

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Александров Александр Александрович

Синтез фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из растворов в расплаве нитрата
натрия и исследование их физико-химических свойств

1.4.15 — Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Д.х.н., проф. Федоров П.П.

Д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов В.К.

Москва – 2025

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов	13
1.2. Структурные типы фторидов щелочноземельных элементов	15
1.3. Полиморфизм фторидов редкоземельных элементов	16
1.4. Фазовые диаграммы фторидов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ.....	18
1.4.1. Фазовые диаграммы систем NaF-LnF ₃	19
1.4.2. Фазовые диаграммы двойных систем MF ₂ -LnF ₃ , где М = ЩЗЭ, Ln = РЗЭ.....	21
1.4.3. Тройная система NaF-BaF ₂ -GdF ₃	29
1.5. Методы получения высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.....	31
1.6. Гидролиз: основная проблема при разработке методов синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.....	31
1.7. Методы растворной химии	33
1.7.1. Метод осаждения из водных растворов	33
1.7.2. Гидротермальный метод синтеза	35
1.7.3. Сольвотермальный метод синтеза	37
1.8. Механохимический метод синтеза	39
1.9. Метод синтеза с использованием ионных жидкостей.....	40
1.10. Альтернативные методы получения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.....	42
1.11. Кристаллизация из раствора в расплаве неорганической соли.....	45
1.12. Кристаллизация из растворов в расплаве нитратов щелочных элементов.....	46

1.13. Соли аммония в качестве фторирующего агента и среды для проведения синтеза	48
1.14. Применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.....	51
1.15. Применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в фотонике	51
1.15.1. Ап-конверсионные люминофоры на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ	51
1.15.2. Оптическая фторидная керамика	53
1.15.3. Использование люминофоров для увеличения КПД преобразователей солнечной энергии	54
1.15.4. Оптические датчики на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ	55
1.15.5. Защита от подделок и сортировка пластика.....	57
1.15.6. Биомедицинские применения фторидных люминофоров	59
1.15.7. Белые люминофоры на основе фторидов металлов.....	60
1.15.8. Сцинтилляторы на основе неорганических фторидов.....	62
1.16. Фторид-ионные батареи	63
1.17. Фториды ЩЗЭ как катализаторы органического синтеза	65
1.18. Другие применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ	66
1.19. Заключение на основании обзора литературы.....	67
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	68
2.1. Реактивы и материалы.....	68
2.2. Материалы и оборудование	70
2.3. Методы физико-химического анализа	72
2.4. Методики синтеза	74
2.4.1. Методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ из раствора в расплаве нитрата натрия.....	74

2.4.2. Методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ соосаждением водных растворов нитратов ЩЗЭ и РЗЭ с фторирующим агентом.....	76
2.4.3. Методика исследования фазообразования в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$	76
3. Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	78
3.1. Получение фторидов ЩЗЭ, LaF_3 и NaYF_4 методом синтеза из растворов в расплаве нитрата натрия	78
3.2. Изучение низкотемпературного фазообразования в двойных системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$	85
3.2.1. Изучение фазообразования в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ с использованием расплава нитрата натрия	85
3.2.2. Фазообразование в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ и устойчивость твердых растворов в расплаве нитрата натрия.....	93
3.2.3. Фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$	107
3.2.4. Фазообразование в системах $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ и условия существования фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$	110
3.2.5. Условия получения флюоритоподобных фаз на основе BaF_2 методом кристаллизации фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия	120
3.3. Получение фтор-проводящего электролита в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$	124
3.4. Ап-конверсионные люминофоры на основе фторидных матриц	135
3.4.1. Синтез ап-конверсионного люминофора $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	136
3.4.2. Особенности синтеза ап-конверсионного люминофора $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	141
3.4.3. Создание двухдиапазонного оптического термометра.....	145
ВЫВОДЫ.....	154
Благодарности	156

Список сокращений и условных обозначений	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Фториды щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для фотоники. Окно прозрачности фторидов ЩЗЭ лежит в диапазоне от 0.2 до 11 мкм, что, в совокупности с высокой изоморфной емкостью по отношению к легирующим ионам-активаторам, в качестве которых могут выступать редкоземельные элементы (РЗЭ), и низкой энергией фононов, позволяет использовать фториды ЩЗЭ в качестве эффективных матриц для создания люминофоров с высоким энергетическим выходом люминесценции. При увеличении дисперсности от монокристаллов к микро-, субмикро- и нанокристаллическим порошкам – фториды ЩЗЭ и РЗЭ сохраняют свои люминесцентные свойства, что открывает возможности для разработки новых люминофоров, используемых в биовизуализации, люминесцентной термометрии и др.

Получение высоко- и нанодисперсных фторидов металлов осложнено тем, что при увеличении площади поверхности частиц увеличивается вероятность протекания процессов гидролиза, склонность к которым у фторидов металлов обусловлена близостью ионных радиусов фторид-ионов и гидроксид-ионов. При этом замещение F^- на OH^- в кристаллической решетке фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, ведет к ухудшению функциональных свойств вследствие многофононной безызлучательной релаксации, из-за чего снижается энергетический выход люминесценции.

На сегодняшний день разработано множество методов синтеза высоко- и нанодисперсных фторидов металлов, включая соосаждение из водных растворов, гидротермальный, сольвотермальный, золь-гель, механохимический и др. Большинство этих методов сопряжено с использованием в качестве реакционной среды воды, что может приводить к частичному гидролизу синтезируемых фторидов.

Физико-химической основой разработки новых синтетических подходов к получению функциональных материалов является изучение процессов

фазообразования. Отметим, что фазообразование в двойных системах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в высокотемпературной области хорошо изучено [1]. В свою очередь, при температурах ниже 800 °С для достижения равновесия в этих системах требуется очень высокая продолжительность изотермической выдержки (10000 ч и более). Для увеличения скорости достижения равновесия в некоторых случаях могут быть использованы инертные растворители [2]. Для фторидных систем такими растворителями могут служить солевые расплавы, например, расплав нитрата натрия [3]. Солевые расплавы могут быть также использованы для препаративного синтеза высокодисперсных фторидов металлов [3].

Проблема анализа процессов низкотемпературного фазообразования в двойных системах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в присутствии солевых расплавов актуальна для разработки энергоэффективных методик низкотемпературного синтеза широкого круга фторидов ЩЗЭ, в т.ч. легированных РЗЭ, в высокодисперсном и нанодисперсном состояниях.

Целью настоящей работы явилось: установление особенностей низкотемпературного фазообразования в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$, разработка методик синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из растворов в расплаве нитрата натрия при 300-500 °С и создание функциональных материалов на основе фторидов ЩЗЭ, включая фтор-проводящие твердые электролиты и люминофоры с высокими значениями энергетического выхода антистоксовой люминесценции.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Анализ возможности использования расплава нитрата натрия в качестве среды для синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.

2. Определение состава и границ существования фаз при низкотемпературном фазообразовании в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в присутствии расплава NaNO_3 .

3. Установление закономерностей фазообразования в системах $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ в широком интервале температур и определение условий существования фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$.

4. Анализ влияния условий синтеза (температуры, продолжительности, содержания фторирующего агента и растворителя) на фазовый состав, микроморфологию высокодисперсных люминофоров $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и их энергетический выход антистоксовой люминесценции.

5. Получение фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO_3 .

6. Синтез люминофора на основе BaF_2 , легированного Gd, Yb, Ho, Er, для использования в качестве двухдиапазонного твердофазного люминесцентного термометра.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются фториды кальция, стронция, бария, двойные фториды натрия-иттрия, стронция-лантана, бария-лантана, тетрагональные и ромбические фазы в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$. Для получения указанных фторидов металлов использовали метод синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия. В общей сложности было синтезировано и изучено более 120 высоко- и нанодисперсных индивидуальных соединений и твердых растворов на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.

Исследование химического состава и кристаллической структуры образцов проводили методами химического анализа, порошковой рентгеновской дифракции (РФА), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), спектроскопии импеданса (СИ), фотолюминесцентной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Для анализа функциональных свойств полученных люминофоров и фтор-ионных электролитов изучали их антистоксову фотолюминесценцию, в том числе ее температурную зависимость, и фтор-ионную проводимость, соответственно.

Научная новизна

1. Впервые экспериментально установлены области существования твердых растворов в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в низкотемпературном диапазоне (300–500 °C) в присутствии расплава NaNO_3 .

2. Установлены границы существования фаз в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при температурах 350–750 °C.

3. Предложены подходы к получению кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия высокодисперсных фторидов кальция, стронция, бария, лантана, люминофоров на основе CaF_2 и NaYF_4 , легированных Yb^{3+} и Er^{3+} , и фтор-проводящего электролита $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.

4. Синтезирована новая тетрагональная фаза $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, где $x = 0.42\text{--}0.52$, $y = 0.02\text{--}0.08$ и получена информация о ее кристаллической структуре.

Практическая значимость работы

1. Получены люминофоры $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ 5 мол. %, Er 1 мол. % и $\text{NaYF}_4\text{:Yb}$ 20 мол. %, Er 2 мол. % с высокими значениями энергетического выхода антистоксовой люминесценции вплоть до 4.76%.

2. Разработана методика получения фтор-проводящего электролита $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ с высокой фтор-ионной проводимостью (на уровне $2.3 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при $T = 500 \text{ K}$).

3. Получен высокодисперсный твердый раствор на основе тетрагональной фазы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированной Yb , Ho , Er , перспективный для использования в качестве оптического термометра одновременно в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра при возбуждении лазером на длине волны 974 нм (с температурной чувствительностью до $5.26 \% \times \text{K}^{-1}$ в видимом и $0.34 \% \times \text{K}^{-1}$ в ближнем инфракрасном диапазонах).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Особенности низкотемпературного фазообразования в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ при температурах 300–500 °C в присутствии расплава NaNO_3 и в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при температурах 350–750 °C.

2.Метод получения высокодисперсных CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 , NaYF_4 кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия с использованием в качестве фторирующего агента NaF .

3.Методики получения кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия порошков антистоксовых люминофоров на основе CaF_2 , NaYF_4 , легированных Yb , Er , с высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции (до 4.76%).

4.Методика получения фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ из раствора в расплаве нитрата натрия.

5.Метод синтеза и кристаллическая структура новой тетрагональной фазы $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Gd}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$, легированной Yb , Ho , Er , для создания твердофазного люминесцентного термометра, работающего в двух спектральных диапазонах: видимом и ближнем ИК при возбуждении лазерным излучением на длине волны 974 нм.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа и согласованностью полученных экспериментальных данных между собой и с общепринятыми представлениями. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях и представлены на научных конференциях, в том числе международных.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на IX, X, XI, XII, XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2019-2023 гг.), XII ежегодной конференции молодых ученых НЦЛМТ ИОФ РАН 2018 (Москва, 2018 г.), X и XI Международных научных конференций «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль и Иваново, 2018 и 2021 гг.), XI и XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2019 и 2021 гг.), XVI Российской ежегодной конференции «Физико-химия и технология

неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2019), Школе-конференции молодых ученых «Прохоровские недели» (Москва, 2019), XVIII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (Звенигород, 2019), XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), 59-ой Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (Новосибирск, 2021), Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021), Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, Байкал, 2022), XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023), Научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024).

Часть результатов получена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-12050 и РНФ № 22-13-00167. Исследования отмечены медалью Российской академии наук для студентов вузов Российской Федерации (2021 г.) и премией Правительства Москвы молодым ученым (2024 г.).

Личный вклад автора

В основу диссертации легли результаты исследований, выполненных автором в 2017-2024 гг. в лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий им. В.В. Осико Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, разработке и реализации методов синтеза, исследовании физико-химических свойств полученных соединений, анализе и обработке всех экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов работы, а также апробации результатов работы на всероссийских и международных конференциях, написании и оформлении статей по теме диссертационных исследований.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 30 научных работах автора, в том числе в 1 патенте РФ и 10 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационных советах ИОНХ РАН.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 179 страницах, включая 65 рисунков, 28 таблиц и список литературы, состоящий из 215 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырех основных глав, выводов и списка литературы.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов

Фториды щелочных (ЩЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов характеризуются высокими температурами плавления: NaF – 998 °C, CaF_2 – 1418 °C, LaF_3 – 1493 °C [1]. Температуры плавления трифторидов РЗЭ, приведенные в различных работах, могут незначительно различаться [4].

Растворимость в воде фторидов ЩЗЭ повышается с увеличением атомного номера ЩЗЭ [5]. Известно, что произведение растворимости (ПР) LaF_3 на несколько порядков ниже ($\text{ПР} = 6.3 \times 10^{-21}$), чем ПР фторидов ЩЗЭ. Растворимость частиц возрастает с уменьшением их размеров [6]. Низкая растворимость в воде позволяет легко отделять осадки от маточного раствора при синтезе.

В состав фторидов ЩЗЭ можно вводить значительные концентрации ионов РЗЭ (до 10^{21} см^{-3}), которые выступают активаторами фторидных матриц, придавая им люминесцентные свойства. Фториды ЩЗЭ обладают прозрачностью в широкой области спектра (от 0.16 до 11 мкм) и низкой энергией фононов [7,8]. Фториды ЩЗЭ (кроме магния) кристаллизуются в структурном типе флюорита с кубической сингонией, параметры элементарной ячейки (a) приведены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические свойства фторидов ЩЗЭ.

Параметр	CaF_2	SrF_2	BaF_2
a , Å	5.463 [1] JCPDS карточка #35-0816	5.800 [1] JCPDS карточка #06-0262	6.200 [1] JCPDS карточка #04-0452
Т плавления, °C	1418 [1]	1473 [1]	1358 [1]
Т превращения, °C	1151 [9]	1197 [9]	1002 [9]
ν , см^{-1}	259.6 [7]	221.2 [7]	186.1 [7]
ПР	4.0×10^{-11} [5]	2.8×10^{-9} [5]	1.7×10^{-6} [5]

Фториды ЩЗЭ и РЗЭ являются типичными диэлектриками с большой величиной ширины запрещенной зоны (E_g), табл. 2.

Табл. 2. Ширины запрещенной зоны фторидов ЩЗЭ, LaF_3 и NaYF_4 .

Соединение	E_g , эВ	Литературный источник
CaF_2	11.02	[10,11]
SrF_2	10.41	[10]
BaF_2	9.80	[10,12]
LaF_3	10.51	[13]
NaYF_4	~8.0	[14]

При повышении температуры фториды ЩЗЭ переходят в суперионное состояние. Этот процесс обусловлен разупорядочением анионной подрешетки и массовым смещением ионов фтора из узлов решетки в междоузлия, что также называют «плавлением анионной подрешетки» [15]. Данный переход сопровождается аномальными изменениями некоторых физических свойств, например, теплоемкости и коэффициента термического расширения, однако он не представляет собой фазовый переход в термодинамическом понимании [16,17].

Легирование фторидов ЩЗЭ редкоземельными элементами значительно увеличивает фтор-ионную проводимость. Это связано с тем, что при введении иона РЗЭ в решетку флюорита компенсация заряда происходит за счет встраивания дополнительного иона фтора. При повышении концентрации РЗЭ в твердом растворе увеличивается и количество свободных ионов фтора, являющихся переносчиками заряда. Это обуславливает высокую ионную проводимость твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{РЗЭ}$).

