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ зафиксирован вклад фотолюминесценции, зависящий от присутствия и концентрации в стекле трифторида индия. Этот вклад соответствует уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. По данным МУРР в стеклах в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ присутствуют наноразмерные включения 9–13 нм. Прослеживается связь наличия люминесцентных свойств с присутствием таких включений в стекле. Люминесцентные свойства показывают стекла, в которых обнаружены нановключения, и только в присутствии в составе стекла трифторида индия. В стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ не выявлено присутствия наноразмерных включений и не зафиксировано наличия люминесцентных свойств при возбуждении рассеяния лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Сделано предположение, что природа наблюдаемой фотолюминесценции в обсуждаемых стеклах связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле наноразмерных включениях, в состав которых входит индий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Poulain M., Poulain M. Oxyfluoride glasses // *Mater. Sci. Forum*. 1991. N 67/68. P. 129–36.
2. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamental and applications // *J. Fluorine Chem.* 2001. Vol. 107. P. 265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
3. 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.jnoncrysol.2005.01.081>.
4. Ignat'eva L.N., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polishchuk S.A., Buznik V.M. A spectroscopic study of the structure of fluoroniobate glasses // *Glass Phys. Chem.* 1998. Vol. 24 (2). P. 97–100.
5. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. The quantum chemical study of the fluoride and oxyfluoride glass structure // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 258. P. 131–139. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00482-2).
6. Ignat'eva L.N. et al. Synthesis and characterization of bismuth-containing oxyfluoroniobate glasses // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55 (6). P. 925–931. <https://doi.org/10.1134/S003602361006015X>.
7. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu.V. Glasses in the $\text{NbO}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ system // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 213. P. 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.001>.
8. Nazabal V. et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications // *J. Fluorine Chem.* 2012. Vol. 134. P. 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
9. Kai J., Li W., Lin Y. // *Proc. XVII. Int. Congress on Glass*. Beijing; 1995. Vol. 5. P. 704.
10. Polyshchuk S.A. et al. Ionic conduction in glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ system // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58 (4). P. 387–391. <https://doi.org/10.1134/S003602361304013X>.

12. Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Ya.A., Nikonorov N.V., Rokhmin A.S. Oxy-fluoride glasses for red phosphors // *Mater. Phys. and Mech.* 2013. Vol. 17. P. 135–141.
13. Ignatieva L.N. et al. The glasses in the $30\text{BaZrF}_6\text{-}70\text{NaPO}_3\text{-}x\text{EuF}_3$ system // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>.
14. Polishchuk S.A., Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Bismuth-containing fluoride glasses // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57 (5). P. 901–909. <https://doi.org/10.1134/S0022476616050085>.
15. Ignatieva L.N., Polyshchuk S.A., Antokhina T.F., Bouznic V.M. Glasses in $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ and $\text{MnNbOF}_5\text{-PbF}_2$ systems // *Phys. Chem. Glasses.* 2005. Vol. 46 (2). P. 153–156.
16. Agulyansky A. *The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds.* Elsevier. B.V., 2004. 396 p.
17. Давидович Р.Л. Атлас дериватогрaмм комплексных фторидов металлов III–IV групп. М.: Наука, 1976. 284 с.
18. Ignat'eva L.N. et al. Glasses in the $\text{CuNbOF}_5\text{-BaF}_2$ and $\text{CuNbOF}_5\text{-PbF}_2$ systems // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52 (9). P. 1328–1332. <https://doi.org/10.1134/S0036023607090021>.
19. 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>.
20. 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>.
21. Ignatieva L.N. et al. Oxyfluoroniobate glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids.* 2024. Vol. 623. P. 122691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122691>.
22. 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.
23. Deschamps A., de Geuser F. On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems // *J. Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44. P. 343–352. <https://doi.org/10.1107/S0021889811003049>.
24. Федоров П.П. Критерии образования фторидных стекол // *Неорганические материалы.* 1997. Т. 33 (12). С. 1415–1424.
25. Saad M., Poulain M. Glass forming ability Criterion // *Mater. Sci. Forum.* 1987. Vol. 19. P. 11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>.
26. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *J. Fluorine Chem.* 2015. Vol. 172. P. 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>.
27. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium (III) // *Rev. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 36. P. 105–133. <https://doi.org/10.1515/revic-2016-0009>.
28. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988. 564 с.
29. Игнат'ева Л.Н., Полищук С.А., Савченко Н.Н., Антохина Т.Ф., Марченко Ю.В., Бузник В.М. Синтез и особенности строения и кристаллизации оксифторниобатных стекол // *Вестник ДВО РАН.* 2009. № 2. С. 64–71.
30. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G. Bismuth containing fluorozirconate glasses doped BiPO_4 . A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties // *J. Phys. Chem. Solids.* 2021. Vol. 152. P. 109979. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109979>.
31. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouznic 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>.
32. Midryi A.V., Ivanyukovich A.V., Korotkii A.V., Emtsev V.V., Yakushev M.V. Optical properties of indium nitride powder and films // *J. Apl. Spectrosc.* 2006. Vol. 73. P. 95–98. <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0041-0>.
33. Сычикова Я.А. Фотолюминесценция пористого фосфида индия, обусловленная квантовыми переходами в объемно-ограниченных слоях // *Наноструктурированные материалы.* 2015. № 1. С. 25–31.