Структура $\text{M}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ характеризуется, по сравнению со структурой флюорита, образованием следующих дефектов: дефекты замещения катионов и внедрения дополнительных междоузельных ионов фтора для электростатической компенсации заряда по уравнению:



За счет электростатического взаимодействия дефекты решетки группируются в кластеры различного типа, из которых наиболее устойчивы тетраэдрические кластеры (четыре иона РЗЭ) и октаэдрические (шесть катионов РЗЭ), которые с ростом концентрации РЗЭ модифицируются в октаэдрическо-кубические. Образование кластеров сильно деформирует анионную подрешетку, облегчая движение ионов фтора по периферии кластеров, и приводит к наногетерогенности образцов твердых растворов. Понижение температуры приводит к упорядочению кластеров дефектов с образованием упорядоченных фаз. Подробнее кластерное строение твердых растворов со структурой флюорита будет рассмотрено далее.

1.2. Структурные типы фторидов щелочноземельных элементов

Фториды ЩЗЭ (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) кристаллизуются в структурном типе флюорита, который имеет кубическую сингонию, пространственную группу (пр. гр.) $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Катионы в решетке флюорита занимают узлы плотнейшей гранецентрированной кубической упаковки, анионы находятся в центрах тетраэдрических пустот, октаэдрические пустоты вакантны. Координационное число (КЧ) катионов – 8, координационный полиэдр – куб. Координационное число анионов – 4, координационный полиэдр – тетраэдр. Элементарная ячейка показана на рис. 1.

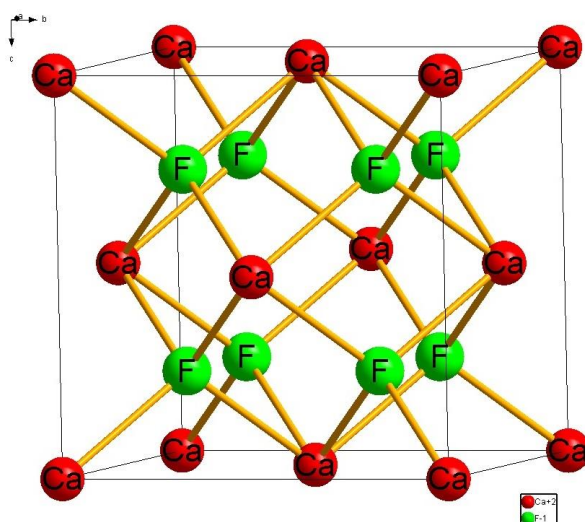


Рис. 1. Элементарная ячейка флюорита (CaF_2).

В отличие от кальция, стронция и бария ($KЧ = 8$) магний имеет $KЧ = 6$, поэтому MgF_2 кристаллизуется в структурном типе рутила, тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4_2/mnm$, параметры элементарной ячейки $a = 4.62 \text{ \AA}$, $c = 3.0509 \text{ \AA}$ (база данных JCPDS карточка #41-1443), рис. 2.

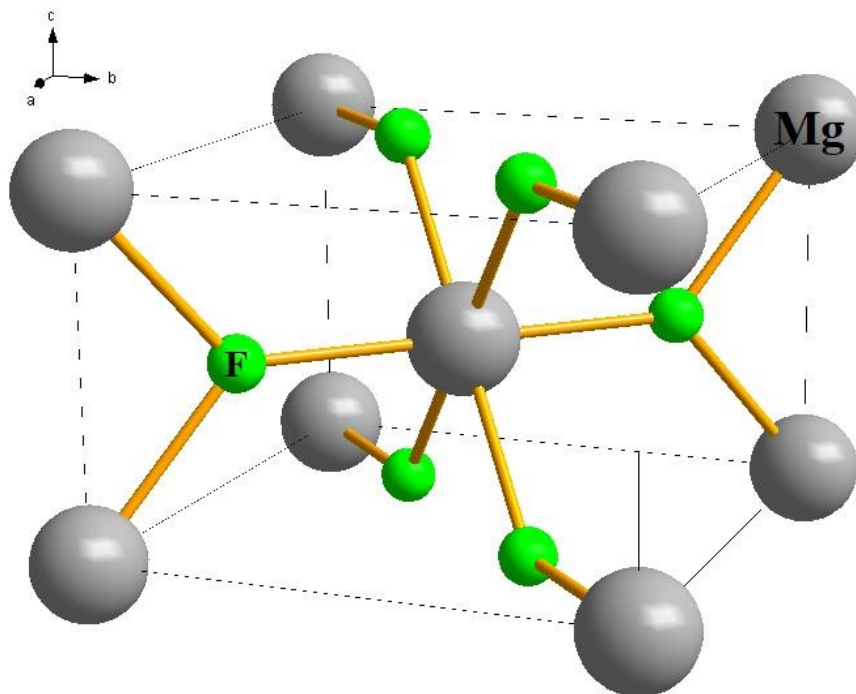


Рис. 2. Элементарная ячейка рутила (MgF_2).

1.3. Полиморфизм фторидов редкоземельных элементов

РЗЭ и их соединения, в том числе фториды, разделяют на две подгруппы: цериевую (La–Sm) и иттриевую (Y, Eu–Lu). При комнатной температуре LnF_3 кристаллизуются в двух структурных типах: LaF_3 (тисонит, пр.гр. $P\bar{3}c1$, тригональная сингония), где $Ln = La-Nd$, и $\beta-YF_3$ (пр.гр. $Pnma$, ромбическая сингония), где $Ln = Sm-Lu$, Y [18]. Схема полиморфных превращений фторидов РЗЭ представлена на рис. 3.

Параметры решетки LaF_3 $a = 7.1871(4) \text{ \AA}$, $c = 7.3501(5) \text{ \AA}$ (база данных JCPDS, карточка #32-0483). Элементарная ячейка тисонита приведена на рис. 4. Параметры решетки $\beta-YF_3$ $a = 6.365 \text{ \AA}$, $b = 6.856 \text{ \AA}$, $c = 4.391 \text{ \AA}$ (база данных JCPDS, карточка #32-1431).

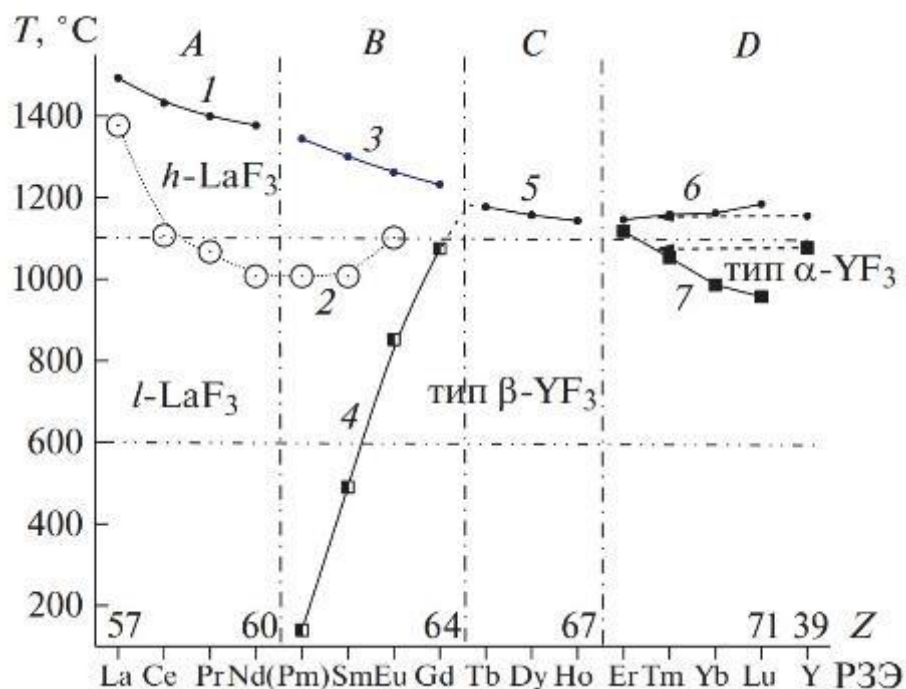


Рис. 3. Полная схема полиморфных превращений в LnF_3 [19].

Для фторидов РЗЭ в ряду La-Eu отмечено наличие «размытого» фазового перехода $\text{l-LaF}_3 \rightarrow \text{h-LaF}_3$, который проявляется в изменении структуры (пр. гр. $P\bar{3}c1 \rightarrow$ пр. гр. $P6_3/mmc$, гексагональная сингония) и увеличении ионной проводимости [4]. «Размытый» фазовый переход в трифторидах РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La-Eu}$) не является фазовым переходом первого рода и представляет собой постепенное увеличение симметрии с повышением температуры. При повышении температуры LnF_3 , где $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$, происходит полиморфный переход $\text{LaF}_3 \rightarrow \beta\text{-YF}_3$. Для фторидов РЗЭ от Er до Lu, включая Y, отмечен полиморфный переход $\alpha\text{-YF}_3$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, тригональная сингония) $\rightarrow \beta\text{-YF}_3$. Попытки закалки до комнатной температуры фазы $\alpha\text{-YF}_3$ не имели успеха [19]. В ряду РЗЭ имеет место лантаноидное сжатие, которое обуславливает смену кристаллической структуры фторидов РЗЭ. Большие ионные радиусы цериевой подгруппы предполагают более высокие КЧ ионов РЗЭ, которые уменьшаются при движении по ряду в сторону более тяжелых РЗЭ. Изменение КЧ и вызывает изменение структуры; так, в LaF_3 КЧ La = 11, а в структуре $\beta\text{-YF}_3$ КЧ Y = 8.

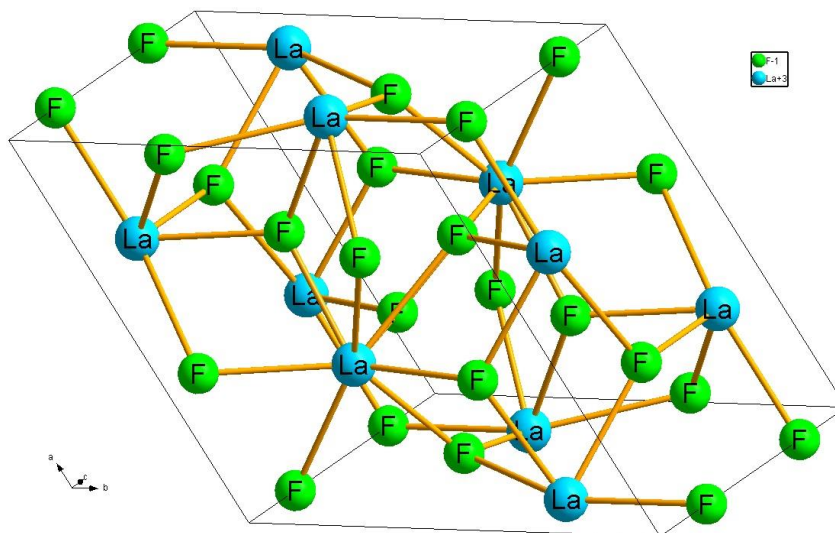


Рис. 4. Элементарная ячейка тисонита (LaF_3).

Искажение структуры трифторидов РЗЭ может происходить за счет наличия примесей. Например, примесный катион гидроксония может встраиваться в кристаллическую решетку YbF_3 и вызывать изменение структурного типа [20] с образованием соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10} \times x\text{H}_2\text{O}$. При синтезе наночастиц YF_3 методом синтеза в обращенных мицеллах [21] образуется соединение $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \times x\text{H}_2\text{O}$, изоструктурное KY_3F_{10} .

1.4. Фазовые диаграммы фторидов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ

Физико-химической основой для получения соединений фторидов металлов являются фазовые диаграммы. Задача изучения фазообразования систем фторидов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ является актуальной, поскольку образующиеся в них фазы являются основой для функциональных материалов. Двойные системы фторидов ЩЗЭ и РЗЭ изучаются уже более 50 лет, а данные, полученные для высокотемпературной области, хорошо согласуются между собой [1]. Данные о низкотемпературном фазообразовании обрывочны и разнятся между собой, так как при температурах ниже 800°C для достижения равновесия в указанных системах требуется очень высокая продолжительность изотермической выдержки (10000 ч и более) [22]. Для изучения низкотемпературного фазообразования можно использовать инертные растворители, например, воду в гидротермальных условиях [23].

1.4.1. Фазовые диаграммы систем NaF-LnF₃

Фазовые диаграммы систем NaF-LnF₃ подробно рассмотрены в работе [24], рис. 5. Во всех системах NaF-LnF₃ образуются фазы с небольшой областью гомогенности (до 2 мол. %), близкие по составу к стехиометрическому NaLnF₄. Отмечается образование флюоритоподобных упорядоченных фаз состава Na₇Ln₁₃F₄₆ для Ln = Ho-Lu, Y.

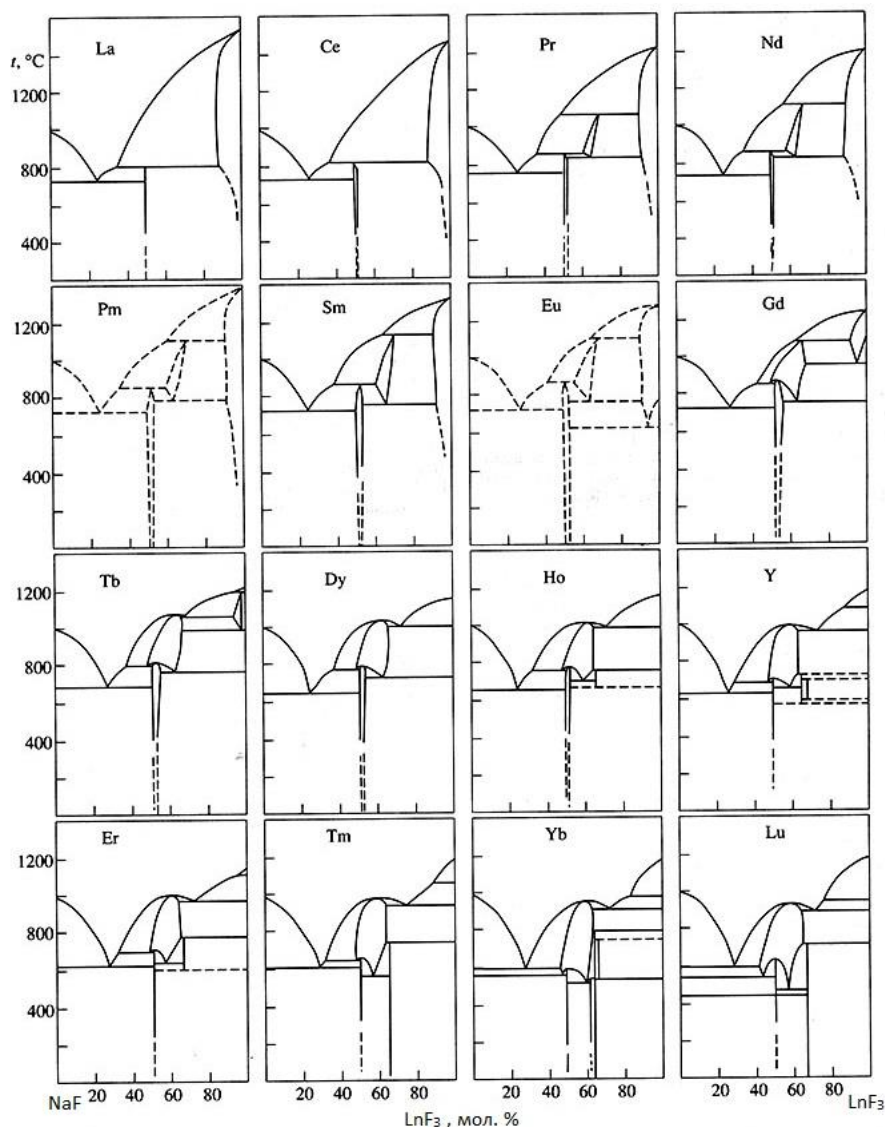


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем NaF-LnF₃ [24].

Система NaF-YF₃ представляет интерес для фотоники, поскольку в ней существуют две высокоэффективные люминесцентные матрицы: кубическая «α-NaYF₄» (Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}), обозначена F на рис. 6, и гексагональная «β-NaYF₄»

($\text{Na}_{3x}\text{Y}_{2-x}\text{F}_6$), обозначена NaYF_4 [25]. В литературе существует множество версий о составе и структуре этих фаз, а также о природе фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ [26–28]. Известно, что на температуру этого фазового перехода может оказывать влияние размерный эффект. При уменьшении размера кристаллов NaYF_4 происходит понижение температуры фазового перехода [29,30].

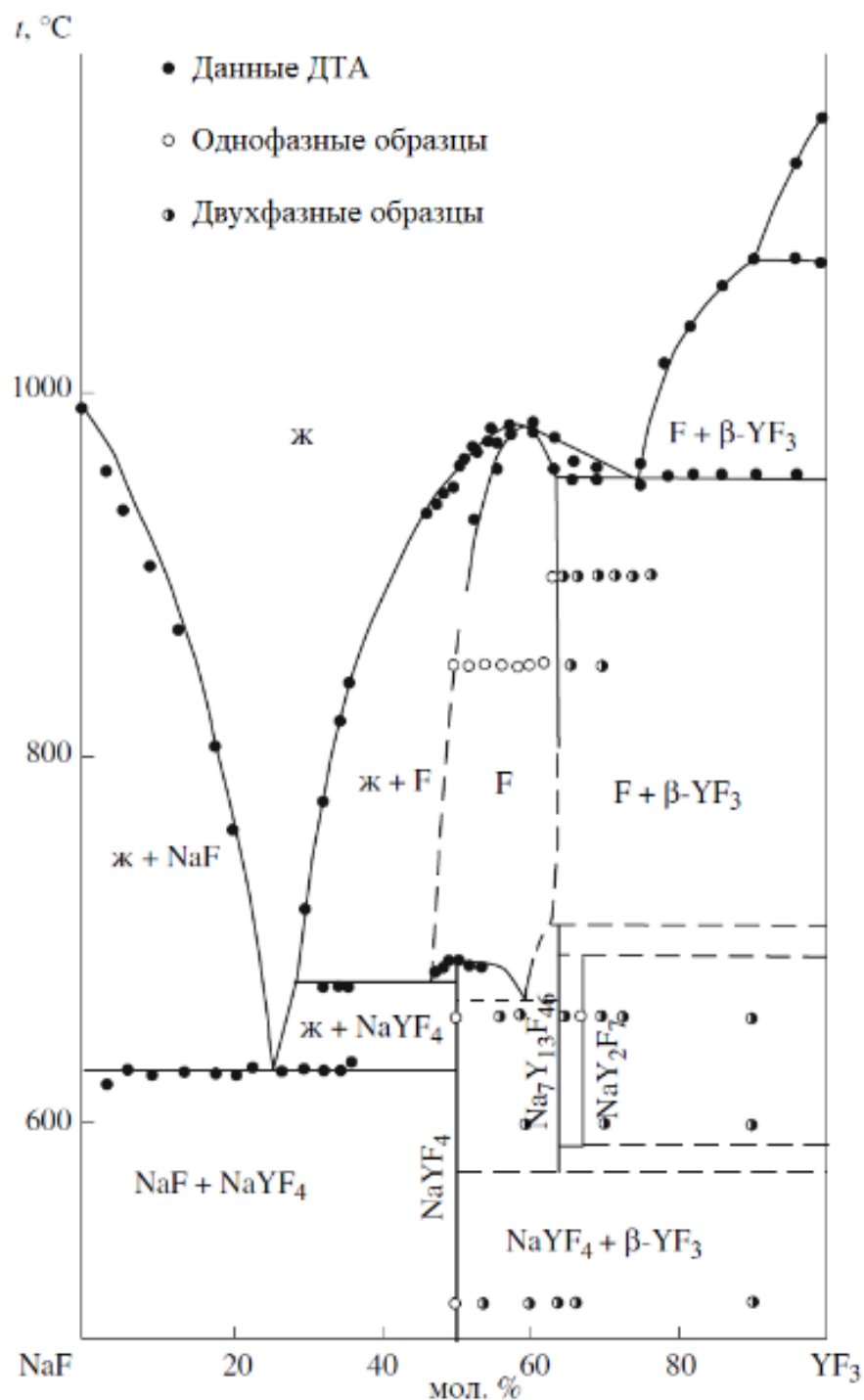


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы NaF - YF_3 [25].

1.4.2. Фазовые диаграммы двойных систем $\text{MF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{M} = \text{ЩЗЭ}$, $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$

Фазовые диаграммы систем $\text{MgF}_2\text{-LnF}_3$ относятся к диаграммам эвтектического типа. Соединения и твердые растворы в этих системах не были обнаружены [31].

Фазовые диаграммы систем $\text{CaF}_2\text{-LnF}_3$ [32] приведены на рис. 7. Литерами обозначены следующие фазы:

А – флюоритовый твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ с кубической структурой;

А' – фаза состава $\text{Ca}_8\text{Lu}_5\text{F}_{31}$;

А'' – фаза состава Ca_2LuF_7 ;

В – тисонитовый твердый раствор $\text{Ln}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ с тригональной структурой;

С – твердый раствор на основе LnF_3 со структурой $\alpha\text{-YF}_3$.

Исследование низкотемпературных областей фазовых диаграмм $\text{MF}_2\text{-LnF}_3$ (вплоть до $600\text{ }^\circ\text{C}$) показало возникновение точек перегиба на кривых распада твердых растворов [33]. В качестве примера на рис. 7 приведена фазовая диаграмма $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ от ликвидуса до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Объяснение аномальной формы кривых распада твердых растворов (S-образная кривая) – постепенная трансформация Т-х-фазовой диаграммы бинарной системы за счет повышения критической температуры распада флюоритового твердого раствора [34].

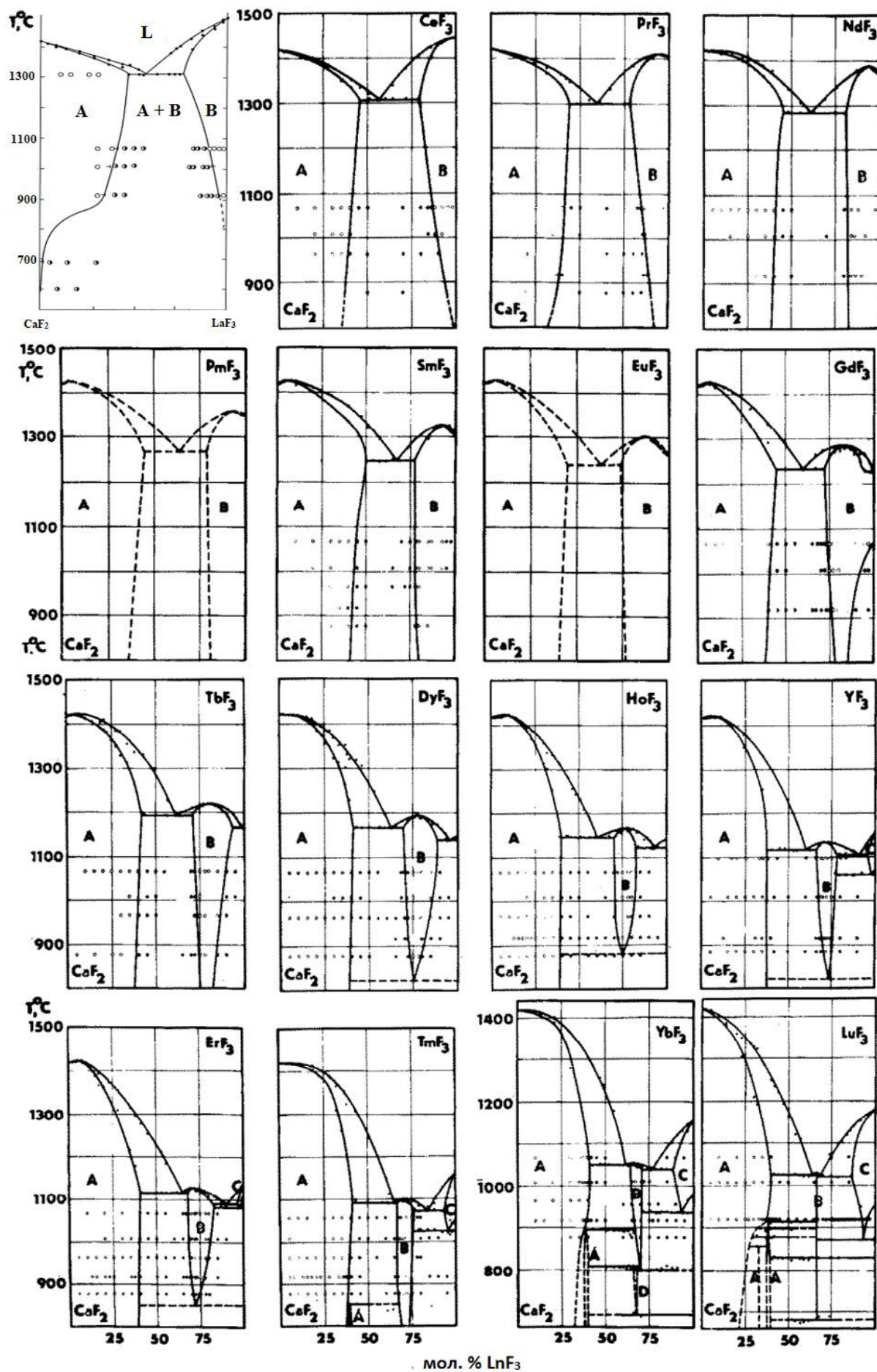


Рис. 7. Диаграммы состояния систем CaF_2 - LnF_3 [32].

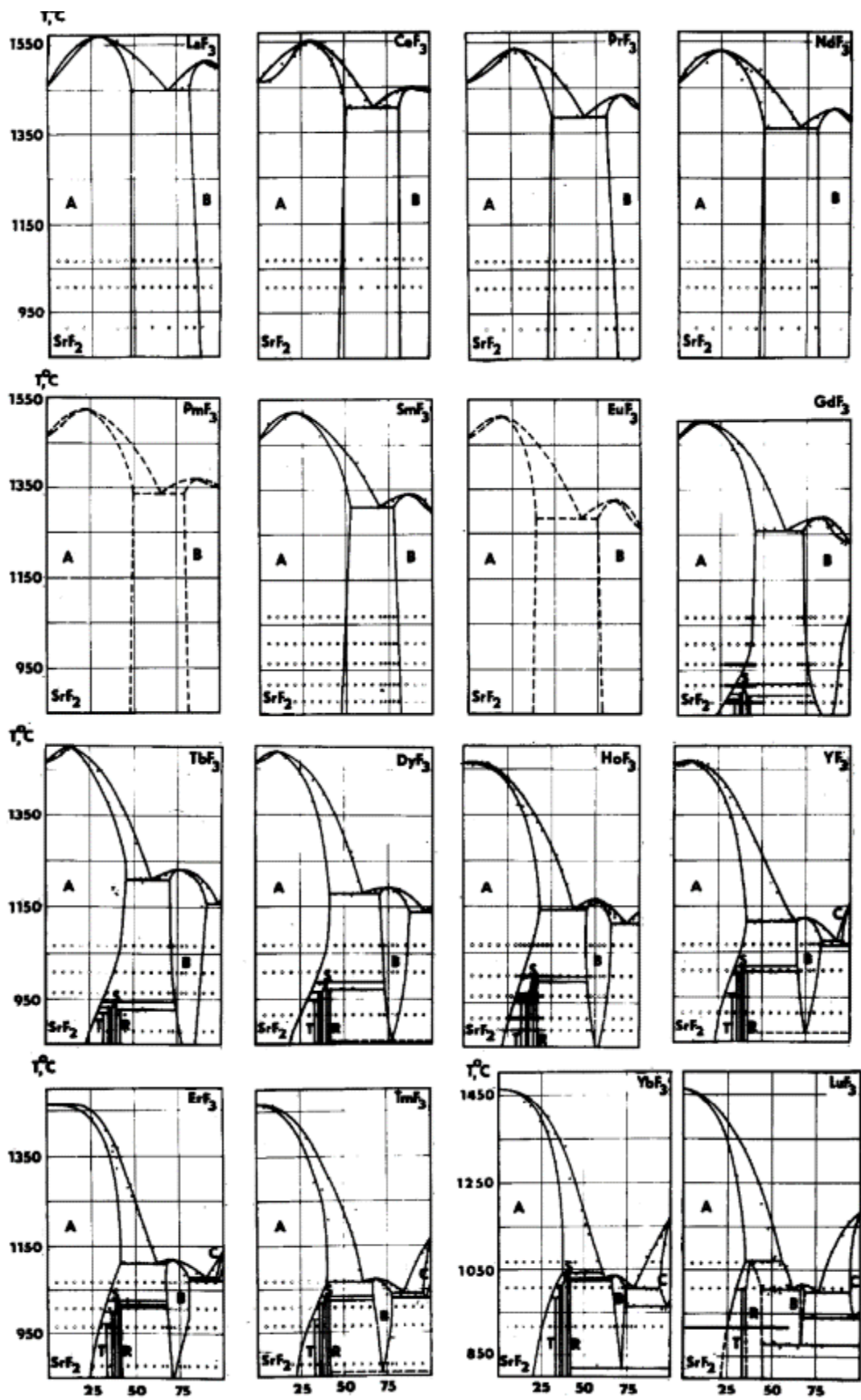


Рис. 8. Диаграммы состояния систем $\text{SrF}_2\text{-LnF}_3$ [35].

В системах $\text{SrF}_2\text{-LnF}_3$, рис. 8 [35], существует твердый раствор на основе SrF_2 (**A**) со структурой флюорита, который представляют общей формулой $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$, где максимальное значение x слабо зависит от температуры и в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ снижается от $x_{\text{max}} = 0.52$ при 1400°C до $x_{\text{max}} = 0.46$ при 500°C . Фазовая область, обозначенная как **B**, представляет собой твердый раствор на основе LnF_3 со структурой тисонита, с общей формулой $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Содержание SrF_2 в твердом растворе падает с уменьшением температуры, и в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ по экспериментальным данным [2] составляет лишь $y = 0.02$ при 500°C . В связи с большим интересом к получению фтор-проводящих электролитов (см. раздел 4.3), актуальной является задача исследования устойчивости флюоритового и тисонитового твердых растворов при температурах ниже 500°C и изучения низкотемпературного фазообразования в двойных системах $\text{SrF}_2\text{-LnF}_3$.

Упорядоченные фазы **S**, **T** и **R** в системах $\text{SrF}_2\text{-LnF}_3$ наблюдаются для $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$, Y . Фаза **S** является упорядоченной кубической, фаза **T** представляет собой тетрагонально-искаженный флюорит, а фаза **R** – тригонально-искаженную структуру флюорита [36]. Фаза твердого раствора со структурой $\alpha\text{-YF}_3$ в ряду $\text{Ln} = \text{Er-Lu}$, Y путем закалки до комнатной температуры получена не была из-за протекающего эвтектоидного распада.