REFERENCES

1. Poulain Mi., Poulain Ma. Oxyfluoride glasses. *Mater. Sci.Forum.* 1991;67/68:129–136.
2. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamental and applications. *J. Fluorine Chem.* 2001;107:265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
3. 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>.
4. Ignat'eva L.N., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polishchuk S.A., Buznik V.M. A spectroscopic study of the structure of fluoroniobate glasses. *Glass Phys. Chem.* 1998;24(2):97–100.
5. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. The quantum chemical study of the fluoride and oxyfluoride glass structure. *J. Non-Cryst. Solids.* 1999;258:131–139. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00482-2).
6. Ignat'eva L.N. et al. Synthesis and characterization of bismuth-containing oxyfluoroniobate glasses. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010;55(6):925–931. <https://doi.org/10.1134/S003602361006015X>.
7. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu.V. Glasses in the $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2-\text{InF}_3-\text{ErF}_3$ system
8. *J. Fluori. Chem.* 2018;213:37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.001> 15. 15. L.
9. Nazabal V., et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. *J. Fluori. Chem.* 2012;134:18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
10. Kai J., Li. W., Lin Y. Proc. XVII. Int. Congress on Glass. Beijing; 1995. Vol. 5. P. 704.
11. Polyshchuk S.A. et al. Ionic conduction in glasses in the $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013;58(4):387–391. <https://doi.org/10.1134/S003602361304013X>.
12. Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Ya.A., Nikonorov N.V., Rokhmin A.S. Oxy-fluoride glasses for red phosphors. *Mater. Phys. and Mech.* 2013;17:135–141.
13. Ignatieva L.N. et al. The glasses in the $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$ system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022;67:1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>.
14. Polishchuk S.A., Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Bismuth-containing fluoride glasses. *J. Struct. Chem.* 2016;57(5):901–909. <https://doi.org/10.1134/S0022476616050085>.
15. Ignatieva L.N., Polyshchuk S.A., Antokhina T.F., Bouznik V.M. Glasses in $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2$ and $\text{MnNbOF}_5-\text{PbF}_2$ systems. *Phys. Chem. Glasses.* 2005;46(2):153–156.
16. Agulyansky A. The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. Elsevier. B.V.; 2004. 396 c.
17. Davidovich R.L. Atlas of derivatograms of complex metal fluorides of groups III–V. M.: Nauka; 1976. 284 p. (In Russ.).
18. Ignat'eva L.N. et al. Glasses in the $\text{CuNbOF}_5-\text{BaF}_2$ and $\text{CuNbOF}_5-\text{PbF}_2$ systems. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007;52(9):1328–1332. <https://doi.org/10.1134/S0036023607090021>.
19. 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>.
20. 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>.
21. Ignatieva L.N. et al. Oxyfluoroniobate glasses in the $\text{ZnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ system. *J. Non-Cryst. Solids* 2024;623:122691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2023.122691>.
22. 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.
23. Deschamps A., de Geuser F. On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems. *J. Appl. Cryst.* 2011;44:343–352. <https://doi.org/10.1107/S0021889811003049>.
24. Fedorov P.P. Criteria for the formation of fluoride glasses. *Inorganic materials.* 1997;33(12):1415–1424. (In Russ.).
25. Saad M., Poulain M. Glass forming ability Criterion. *Mater. Sci. Forum.* 1987;19:11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>.
26. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *J. Fluorine Chem.* 2015;172:22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>.
27. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium (III). *Rev. Inorg. Chem.* 2016;36:105–133. <https://doi.org/10.1515/revic-2016-0009>.

28. Wells A. Structural inorganic chemistry. M.: Mir; 1988. 564 p.
29. Ignatyeva L.N., Polischuk S.A., Savchenko N.N., Antokhina T.F., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Synthesis and features of the structure and crystallization of oxyfluoroniobate glasses. *Vestnik of the FEB RAS*. 2009;(2):64–71. (In Russ.).
30. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G. Bismuth containing fluorozirconate glasses doped BiPO₄. A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties. *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. Vol. 152. P. 109979. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.109979>.
31. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouznic V.M. Raman study of glasses in the NbO₂F-BaF₂-InF₃-ErF₃ and CdNbOF₅-BaF₂-InF₃ systems. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020;11 (3):0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>.
32. Midryi A.V., Ivanyukovich A.V., Korotkii A.V., Emtsev V.V., Yakushev M.V. Optical properties of indium nitride powder and films, *J. Apl. Spectrosc.* 2006;73:95–98. <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0041-0>.
33. Sychikova Y.A. Photoluminescence of porous indium phosphide caused by quantum transitions in volume-confined layers. *Nanostructured materials*. 2015;1:25–31. (In Russ.).