На фазовой диаграмме системы $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, рис. 9, ниже линии солидуса, аналогично системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, существуют три фазовых поля: области существования однофазных твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (**F**) и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ (**T**) и двухфазная область. Отмечено образование максимума на кривой ликвидуса твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. Возникновение максимума связано с гетеровалентным замещением катионов бария в кристаллической решетке флюорита. Температура эвтектики в данной системе превышает температуру плавления одного из компонентов системы $T_{\text{эвт}} = 1390^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{BaF}_2 = 1358^\circ\text{C}$.

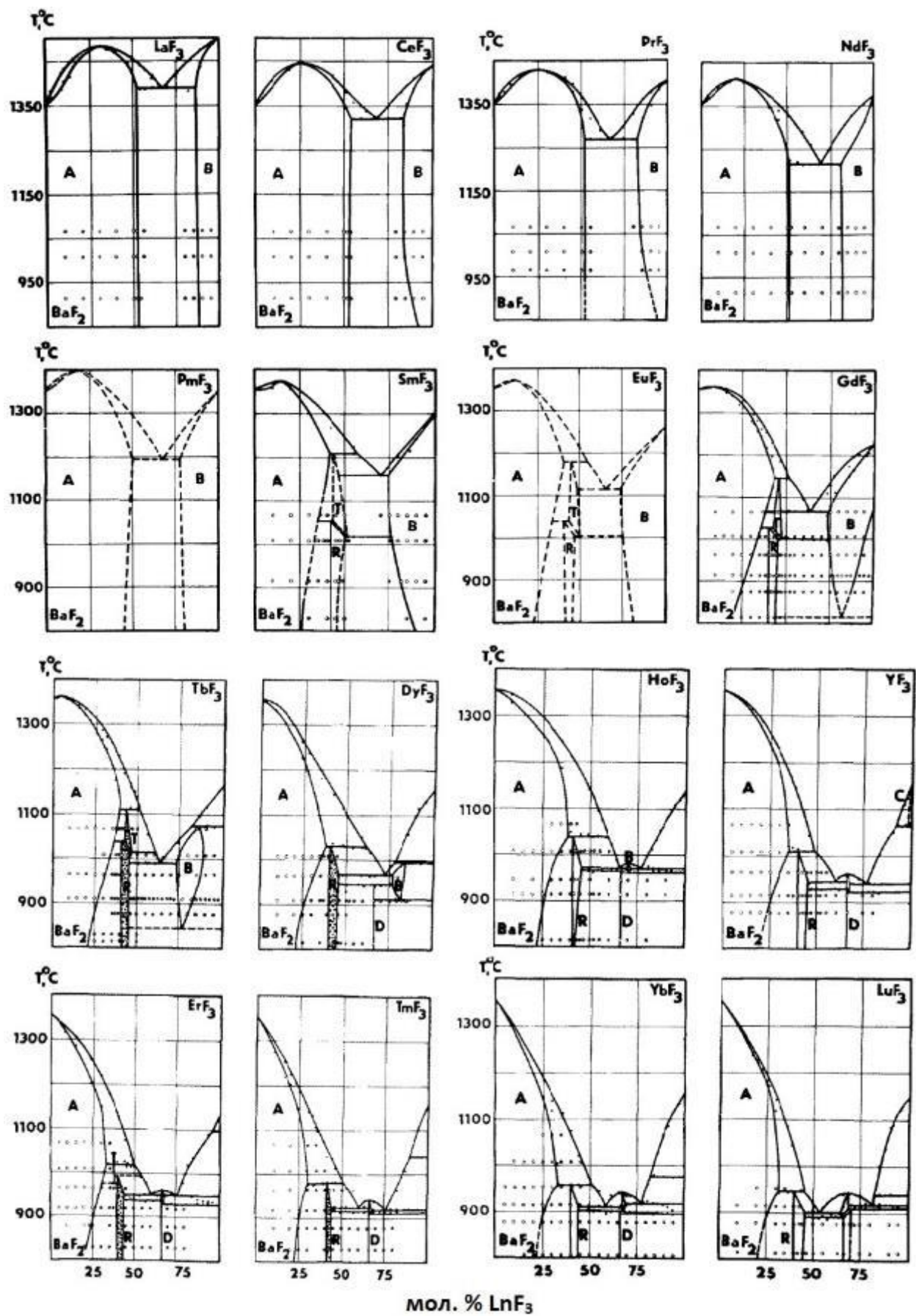


Рис. 9. Фазовые диаграммы системы BaF_2 - LnF_3 [37].

Изучение низкотемпературного фазообразования в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ является актуальной задачей, как и в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$. Здесь, исходя из литературных данных, также остается открытым вопрос о существовании соединения $\text{Ba}_4\text{La}_3\text{F}_{17}$ (фаза R). Грайс в своих работах по анализу упорядочения флюоритовых твердых растворов в системах с фторидом бария путем низкотемпературных отжигов добился формирования фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ во всех системах, кроме лантансодержащей [38–41]. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ методом отжига и закалки показало, что границы областей гомогенности твердых растворов практически постоянны и не зависят от температуры в интервале 1400-900 °C [37]. Согласно третьему закону термодинамики, при стремлении температуры к абсолютному нулю границы гомогенности должны сходиться к чистым компонентам или должно происходить упорядочение фаз переменного состава [42].

В своей диссертационной работе, выполненной в ИОНХ АН СССР, Л.С. Гарашина [43] из зависимости плотности образцов флюоритового и тисонитового твердых растворов в системе $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ от концентрации компонентов, см. рис. 10, экспериментально определила, что замещение катионов Ca^{2+} на La^{3+} в твердом растворе со структурой флюорита происходит по механизму внедрения дополнительных ионов фтора:



а замещение катионов La^{3+} на Ca^{2+} в твердом растворе со структурой тисонита происходит по механизму образования анионных вакансий:



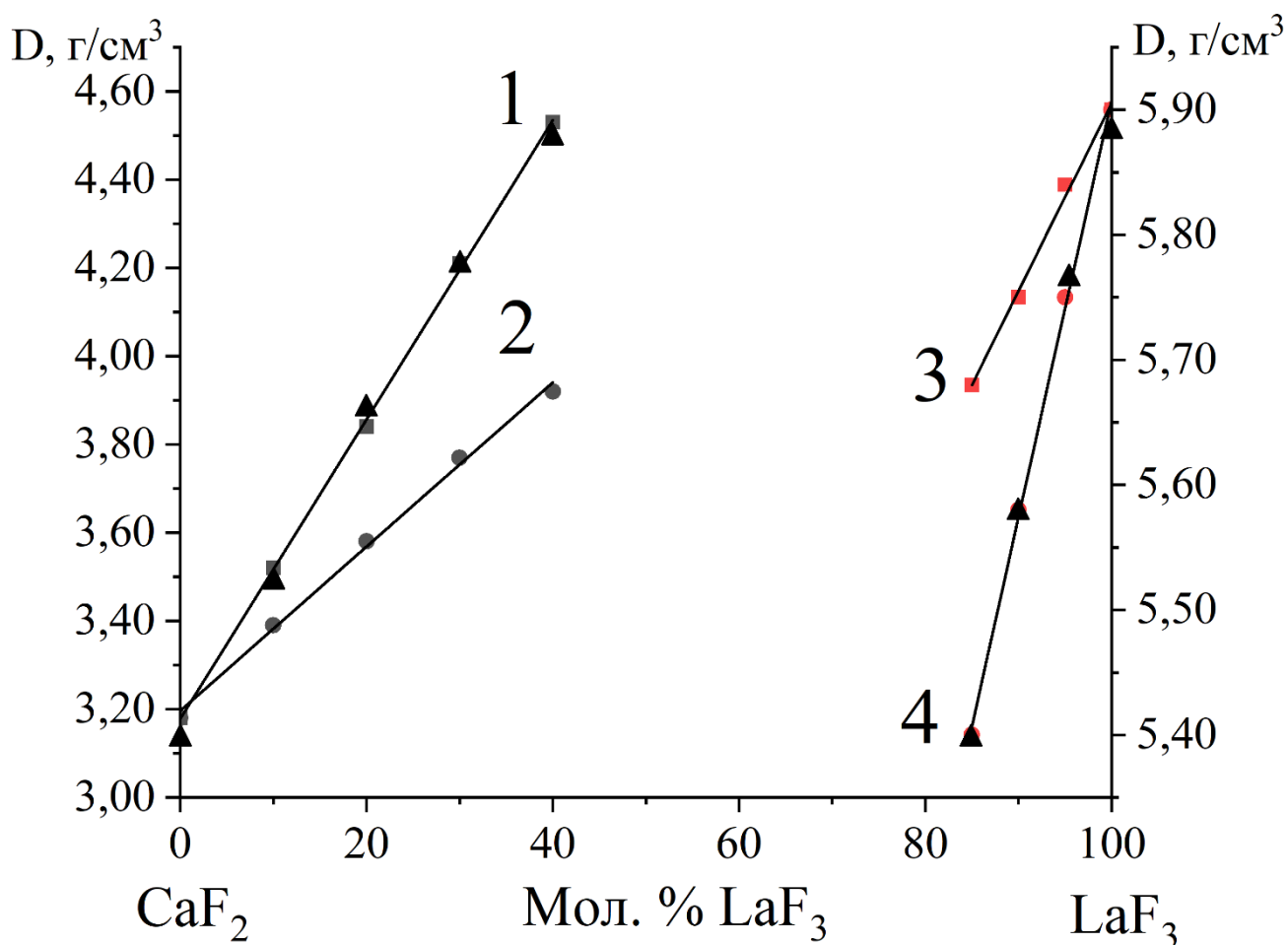


Рис. 10. Изменение плотностей гомогенных твердых растворов на основе фторидов кальция и лантана в зависимости от различных схем изоморфного замещения [43]. ▲ – экспериментальные значения, 1 – внедрение дополнительных ионов фтора, 2 – образование катионных вакансий, 3 – внедрение дополнительных ионов кальция, 4 – образование анионных вакансий.

Легирование фторидных матриц со структурой флюорита ионами РЗЭ происходит благодаря образованию твердых растворов, описываемых формулой $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Sr, Ba$, а $Ln = \text{РЗЭ}$. При введении ионов Ln^{3+} происходит внедрение в решетку флюорита дополнительных ионов фтора для электростатической компенсации заряда [44]. По мере увеличения содержания РЗЭ дефектообразование проходит следующие этапы: формирование точечных дефектов Ln^{3+} и F_{int}^- (область до 0.01 мол. % LnF_3), образование диполей $Ln^{3+} - F_{int}^-$ (область до 0.1 мол. % LnF_3), образование кластеров (до порога перколяции,

область до нескольких мол. % LnF_3), образование супер-кластеров (до двухфазной области на фазовых диаграммах).

Установлено, что происходит образование двух типов кластеров во флюоритовом твердом растворе с РЗЭ: октаэдрический кластер $\text{Ln}_6\text{F}_{36-37}$ (координационный полиэдр – тетрагональная антипризма) и тетраэдрический кластер Ln_4F_{26} . Тип кластера зависит от КЧ РЗЭ, которое, как уже было сказано выше, уменьшается при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. Была установлена эмпирическая зависимость типа кластера от соотношения радиусов ионов ЩЗЭ и РЗЭ [45] – если выполняется условие $0.95 < r_M/r_{\text{Ln}}$, где r_M – ионный радиус ЩЗЭ, а r_{Ln} – ионный радиус РЗЭ, то тип кластеров – октаэдрический.

Схема кластерообразования представлена на рис. 11, на ней показано встраивание кластеров дефектов Ln_6F_{36} и Ln_4F_{26} в структуру флюорита.

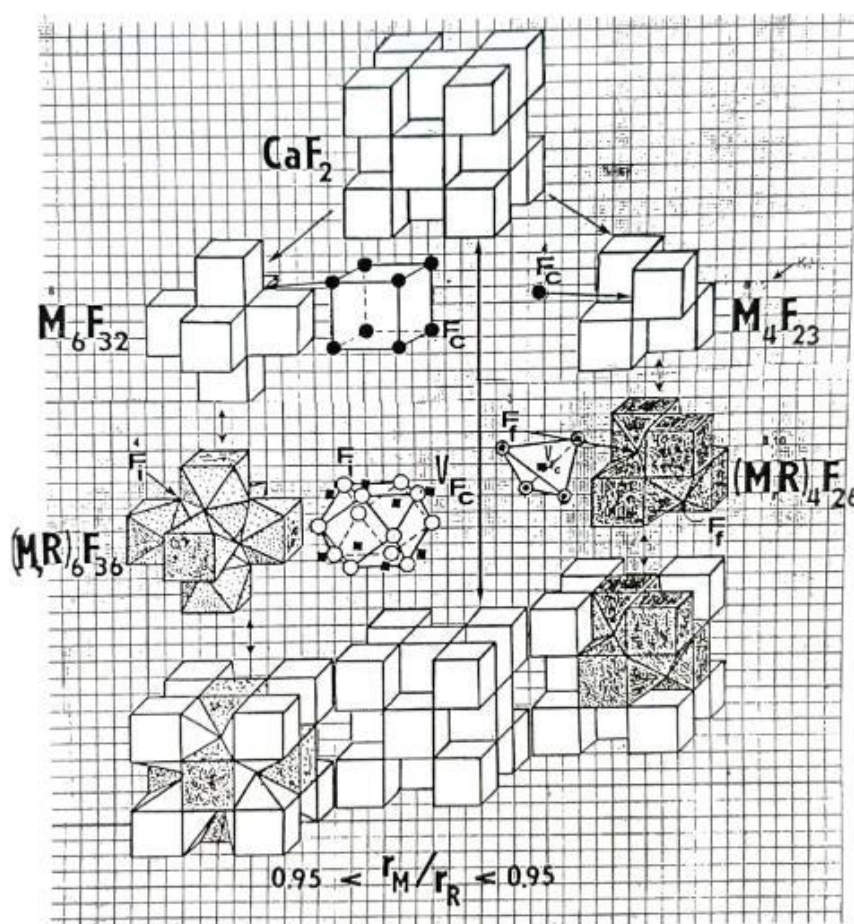


Рис. 11. Два основных вида кластеров дефектов в решетке флюорита при легировании РЗЭ ($R = \text{Ln} = \text{РЗЭ}$) [45].

Твердый раствор со структурой флюорита с широкой областью гомогенности вплоть до 52 мол. % LnF_3 образуется при высоких температурах для систем $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{Y, PЗЭ}$. При понижении температуры происходит уменьшение области гомогенности, а при приближении к абсолютному нулю имеет место распад твердого раствора с образованием серии упорядоченных флюоритоподобных фаз: фазы R с ромбической структурой $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ и фазы T с тетрагональной структурой [42]. При комнатной температуре равновесная область гомогенности флюоритового твердого раствора $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ должна быть очень мала. Однако при низкотемпературных синтезах методами "мягкой химии" удастся получить устойчивые при комнатной температуре на протяжении нескольких лет твердые растворы с достаточно высокой концентрацией фторида PЗЭ [46].

Отдельного комментария требует распространенная в литературе запись фазы переменного состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$, где $x = 0.5$, а $\text{Ln} = \text{Y, Gd}$, в виде соединения « BaLnF_5 ». Согласно фазовым диаграммам двойных систем $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$, в этих системах при 50 мол. % LnF_3 существует твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита [37]. Запись этой фазы в виде соединения является некорректной, так как соединению присуще упорядочение кристаллической структуры, которое не наблюдается в этой нестехиометрической фазе при указанном содержании фторида PЗЭ. Данной проблеме посвящено отдельное исследование [47], в котором с помощью фотолюминесцентной спектроскопии было показано, что в системах $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$ образуются твердые растворы, а не соединения как утверждается в многочисленных работах [48,49].

1.4.3. Тройная система $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$

Фазовая диаграмма тройной системы $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ в виде изотермического сечения при 800 °C представлена на рис. 12.

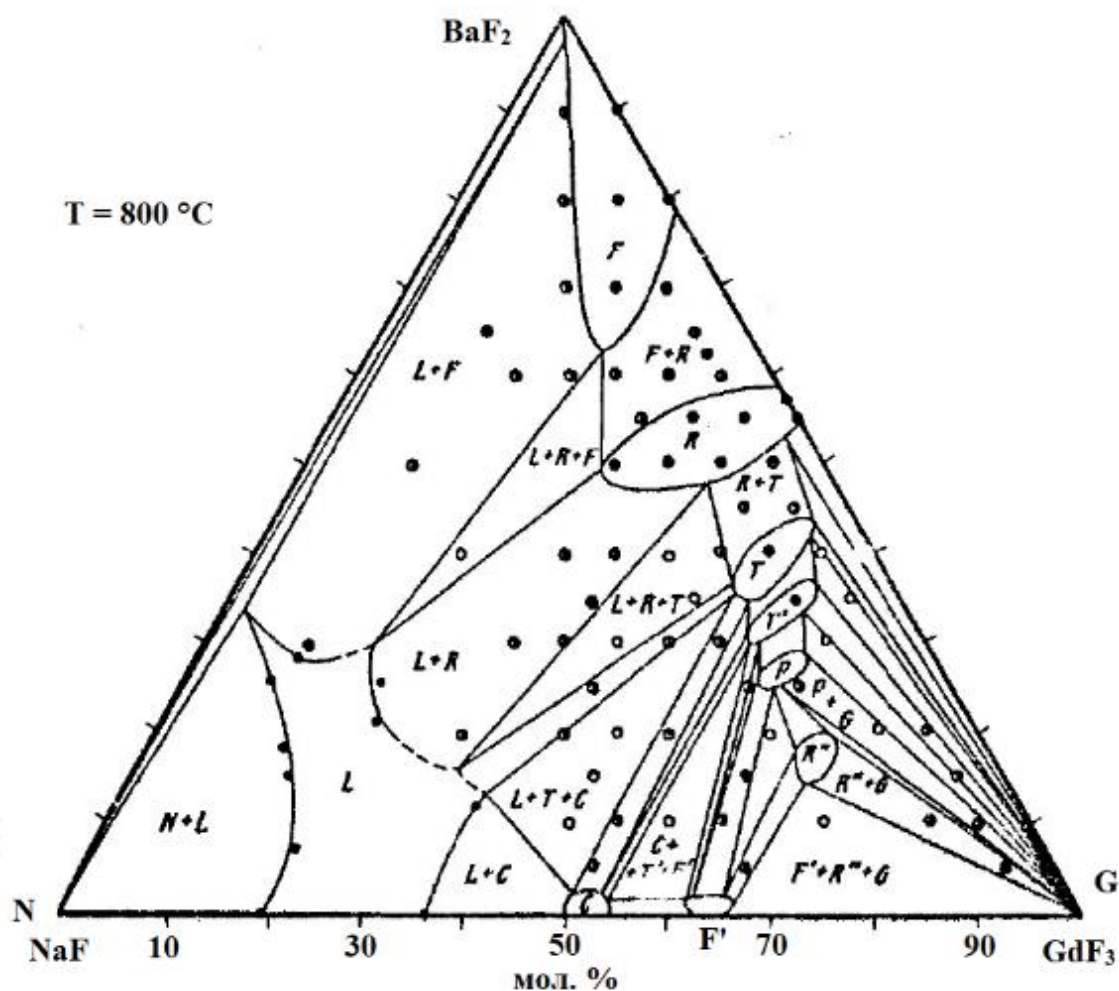


Рис. 12. Изотермическое сечение тройной системы NaF-BaF₂-GdF₃ при 800 °C (L – расплав) [50].

В этой системе существуют 8 фаз с областями гомогенности: F – твердый раствор со структурой флюорита, R – фаза переменного состава со структурой Ba₄Ln₃F₁₇ [51], T – тетрагональная фаза, T' – другая тетрагональная фаза, изоструктурная аналогичной фазе, существующей в двойной системе BaF₂-GdF₃ [37]. Фазы P и R'', к сожалению, детально не были изучены авторами работы [37], есть лишь обрывочные данные об их составе и структуре. Система NaF-BaF₂-GdF₃ представляет интерес с точки зрения создания материалов для фотоники. Известно, что увеличение порядкового номера элементов в составе оптической матрицы приводит к уменьшению энергии фононов, а значит к уменьшению потери энергии на фононное рассеяние и к увеличению энергетического выхода люминесценции [7].

1.5. Методы получения высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Для получения высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ разработано большое количество методов [52]. Среди основных химических методов получения субмикро- и нанокристаллических порошков неорганических фторидов можно выделить группу методов «растворной химии», т.е. осаждение частиц из растворов. К таким методам относят соосаждение, гидротермальный и сольвотермальный методы синтеза. К альтернативным методам получения высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ относятся механохимический, синтез с использованием ионных жидкостей, различные варианты золь-гель метода, разложение фторсодержащих органических предшественников, кристаллизация из раствора в расплаве неорганической соли. Метод кристаллизации из раствора в расплаве неорганической соли будет рассмотрен в третьем разделе.

1.6. Гидролиз: основная проблема при разработке методов синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Наиболее распространенной проблемой при синтезе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ является их реакция с водой – гидролиз:



Гидролиз ведет к накоплению примесей кислорода и/или гидроксид-иона в синтезируемых фторидных материалах. Близость ионных радиусов фторид-аниона, кислород-аниона и гидроксид-аниона [53] (табл. 3) способствует замене фторид-аниона на гидроксид-анион без значительного изменения параметра элементарной ячейки.

Табл. 3. Ионные радиусы (r) анионов фтора, кислорода и гидроксид-аниона при КЧ IV и VI.

Анион	r (КЧ IV), Å	r (КЧ VI), Å
F ⁻	1.31	1.33
O ²⁻	1.38	1.4
OH ⁻	1.35	1.37

Присутствие примесей O^{2-} и OH^- в составе высокодисперсного фторидного материала приводит к ухудшению функциональных свойств, например, к уменьшению энергетического выхода люминесценции [54,55] из-за безызлучательной мультифононной релаксации. Дальнейший процесс аккумуляции примесей может влиять на температуры фазовых переходов [56] и приводить к изменению структуры и фазового состава синтезируемых материалов [57].

Гидролиз может протекать в результате воздействия воды, присутствующей в атмосфере, использования водных растворов при синтезе, а также под действием воды, адсорбированной на поверхности частиц. Вероятность протекания гидролиза значительно повышается с повышением температуры. На примере CaF_2 было показано, что процесс пирогириролиза, т.е. гидролиза, протекающего при повышении температуры, начинается уже при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [58,59]. Схема протекания пирогириролиза агломерата наночастиц фторидов ЩЗЭ и РЗЭ описана в работе [60] и приведена на рис. 13

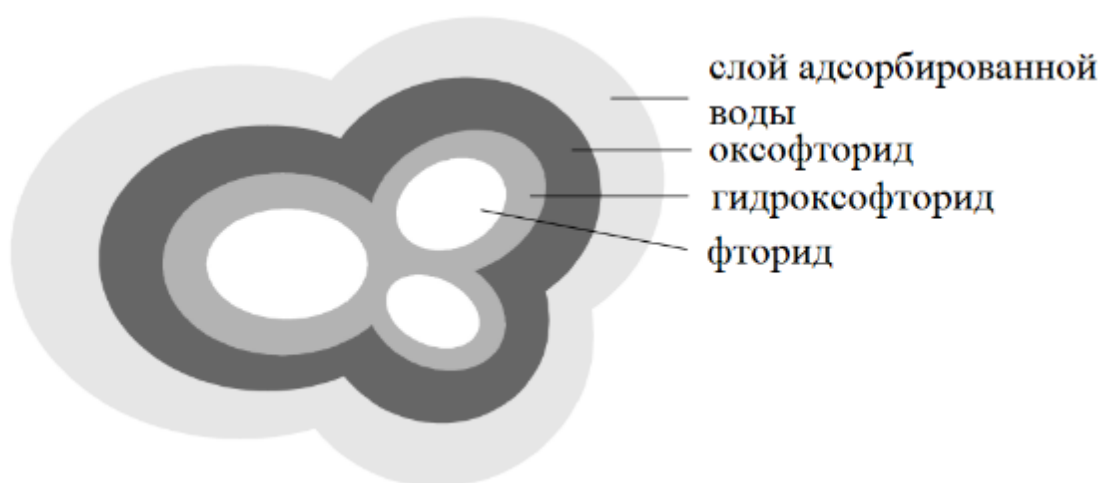


Рис. 13. Схема протекания пирогириролиза в агломерате наночастиц фторидов ЩЗЭ и РЗЭ [60].

Склонность к гидролизу в ряду фторидов редкоземельных элементов возрастает с ростом порядкового номера элемента. Исключением является церий, фторид которого гидролизуется значительно легче и быстрее при меньшей

температуре из-за изменения степени окисления с Ce^{3+} до Ce^{4+} [61–63]. Также к ускорению процесса гидролиза приводит увеличение дисперсности частиц [64]. В качестве способов подавления гидролиза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ используют инертную атмосферу и/или избыток фторирующего агента [65,66].

1.7. Методы растворной химии

Методы растворной химии представляют собой совокупность техник синтеза, в которых в качестве среды для проведения процесса выступает жидкая фаза, способная растворять исходные реагенты. Такой средой может быть вода или органические растворители, а реакция может протекать как при комнатной температуре и нормальном давлении, так и при повышенных температуре и давлении (гидротермальный метод).

1.7.1. Метод осаждения из водных растворов

Осаждение неорганических фторидов из водных растворов превалирует в большинстве опубликованных работ. Благодаря простоте аппаратного оформления, доступности реактивов и малой растворимости фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в воде осуществить данный синтез несложно. Суть метода осаждения из водных растворов заключается в добавлении раствора предшественника к раствору фторирующего агента (прямой порядок), или в добавлении раствора фторирующего агента к раствору предшественника (обратный порядок). В качестве фторирующего агента могут быть использованы растворы плавиковой кислоты, фторид и гидрофторид аммония, фториды калия и натрия [67,68].

Использование в качестве фторирующего агента фторидов щелочных элементов ведет к частичному вхождению последних в состав продуктов. В работе [69] Ермакова Ю.А. и соавт. получали люминофор на основе твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ методом осаждения из водных растворов нитратов стронция и РЗЭ с различными фторирующими агентами: фторидом аммония, фторидом натрия и фторидом калия. Смесь растворов нитратов металлов концентрацией 0.08 М по каплям добавляли в полипропиленовый реактор, содержащий 0.16 М раствор с 7%

избытком по стехиометрии фторирующего агента. Для отделения избытка фторирующего агента и нитрат-ионов от осадка при промывках бидистиллированной (БД) водой использовали диализные мешки с размерами пор 6-8 кДа. После сушки под инфракрасной (ИК) лампой при 45 °С полученные порошки дополнительно отжигали при 600 °С в течение 1 ч на воздухе. В составе конечных продуктов были обнаружены натрий и калий. При этом наибольшие значения квантового выхода антистоксовой люминесценции были достигнуты именно для образцов, в состав которых вошли натрий и калий: 4.9% (фторирующий агент $\text{KF} \times 2\text{H}_2\text{O}$, плотность мощности накачки (P) $300 \text{ Вт} \times \text{см}^{-1}$) и 6.8% (фторирующий агент NaF , $P = 300 \text{ Вт} \times \text{см}^{-1}$). При соосаждении фторидом аммония раствора нитратов стронция и РЗЭ было обнаружено, что образуется твердый раствор $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$ [70].

Несмотря на все преимущества метода осаждения, его существенным недостатком является агломерация наночастиц и значительная степень гидратированности получаемых фторидов ЩЗЭ и РЗЭ. Отмечено появление фаз с частичным замещением катионов металла на катионы гидроксония [68].

Методом осаждения получают и фториды ЩЗЭ [71]. Дай К. и соавт. получали CaF_2 методом осаждения из раствора хлорида кальция раствором фторида аммония, взятым в двукратном мольном избытке [72]. Уменьшения агломерации частиц исследователи добивались следующим способом: 0.1 г полученного порошка CaF_2 диспергировали в 1 л дистиллированной воды и воздействовали ультразвуком при 60 °С в течение 2 ч; далее суспензию распыляли в потоке нагретого до 70 °С воздуха со скоростью 20 мл/мин через сопло в специальный коллектор. На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии видны агломераты микронных размеров, состоящие из наночастиц размером около 25 нм.

Трифториды РЗЭ также получают методом осаждения из водных растворов [73,74]. Мартинес-Эсаян Ю. и соавт. [75] подробно рассмотрели метод синтеза осаждением из водных растворов ацетатов РЗЭ и фторида аммония для всего ряда фторидов РЗЭ с использованием лимонной кислоты в качестве стабилизатора.

Исследователи показали, что кристаллическая структура, получаемых соосаждением фторидов РЗЭ, для которых характерны полиморфные превращения, зависит от pH, но не зависит от типа фторирующего агента (NH_4F или HBF_4). На поверхности наночастиц зафиксировано присутствие органических ионов, что может являться причиной стабильности коллоидных растворов, содержащих наночастицы LnF_3 .

От параметров синтеза, таких как порядок смешения, pH, концентрация исходных растворов и их температура, скорость прикапывания будут зависеть фазовый состав, степень агломерации и размеры частиц конечного продукта [68]. Одним из вариантов аппаратного оформления метода осаждения из водных растворов является синтез в микрореакторе с закрученными потоками, в котором смешение происходит не только на макро- и мезо-, но и на микроуровне, обеспечивая высокую степень гомогенности [76–78]. Реакцию проводят в микромасштабном вихревом реакторе [79], что позволяет создавать мощные закрученные потоки в малом объеме реактора и обеспечить высокую производительность синтеза. Исходные растворы нитратов ЩЗЭ, РЗЭ и фторирующего агента KF подают насосами. При повышении скорости подачи реагентов отмечено увеличение однородности морфологии частиц [80].

1.7.2. Гидротермальный метод синтеза

Гидротермальный метод синтеза отличается от метода осаждения тем, что синтез проводят в автоклавах при высоком давлении и температуре выше температуры кипения растворителя в нормальных условиях [81].

Ли С. и соавт. рассмотрели получение всего ряда трифторидов РЗЭ и предложили описание механизмов формирования частиц, рис. 14 [82]. Методика синтеза заключалась в следующем: оксиды РЗЭ растворяли в соляной кислоте с получением 0.2 М раствора соответствующего хлорида РЗЭ; 10 мл получившегося раствора хлорида РЗЭ затем добавляли к 20 мл 0.002 М цитрата натрия и перемешивали в течение 30 мин. После этого к смеси добавляли 0.0025 М раствор NaBF_4 и доводили pH раствора до 1 с помощью раствора соляной кислоты. Через

15 мин раствор переносили в тefлоновый автоклав и выдерживали при 180 °C в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры осадки промывали этанолом и деионизированной водой, а затем сушили на воздухе при 80 °C в течение 12 ч.

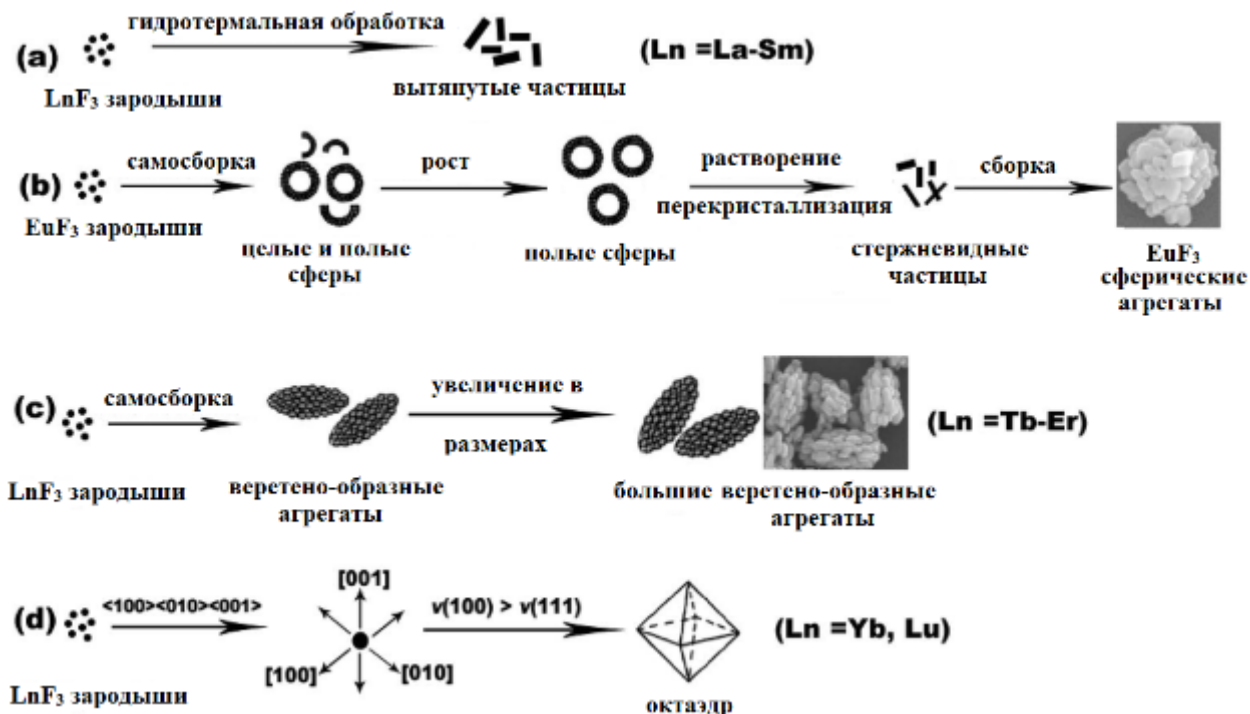


Рис. 14. Схемы протекания реакции гидротермального синтеза LnF_3 и укрупнения частиц [82].

Частицы, синтезируемые гидротермальным методом, практически на порядок крупнее, чем частицы, получаемые соосаждением. При этом их размеры практически не зависят от концентрации легирующих элементов [83,84]. Контроль морфологии образующихся частиц можно осуществлять при помощи поверхностно-активных веществ – ПАВ. Например, гексагональные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ субмикронных и микронных размеров были получены из хлоридных предшественников с использованием различных ПАВ: цитрата, олеата и трифосфата натрия [85]. Следует отметить, что для дополнительного увеличения скорости реакции иногда используют микроволновое излучение [12,86].

В литературе встречаются примеры, когда авторы уделяют недостаточно внимания отработке методики синтеза и определению оптимальных условий получения однофазных образцов. Например, Намагал и Виктор Джая при гидротермальном синтезе NaYF_4 , легированного РЗЭ, получили многофазные образцы [87]. В качестве исходных веществ были использованы хлориды РЗЭ (Y, Yb, Er, La) (суммарно 1 М), а в качестве фторирующего агента NH_4F (4 М). Источником натрия являлся раствор NaCl (1 М), для предотвращения агломерации был взят цитрат натрия (0.5 М). По данным рентгенофазового анализа (РФА), приведенным в работе, авторы получили смесь трех фаз: $\alpha\text{-NaYF}_4$, $\beta\text{-NaYF}_4$ и LaF_3 , которую ошибочно обозначили как « La_6F_{18} », присвоив этой «фазе» пр. гр. $P1$. Разумеется, функциональные свойства многофазных материалов сложнее поддаются прогнозированию и управлению.

1.7.3. Сольвотермальный метод синтеза

Сольвотермальный (*solvothermal*) метод синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ широко распространен в качестве лабораторного метода получения фторидов металлов в виде иерархических структур, в том числе с архитектурой «ядро-оболочка» [88,89]. Самыми популярными матрицами для люминофоров среди фторидов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ являются материалы на основе NaLnF_4 , где $\text{Ln} = \text{Gd}$, Y, поскольку они обладают самым высоким ЭВЛ. В качестве реакционной среды зачастую используют органические растворители с высокой температурой кипения, например, олеиновую кислоту, температура кипения которой составляет около 360 °С.

Известно, что ядро и оболочка композитной частицы должны иметь одинаковую кристаллическую структуру и обладать близкими параметрами элементарной ячейки [90]. В таком случае частицы обладают большей стабильностью и, за счет наличия оболочки, защищающей поверхность люминофора, проявляют лучшие люминесцентные свойства. Именно поэтому в качестве оболочки для частиц кубической фазы $\alpha\text{-NaLnF}_4$ предпочтительнее использовать CaF_2 . Су Ю. и соавт. в своей работе получали наночастицы с

архитектурой «ядро-оболочка-оболочка»: $\alpha\text{-NaLuF}_4\text{:Yb,Er@NaLuF}_4\text{:Yb@MF}_2$, где $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ [90]. Частицы $\alpha\text{-NaLuF}_4\text{:Yb,Er}$ для ядра нанокompозита получали добавлением хлоридов РЗЭ к смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена при комнатной температуре с последующим вакуумированием с целью удаления кислорода. Смесь перемешивали, нагревали до $150\text{ }^\circ\text{C}$ при продолжительности выдержки 1 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры к раствору хлоридов РЗЭ добавляли раствор NH_4F и NaOH в метаноле (соотношение NH_4F к NaOH составляло 4:2.5). Далее колбу вакуумировали при ступенчатом нагреве для удаления кислорода. После вакуумирования смесь нагревали до $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры к смеси добавляли избыток этанола для осаждения наночастиц, которые затем были отделены центрифугированием. Далее для создания нанокompозитов частицы растворяли в смеси циклогексана и этанола в соотношении 2:1. Первая оболочка на основе $\text{NaLuF}_4\text{:Yb}$ была получена по схожей процедуре. Вторую оболочку из CaF_2 наносили следующим образом: к 1 ммоль карбоната кальция добавляли 10 мл воды и избыток трифторуксусной кислоты, затем полученную смесь нагревали до $85\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления воды и избытка трифторуксусной кислоты, безводный продукт помещали в трехгорлую колбу, содержащую раствор $\alpha\text{-NaLuF}_4\text{:Yb,Er@NaLuF}_4\text{:Yb}$ в циклогексане и этаноле, олеиновую кислоту и 1-октадецен. После последовательного нагрева и вакуумирования смесь нагревали в атмосфере аргона до $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 45 мин. Попытка создать вторую оболочку из SrF_2 и BaF_2 привела к образованию двухфазных образцов из-за большой разницы в параметрах элементарных ячеек.

Лю Ю. и соавт. сольвотермальным методом получили наночастицы $\text{NaGdF}_4\text{:Ln}(\text{Ln} = \text{Yb, Tm, Er})\text{@NaGdF}_4$ с размерами менее 6 нм [91]. Процедура получения ядра частиц схожа с описанной выше. Авторы показали, что наличие оболочки толщиной около 1 нм позволяет повысить эффективность антистоксовой люминесценции почти на три порядка. А увеличение времени жизни

люминесценции свидетельствует о том, что такое увеличение ЭВЛ связано с подавлением тушения люминесценции, связанным с поверхностными эффектами.

Комбинация микроволнового нагрева, автоклавного синтеза и использования органического растворителя (этиленгликоль) позволяет получать частицы «BaGdF₅: Tb» [49]. Этиленгликоль при этом действует не только как растворитель, но и как ПАВ, позволяя получать образцы с узким распределением частиц по размеру.

Большим недостатком сольвотермального метода является его трудоемкость и невысокая производительность, которые возможно преодолеть путем автоматизации синтеза. Жанг Д. и соавт. провели комплексное исследование влияние параметров синтеза на фазовый состав и оптические свойства ап-конверсионных люминофоров NaLu_{0.795-x}Y_xF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ (x = 0–0.795), полученных с использованием автоматизированной станции для синтеза наночастиц сольвотермальным методом [92]. Полученные этой группой исследователей диаграммы (*время синтеза-размер частиц-концентрации реагентов-фазовый состав*) представляют незаменимый набор физико-химических данных, необходимых для создания нанодисперсных люминофоров на основе NaLu_{0.795-x}Y_xF₄ с заданными свойствами.

1.8. Механохимический метод синтеза

В механохимическом методе синтеза реагенты подвергают механической обработке в шаровых мельницах, реакция идет непосредственно при взаимодействии твердых веществ [93,94]. Например, в работе [95] твердые растворы состава Ba_{1-x}La_xF_{2+x} с $0 \leq x \leq 1$ были получены с помощью высокоэнергетического измельчения в планетарной мельнице. В качестве реагентов использовали BaF₂ и LaF₃. Синтез проводили при температуре окружающей среды с использованием мелющих тел из ZrO₂. Длительность помола составляла до 24 ч. Следует отметить, что твердые растворы, содержащие более 50 мол. % LaF₃, являются неравновесными [37].

Твердый раствор $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, получаемый механохимическим методом синтеза без последующего отжига, содержит дефекты, обуславливающие более высокую ионную проводимость по сравнению с образцами, синтезированными при высоких температурах [96,97]. В работе [98] был получен твердый раствор $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, где $0.1 \leq x \leq 0.4$, проводимость которого при 588 К оказалась в 5 раз выше по сравнению с проводимостью монокристаллических образцов. Для синтеза использовали коммерческие порошки реагентов с частицами микронных размеров BaF_2 и LaF_3 , которые загружали в планетарную мельницу с мелющими телами из ZrO_2 . Общая длительность синтеза составляло от 6 до 24 ч, а температура не превышала 70 °С.

Механохимический метод широко распространен для получения материалов на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, которые используются в качестве твердых электролитов для фторид-ионных батарей (ФИБ) [99–102]. Основным достоинством метода является простота аппаратного оформления и отсутствие необходимости использовать растворители в процессе синтеза. К его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость, неравновесность получаемых продуктов и их загрязнение материалом мелющих тел, а также высокие требования, предъявляемые к исходным порошкам фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, которые должны быть получены каким-либо иным методом.

1.9. Метод синтеза с использованием ионных жидкостей

Ионные жидкости (ИЖ) – общее название органических соединений, имеющих ионную природу, которые при температурах ниже 100 °С находятся в жидком состоянии [103]. Эти соединения состоят из органического катиона и органического или неорганического аниона. Благодаря такому строению они одновременно применяются в качестве растворителей и фторирующих агентов, если в качестве неорганического аниона выступает фторсодержащий анион: BF_4^- , PF_6^- или фторид-ион [104,105]. Среди часто используемых ионных жидкостей можно упомянуть 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат $[Bmim][BF_4]$, 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат $[Bmim][PF_6]$,

1-октил-3-метилимидазолия тетрафторборат [Omim][BF₄], 1-октил-3-метилимидазолия гексафторфосфат [Omim][PF₆], 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат [Emim][BF₄].

ИЖ применяют в различных синтетических схемах. Гидротермальный синтез является одним из наиболее распространенных. Авторы работы [106] получали однофазные наночастицы трифторидов РЗЭ, в том числе легированных LnF₃:Ln, где (Ln = РЗЭ). На первом этапе был получен водный раствор нитратов РЗЭ, затем к нему добавляли [Bmim][BF₄] и перемешивали 2 ч. Полученную смесь загружали в тефлоновый автоклав и выдерживали 12 ч при 180 °С. Продукты реакции отфильтровывали, промывали этанолом и деионизированной водой. Осадок сушили в течение 6 ч при 80 °С. Квантовый выход стоксовой люминесценции полученных таким образом люминофоров LaF₃:Ce(15%), Tb(5%) достигает 34%.

В случае применения сольвотермального метода синтеза ИЖ чаще всего используется в качестве фторирующего агента. Жонг Х. и соавт. получали частицы YF₃ с различной морфологией, варьируя параметры синтеза [107]. Фиксированные навески ацетатов Ln³⁺ растворяли в этиленгликоле или диэтиленгликоле при перемешивании и нагревании до 100 °С. Затем добавляли [Bmim][BF₄] и переносили смесь в закрытые сосуды, которые выдерживали при 120 °С в течение 15 ч. Осадок дважды промывали этанолом и один раз бидистиллированной водой, сушили при 50 °С. Также образцы подвергали дополнительной термообработке.

В работе [108] Жанг Ч. и соавт. показали зависимость морфологии частиц от типа ИЖ, которую применяли для синтеза LnF₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er), LaF₃:Eu³⁺, CeF₃:Tb³⁺. Для этого они использовали подход к синтезу «все в одном», который заключался в добавлении к спиртовому раствору нитратов РЗЭ ИЖ с последующим перемешиванием и выдерживанием в политетрафторэтиленовом автоклаве при 70 °С в течение 10 ч. К преимуществам разработанной методики авторы отнесли ее одностадийность.

Жанг Ч. и соавт. [109] использовали двухфазную систему этиленгликоль/[Omim][PF₆] для осаждения наночастиц NaYF₄ на поверхности

раздела двух фаз. Нитраты РЗЭ и нитрат натрия сначала растворяли в этиленгликоле, а затем добавляли ИЖ. Смесь выдерживали 24 ч при 80 °С. В результате были получены частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ кубической модификации с кубической формой частиц, размер грани куба около 100 нм.

Оригинальная методика с использованием ультразвука представлена в работе [110]. Tb_4O_7 растворяли в 10%-ной азотной кислоте, а затем смешивали с водным раствором нитрата церия (18 мл, 3.60 ммоль) в политетрафторэтиленовом стакане. Перемешивали в течение 5 мин, а затем добавляли по каплям 2 мл $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$. В гомогенизированный раствор на 2 ч погружали титановый ультразвуковой излучатель. Образовавшийся в результате осадок центрифугировали при 9000 об/мин, промывали деионизированной водой и этанолом, а затем сушили при 70 °С в течение 12 ч. По данной методике был получен высокодисперсный стоксов люминофор $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, частицы которого представляют собой диски диаметром 450 нм и толщиной 80 нм.

Следует отметить, что для промывки образцов с целью удаления растворителя или ионной жидкости в разных исследованиях используют различные растворители. Среди них – ацетон, этанол, их смеси, вода различной степени очистки (дистиллированная, бидистиллированная, деионизированная), метанол, а также смесь этанола с дихлорметаном. После промывки маточный раствор удаляют фильтрацией или центрифугированием осадка. Встречаются работы, в которых исследователи сушат образцы в вакууме и на воздухе, температура сушки при этом находится в диапазоне от 50 до 100 °С. Такое разнообразие способов промывки может служить дополнительным источником неопределенности при анализе литературных данных. К недостаткам синтеза с использованием ИЖ можно отнести их относительно высокую стоимость, вытекающую из сложности их синтеза.

1.10. Альтернативные методы получения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Фториды Ca, Sr и Ba также можно получать путем разложения соответствующих трифторацетатов ЩЗЭ [111]. При использовании этого метода

возникает проблема загрязнения фторидов продуктами пиролиза трифторацетатов, в частности, углеродом. При создании фторидной оптической керамики это создает дополнительные проблемы из-за уменьшения прозрачности керамики [112,113].

Закалюкин Р.М. и соавт. получали тисонитовый твердый раствор $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0-0.07$) разложением трифторацетатов бария и лантана [114]. Исходную смесь трифторацетатов бария и лантана получали из соответствующих карбонатов реакцией с трифторуксусной кислотой. Раствор упаривали для удаления воды и подвергали термическому разложению при 550°C . Авторы отмечают высокое соответствие практического и теоретического выходов реакции. Фтор-ионная проводимость полученных твердых растворов оказалась достаточно низкой, на 1-1.5 порядка ниже аналогичных монокристаллических образцов.

Планарные структуры LaF_3 [115], в том числе легированного Sr^{2+} [116], можно получать взаимодействием на поверхности раствора, содержащего ионы ЩЗЭ и РЗЭ, с газообразным HF. Метод позволяет получать в том числе оксидные и фторидные частицы с морфологией микротрубок, а регулирование параметров отжига после сушки тонких пленок позволяет управлять их толщиной [117]. К недостаткам метода относятся необходимость работы с газообразным HF и сложность контроля размеров частиц.

Другим способом получения тонких пленок неорганических фторидов является золь-гель метод. Тонкие пленки состава $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y=0; 0.05; 0.1; 0.15$) получали на стальной подложке разложением смеси растворов трифторацетатов лантана и бария в изопропанол [118]. Для состава $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ авторы добились проводимости лишь на 0.5 порядка меньше, чем у монокристаллических аналогов, что является довольно неплохим показателем.

Фторид магния получают с помощью золь-гель технологии [119]. Суть синтеза состоит в том, что из раствора предшественника готовят золь, который затем трансформируют в гель, сушат и термически обрабатывают. При синтезе фторидов ЩЗЭ химические реакции проходят на стадии формирования геля, однако контроль размеров частиц затруднен, они получаются аморфные, с хорошо развитой поверхностью [52].

Разработаны методики получения фторидов РЗЭ из сульфидов РЗЭ в результате их обработки плавиковой кислотой [120,121]. Процедура синтеза NaYF_4 из Y_2S_3 и NaYS_2 описана в работе Разумковой [122]. На первом этапе получают сульфид иттрия реакцией между оксидом иттрия и продуктами разложения тиоцианата аммония (CS_2 и H_2S) при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Y_2S_3 затем обрабатывают раствором NaF в десятикратном избытке фтороводородной кислоты в стеклоуглеродных тиглях при комнатной температуре. Осадок декантируют, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. В случае проведения синтеза с использованием в качестве реагента NaYS_2 оксид иттрия и нитрат натрия смешивают в стехиометрическом соотношении 1:2 и выдерживают в алундовых тиглях на воздухе в течение 20 ч при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Затем обрабатывают получающийся NaYO_2 смесью газообразных CS_2 и H_2S при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Методика является энергоемкой, сложной и многостадийной, при этом требуется дополнительный контроль за содержанием серы в конечных образцах. Увеличение pH раствора фторирующего агента выше 1.5 ведет к образованию побочного продукта, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$.

1.11. Кристаллизация из раствора в расплаве неорганической соли

Метод кристаллизации из раствора в расплаве, в англоязычной литературе *molten salt synthesis*, характеризуется взаимодействием иона металла с фторид-анионами в жидкой фазе, а именно в расплаве неорганической соли. К растворителю предъявляются следующие требования: он должен находиться в жидком состоянии при температуре проведения процесса, не вступать в химические реакции, быть нетоксичным и не вносить дополнительные примеси в продукт реакции. Помимо этого, должна существовать возможность простого отделения продукта реакции от растворителя и избытка фторирующего агента после кристаллизации. На практике промывку осуществляют водой или спиртами. В табл. 4 приведены возможные растворители (флюсы) для синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из раствора в расплаве [123].

Табл. 4. Флюсы для синтеза кристаллизацией из раствора в расплаве.

Вещество	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Возможность промывки продукта водой	Токсичность
NaF	992	+	—
KF	856	+	—
NaF – KF (эвтектика)	721	+	—
PbF ₂	824	—	+
NH ₄ HF ₂	126(238)*	+	+
NaCl	800	+	—
KCl	774	+	—
RbCl	726	+	—
CsCl	646	+	+
NaCl – KCl	665	+	—
PbCl ₂	496	—	+
NaNO ₃	308 (560)*	+	—
KNO ₃	337	+	—
NaNO ₃ – KNO ₃	223	+	—
LiNO ₃ – NaNO ₃ (эвтектика)	195	+	—
LiNO ₃ – KNO ₃ (эвтектика)	125	+	—
LiNO ₃ – NaNO ₃ – KNO ₃ (эвтектика)	120	+	—
KNO ₃ – NaNO ₃ – NaNO ₂ (HITEC)	142	+	—
NH ₄ NO ₃	169 (210)*	+	+

* — $T_{разложения}$

Диапазон рабочих температур лежит от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{разл}}$ растворителя, которым может являться как индивидуальная соль, так и эвтектические смеси. Проблема, о которой следует упомянуть применительно к методу синтеза неорганических фторидов кристаллизацией из раствора в расплаве солей – подбор материала тигля [124]. При синтезе из расплавов используются высокие температуры, применение в таких условиях керамических тиглей не представляется возможным из-за коррозии, сопровождающейся образованием высоколетучих побочных продуктов, SiF_4 и/или AlF_3 :



Вместе с тем, при получении фторидов металлов в нитратных расплавах эту проблему удастся обойти за счет снижения температуры синтеза.

Использование графитовых, металлических (Mo, Ni, Cu, сталь и т.д.) или стеклоуглеродных тиглей будет приводить к образованию восстановительной атмосферы и восстановлению некоторых фторидов, содержащих, например, Yb^{3+} , Eu^{3+} [32,125], уменьшению степени окисления фторид-образующего металла или даже полному восстановлению до свободного элемента ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$) [126]. Золото [127] и медь [128] представляются наиболее подходящими материалами тиглей для получения неорганических фторидов. Во всех случаях более предпочтительны герметичные реакторы (по сравнению с открытыми тиглями), поскольку даже платина может стать восстановителем в открытых системах [129]. Тефлон и/или другие фторорганические полимеры также могут быть использованы в качестве контейнеров для синтеза фторидов РЗЭ с низкими температурами плавления и высокой реакционной активностью [130].

1.12. Кристаллизация из растворов в расплаве нитратов щелочных элементов

Одной из первых публикаций о методе кристаллизации фторидов РЗЭ из раствора в расплаве нитратов ЩЭ можно считать работу, выполненную группой Бацановой [3]. Авторами была продемонстрирована возможность получения гексагональных фаз NaLnF_4 при 320 °С с использованием 3-5 кратного мольного

избытка фторирующего агента (осадителя). При использовании в качестве среды нитрата калия образуются кубические фазы KLn_2F_7 и $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$. В работе [131] Бацанова отмечает, что «осаждение в расплаве неорганической соли» позволяет получать фториды металлов в более крупнокристаллическом состоянии по сравнению с известным методом разложения двойных соединений со фторидом аммония.

Смеси щелочных нитратов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 наиболее активно используются для синтеза, причем использовать можно как двойные, так и тройную смесь [132]. Самая низкая температура плавления отмечена для эвтектической смеси в тройной системе, см. табл. 4.

Типичная процедура синтеза описана в работе [133]. Исходные порошки $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, NaF , NaNO_3 , KNO_3 в мольном соотношении 1:4:50:25 перемалывали в течение 30 мин с этанолом в агатовой ступке. Затем эту смесь переносили в тигель и нагревали до $350\text{ }^\circ\text{C}$, в разных опытах образцы подвергали изотермической выдержке различной длительности. После промывки деионизированной водой образцы сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Подобная процедура была использована для синтеза как антистоксовых люминофоров: $\text{NaYF}_4\text{:}20\%\text{ Yb}^{3+}, 2\%\text{ Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4\text{:}20\%\text{ Yb}^{3+}, 0.5\%\text{ Tm}^{3+}$ [134], $\text{LiYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) [135], $\text{LiYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [136], так и стоксовых люминофоров: $\text{NaYF}_4\text{:}5\%\text{ Eu}^{3+}$, $\text{NaYF}_4\text{:}5\%\text{ Tb}^{3+}$ [134], $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$ [137]. Следует отметить, что при повышении температуры от 500 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограммах образцов появляются рефлексы оксифторида иттрия [134], который является продуктом пиролиза NaYF_4 . По-видимому, гидролиз протекает в системе после превышения температуры разложения растворителя – смеси нитратов, которые разлагаются с выделением кислорода. К сожалению, во всех представленных работах отсутствуют данные об энергетическом выходе люминесценции или о временах жизни люминесценции, что не позволяет сравнить характеристики полученных образцов с другими работами.

Микросферы CaF_2 были получены термическим разложением трифторацетата кальция в расплаве смеси KNO_3 (53 вес. %), NaNO_3 (7 вес. %) и

NaNO_2 (40 вес. %), известной под коммерческим названием «НТЕС» [138]. Было обнаружено, что разложение трифторацетата кальция в расплаве происходило при более низкой температуре, чем ожидалось, следовательно, трифторацетат щелочного металла образовывался в результате ионного обмена между предшественником трифторацетата и средой во время нагревания реакционной смеси. Показано, что изменение температуры разложения приводит к изменению формы и размеров образующихся микросфер CaF_2 .

1.13. Соли аммония в качестве фторирующего агента и среды для проведения синтеза

Фторид аммония NH_4F и бифторид аммония NH_4HF_2 являются широко известными фторирующими агентами, используемыми для получения фторидов металлов [139,140].

При получении антистоксовых люминофоров $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве исходных веществ нитратов РЗЭ, растворителя NaNO_3 и фторирующего агента NH_4F было обнаружено, что при температуре синтеза выше 400°C образуется фаза оксифторида лантана [141]. При этом авторы не рассматривают возможность увеличения содержания фторирующего агента для подавления гидролиза при более высоких температурах. Увеличение длительности отжига полученных частиц на воздухе при 400°C также приводит к образованию LaOF .

Интересным представляется вариант получения стоксовых люминофоров $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$, который описан в работе [142]. Расплав нитратов натрия и калия был подготовлен отдельно, а фторирующий агент (NH_4F), нитрат лантана и Eu_2O_3 вносили непосредственно в расплав, после чего смесь выдерживали 1 ч при температуре 350°C . В результате быстрой закалки образцов были получены нанокристаллические частицы, имеющие форму гексагональных пластинок. Можно предположить, что высокая скорость охлаждения приводит к тому, что частицы не успевают вырастать до субмикронных размеров, как это происходит в аналогичных синтезах с низкой скоростью охлаждения.

Фторид скандия был получен из раствора в расплаве нитрата натрия при 310 °С и продолжительности выдержки 30 мин в работе [143]. Фторирующим агентом выступил NH_4HF_2 , а в качестве растворителя был взят NaNO_3 . Сопоставление образцов, синтезированных с использованием NaNO_3 и без него, свидетельствуют о том, что в синтезах без использования NaNO_3 формируется вторая фаза состава $\text{ScF}_{2.76}$, которая на самом деле может представлять собой оксифторид скандия. На примере этой работы видно, что использование в качестве растворителя NaNO_3 оправдано с точки зрения получения целевой фазы и минимизации вероятности протекания гидролиза за счет взаимодействия с влагой из атмосферы.

В качестве растворителя можно также использовать нитрат аммония NH_4NO_3 [144]. Следует отметить, что это соединение разлагается при 210 °С с выделением NH_3 , N_2O и H_2O , а при температуре выше 350 °С может детонировать. Для получения фазы $\text{BaGdF}_5:\text{Ce}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ в качестве фторирующего агента был использован NH_4F , а в качестве растворителя – NH_4NO_3 [145]. Фазовый состав продуктов реакции зависит от температуры, например, при температуре синтеза до 210 °С на дифрактограммах образцов наблюдается примесь второй фазы $\text{NH}_4\text{Gd}_2\text{F}_7$, которая при нагревании разлагается с образованием GdF_3 .

В работе [146] ап-конверсионные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ получали методом синтеза из расплава смеси $\text{NaNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$. Установлено, что от условий синтеза, таких как температура и соотношение исходных реагентов, будет зависеть морфология частиц. Исследователи показали, что относительная интенсивность антистоксовой люминесценции уменьшается с увеличением длины частиц и небольшие гексагональные нанокристаллы длиной 80-100 нм и диаметром около 50 нм демонстрируют более интенсивную антистоксову люминесценцию.

Таким образом, использование нитрата аммония в качестве среды для проведения реакции возможно в узком температурном диапазоне. Вероятность образования соединений фторидов РЗЭ с катионом аммония может приводить к получению двухфазных образцов и ухудшению функциональных свойств. При

использовании солей аммония для синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, необходим тщательный подбор условий.

1.14. Применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

1.15. Применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в фотонике

1.15.1. Ап-конверсионные люминофоры на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Явление ап-конверсии (антистоксова люминесценция) впервые было описано Овсянкиным В.В. и Феофиловым П.П. в 1966 году в СССР [147] и Азелем во Франции [148]. Оно заключается в том, что при воздействии на материал излучения с меньшей энергией, в результате рекомбинации из двух фотонов с низкой энергией в один фотон с более высокой энергией происходит излучение коротковолнового кванта света. Для создания высокоэффективных люминофоров необходима матрица с высокой изоморфной емкостью к ионам-активаторам, а также с низкой энергией фононов. Это позволяет уменьшить многофононную релаксацию и увеличить энергетический выход люминесценции [7].

Наиболее изученная пара ионов РЗЭ, для которой реализуется процесс антистоксовой рекомбинации, – Yb^{3+} и Er^{3+} . Фторидные матрицы обладают заметным преимуществом – потери энергии на колебания решетки меньше, чем у оксидов металлов, а химическая устойчивость фторидов выше, чем у других галогенидов. Данные о максимумах энергии фононов различных матриц неорганических люминофоров собраны в обзоре Гао Г. и соавт. [149] и приведены в табл. 5.

Табл. 5. Максимумы фононных колебаний распространенных неорганических матриц [149].

Класс неорганических соединений	$\hbar\omega_{\max}$ (см ⁻¹)	Пример	$\hbar\omega_{\max}$ (см ⁻¹)
Бораты	1400	YBO_3	1300
Фосфаты	1200	YPO_4	1070
Силикаты	900–1050	Sr_2SiO_4	950
Титанаты	800	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	712

Класс неорганических соединений	$\hbar\omega_{\max}$ (см ⁻¹)	Пример	$\hbar\omega_{\max}$ (см ⁻¹)
Алюминаты	600–800	YAlO ₃	550
Ванадаты	800–900	YVO ₄	890
Оксиды	550–900	ZrO ₂	500
		Y ₂ O ₃	600
Оксиды	450–600	Ca/SrIn ₂ O ₄	475
Оксисульфиды	500–600	Gd ₂ O ₂ S	520
Оксифториды	500–600	GdOF	400
Оксихлориды	500–600	GdOCl	505
Фториды	400–600	β -NaYF ₄	370
Халькогениды	300–500	Халькогенидное стекло	400–500
Хлориды	200–300	YCl ₃	260
Бромиды	175–190	LaBr ₃	200
Иодиды	160	LaI ₃	160

Самая распространенная ап-конверсионная фторидная матрица – низкотемпературная гексагональная модификация тетрафториттрата натрия – β -NaYF₄. Энергетический выход люминесценции при возбуждении в полосу поглощения иона Yb³⁺ (⁷F_{7/2} → ⁵F_{5/2}) на длине волны 980 нм и высвечивании в зеленой (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) и красной (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) области спектра достигает 8%. Меньшее количество работ посвящено матрицам на основе фторидов ЩЗЭ – CaF₂, SrF₂, BaF₂, хотя энергетический выход люминесценции люминофоров на основе SrF₂ достигает 6.7% [150]. Матрица фторида кальция также мало изучена [151]. При возбуждении на длине волны 1542 нм (переход Er³⁺ ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}) и высвечивании в видимой области спектра в ионах Er³⁺ реализуется трехфотонная рекомбинация. Этот процесс менее вероятен, а значит и энергетический выход люминесценции

будет ниже, в теории максимально достигая 33%. Раджабов и Шендрик зафиксировали высокий энергетический выход люминесценции (от 14 до 26%) при возбуждении люминесценции в ионе Er^{3+} на длине волны 1542 нм и высвечивании на 990 нм для матрицы MF_2 , легированной Er^{3+} [152].

1.15.2. Оптическая фторидная керамика

Оптическая фторидная керамика, то есть керамика на основе фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, является объектом множества исследований последних лет. Она используется для создания лазерных систем большой мощности, поскольку отношения изменения показателя преломления от температуры (dn/dT) для фторидов ЩЗЭ близки к нулю или отрицательны, в то время как для оксидных систем чаще всего они положительны [112,113]. Прессование порошков фторидов ЩЗЭ зачастую можно проводить без использования связующих, однако создание лазерной керамики из тетрагонального фторида магния – сложная и трудоемкая задача. Отметим, что несмотря на низкую прозрачность в видимой области спектра (40%) керамика на основе фторида магния обладает высокой прозрачностью в ИК-области (до 90%) и является распространенным материалом ИК-техники.

Фторидную оптическую керамику получают различными способами. Можно выделить горячее формование, горячее спекание, горячее изостатическое прессование и искровое плазменное спекание. В методе горячего прессования диапазон температур обычно лежит около $0.8T_{пл}$, так как к заготовке прикладывают избыточное давление до 300 МПа [153]. Метод горячего формования иначе называют методом глубокой пластической деформации монокристаллов. Монокристалл высокого оптического качества подвергают механическому воздействию при повышенной температуре, в результате чего формируются ансамбли параллельных дислокаций, которые приводят к образованию ячеистой структуры керамики. Отмечено, что компактирование с использованием метода искрового плазменного спекания может приводить к загрязнению образцов углеродом и снижению прозрачности керамики [113].

Генерация лазерного излучения в видимом и ИК-диапазонах достигнута для матриц CaF_2 , SrF_2 , $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$, а также для некоторых флюоритовых твердых

растворов $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$, где $Ln = La, Y$. Легирование проводят следующими ионами-активаторами: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} . Создана керамика на основе ап-конверсионных люминофоров, область применения этих материалов заключается в визуализации лазерного излучения, активно использующегося в медицинской технике [70,154].

Помимо лазерной керамики, созданы образцы сцинтилляционной керамики. К ней предъявляются менее жесткие требования с точки зрения оптической однородности и прозрачности. Самая распространенная матрица – фторид бария, легированный ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} .

1.15.3. Использование люминофоров для увеличения КПД преобразователей солнечной энергии

В области фотоники существует задача повышения коэффициента полезного действия (КПД) солнечных элементов, успешно решаемая с использованием люминофоров на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ. Увеличение КПД происходит за счет конверсии солнечного излучения из диапазонов фотоневосприимчивости солнечного элемента посредством люминофоров в диапазон фотовосприимчивости за счет стоксова и антистоксова сдвигов люминесценции. Процесс заключается в преобразовании электромагнитного излучения (ЭМИ) ультрафиолетового/синего ($\lambda < 400$ нм) и ИК-диапазона ($\lambda = 1 \div 2$ мкм) в видимый свет или свет ближнего инфракрасного диапазона в зависимости от материала солнечного элемента. Авторы работы [155] сообщили об увеличении эффективности преобразования энергии света в электрическую энергию солнечной батареи на 32%, с общей эффективностью 7.76%. Порошок $YF_3:Eu^{3+}$, внедренный в пленки диоксида титана TiO_2 , позволяет эффективнее использовать свет видимого диапазона. Также увеличение эффективности преобразования света в электричество может достигаться за счет интерференционных эффектов, возникающих на поверхности покрытие/электролит [156]. Правильный подбор как самих легирующих компонентов, так и их соотношений в каждой конкретной фторидной матрице позволяют улучшать свойства солнечных батарей.

1.15.4. Оптические датчики на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Ап-конверсионные люминофоры могут выступать в качестве оптических датчиков, которые могут измерять как температуру [157], так и давление [158]. С помощью оптических термометров можно определять температуру объектов в медицине, катализе, микрофлюидике и микроэлектронике. Создание оптического термометра, работающего в двух оптических диапазонах, позволяет решать две исследовательские задачи одновременно: визуализации и измерения термического отклика. Люминесценция в двух оптических диапазонах – видимом и ближнем инфракрасном (БИК) – возможна за счет тройного легирования матрицы ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , рис. 15 [159].

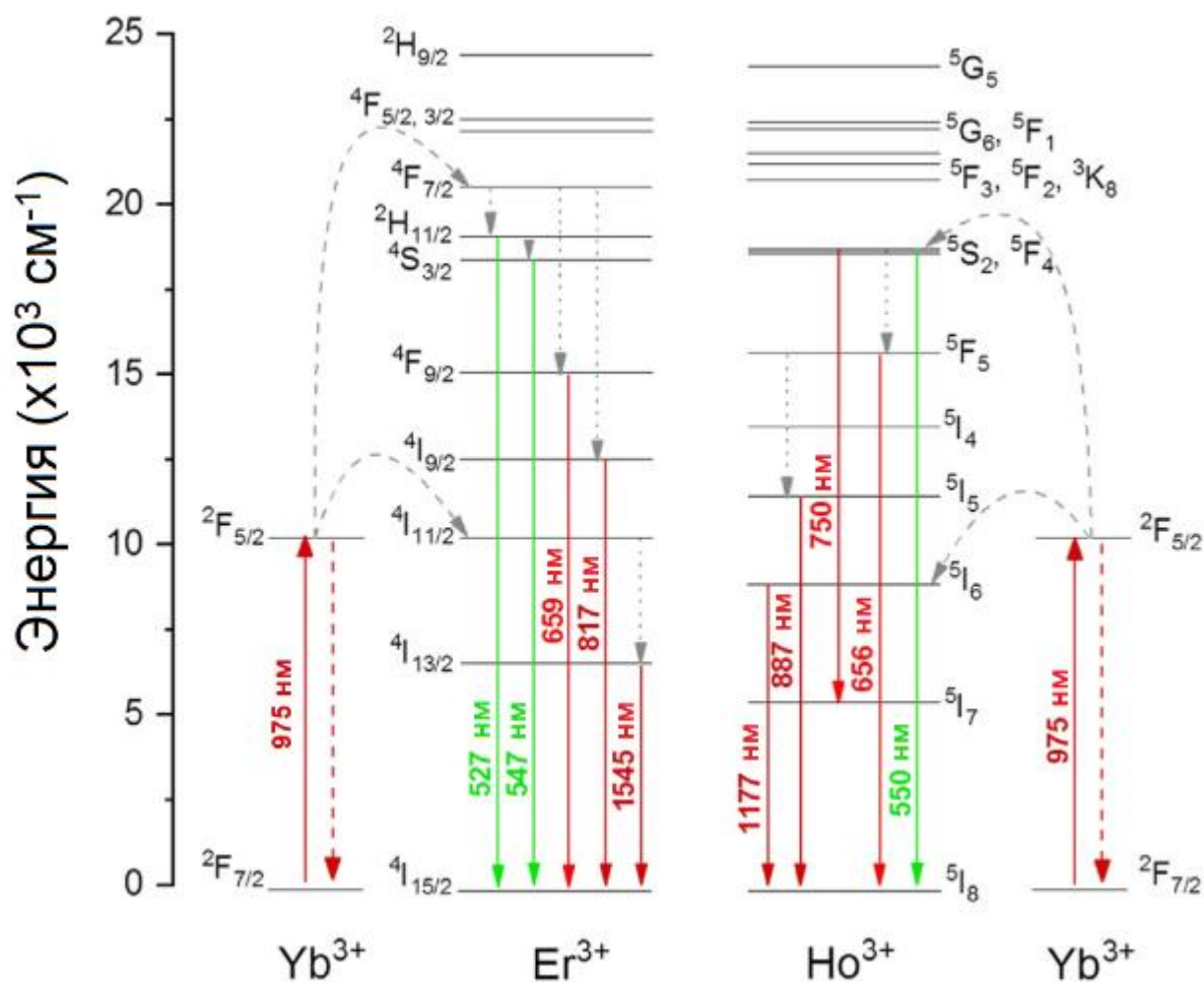


Рис. 15. Схема переходов в БИК и видимой области при легировании матрицы люминофора ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} [159].

Накачка энергии в полосу поглощения Yb^{3+} (${}^7\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{5/2}$) происходит на длине волны 974-980 нм с последующим перераспределением энергии между ионами Ho^{3+} и Er^{3+} в результате безызлучательной передачи энергии. Процесс передачи энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ является нерезонансным, поэтому интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} при переходе ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ будет зависеть от температуры, а в случае $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ является резонансным, в результате чего люминесценция ионов Er^{3+} при переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ от температуры зависит слабо. Измерение температуры основано на расчете коэффициента температурной чувствительности S по соотношению интегральных интенсивностей полос люминесценции (FIR) [160]. При этом возможно определить как абсолютный коэффициент S_a :

$$S_a = \frac{dFIR}{dT}, \quad (7)$$

так и относительный коэффициент температурной чувствительности S_r :

$$S_r = \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT} \quad (8)$$

Коэффициент S_r используется более широко, поскольку он позволяет сопоставить чувствительность оптических термометров различных типов, в том числе тех, работа которых основана на различных принципах, и функционирующих в разных оптических диапазонах. Диапазон работы фторидных оптических термометров составляет от -260 до 550 °С. При этом Женг Б. и соавт. [160] отмечают, что коэффициент S_r для оптических термометров, работа которых основана на явлении стоксовой люминесценции, практически на 0.5 порядка выше, чем аналогичный коэффициент для термометров, работа которых основана на явлении антистоксовой люминесценции.

Цай Е. и соавт. с использованием антистоксова люминофора $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er показали возможность определения pH в клетках диапазоне $\text{pH} = 4 \div 6$ [161]. Авторы использовали наночастицы NaYF_4 , модифицированные pH-чувствительным красителем (pHAb). Краситель был закреплен на оболочке наночастиц, состоящей из полиэтиленimina (PEI). Флуоресценцию красителя возбуждали в зеленой области спектра (540 нм) за счет высвечивания наночастиц антистоксова люминофора, которые возбуждались инфракрасным лазером (980 нм). В

зависимости от pH среды менялась интенсивность излучения красителя, что позволило получить калибровочную кривую pH, использующую отношение интенсивностей флуоресценции pHAb (565–630 нм) и контрольного красного канала антистоксовых наночастиц (640–680 нм). Эксперименты с клетками подтвердили, что частицы локализуются в лизосомах и могут использоваться для внутриклеточного измерения pH.

Авторы работы [162] синтезировали нанокристаллические частицы ап-конверсионных люминофоров $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ и $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$, в том числе покрытые оболочкой $\beta\text{-NaYF}_4$, сольвотермальным методом. Нанодисперсные люминофоры применяли для создания тест-полосок для иммунохроматографического анализа в качестве датчика одновременного количественного определения двух антигенов, связанных с сердечными приступами: церебрального натрийуретического пептида и гена ST2. На основе этих тест-полосок авторы создали носимое устройство, оперативно определяющее сердечную недостаточность.

Еще одну тест-систему на основе антистоксова люминофора $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm}@NaYF_4$ предложил Ванг Б. и соавт. [163]. В результате модификации 3-аминофенолом поверхности частиц люминофора авторы создали тест-полоски для селективного определения содержания нитрит-анионов в колбасных изделиях. Из-за «эффекта внутреннего фильтра» интенсивность антистоксовой люминесценции наночастиц падает в присутствии в растворе NO_2^- аниона за счет образования азосоединений, которые и поглощают часть преобразованного излучения люминофора. По цвету полоски при наблюдении невооруженным глазом и под УФ-лампой ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм) определяют концентрацию NO_2^- .

1.15.5. Защита от подделок и сортировка пластика

Сортировку пластика и определение контрафактной продукции можно осуществлять с помощью люминофоров. Неорганические люминофоры по сравнению с органическими обладают высокой стабильностью, узкими полосами

люминесценции, значительными величинами сдвига люминесценции и низкой стоимостью. При этом антистоксовы люминофоры имеют высокое отношение сигнал/шум и обладают узкими полосами люминесценции по сравнению со стоксовыми люминофорами. Гао Г. и соавт. посвятили отдельный обзор антистоксовым люминесцентным меткам для переработки пластика [149].

Технология защитной маркировки с применением антистоксовых люминофоров широко распространена для защиты бумажных банкнот, товарных знаков, удостоверяющих личность документов и всевозможных сертификатов. Неорганические антистоксовы люминофоры обладают высокой химической стабильностью и огромными возможностями по прецизионной настройке оптических свойств. Вместе с возможностью одновременного применения нескольких люминофоров с различным временем жизни люминесценции, а также с учетом зависимости соотношения интенсивности полос люминесценции от мощности накачки, открываются практически неограниченные возможности по созданию оптически кодированных меток [164].

На основе люминофоров создают люминесцентные чернила. Жанг Д. и соавт. диспергировали микрочастицы антистоксовых люминофоров и стоксовых люминофоров в 4% растворе поливинилацетата в воде [85]. Матрицей для создания люминофора была выбрана фаза β - $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$. В результате подбора концентраций легирующих компонентов авторы определили координаты цветности каждого люминофора. Были созданы люминесцентные чернила, невидимые невооруженным глазом при дневном свете, обладающие стоксовой люминесценцией при облучении источником с длиной волны 254 нм в зеленой области спектра ($\text{Ln} = \text{Ce}/\text{Tb}$), красной области спектра ($\text{Ln} = \text{Ce}/\text{Eu}$) и антистоксовой люминесценцией при возбуждении на длине волны 980 нм в синей области спектра ($\text{Ln} = \text{Yb}/\text{Tm}$), зеленой области спектра ($\text{Ln} = \text{Yb}/\text{Er}$). Также исследователями показана возможность скрытого снятия отпечатков пальцев с помощью порошков люминофоров.

Хе Л. и соавт. использовали смесь поливинилиденфторида (60 масс. %) и N-метил-2-пирролидона (40 масс. %) в качестве среды для получения пасты,

содержащей стоксов люминофор $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ [165], которую применяли в качестве люминесцентных чернил. Символы печатали полученной пастой на алюминиевой фольге, а возбуждение люминесценции осуществляли с помощью УФ-лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$). Схема печати на алюминиевой фольге представлена на рис. 16.

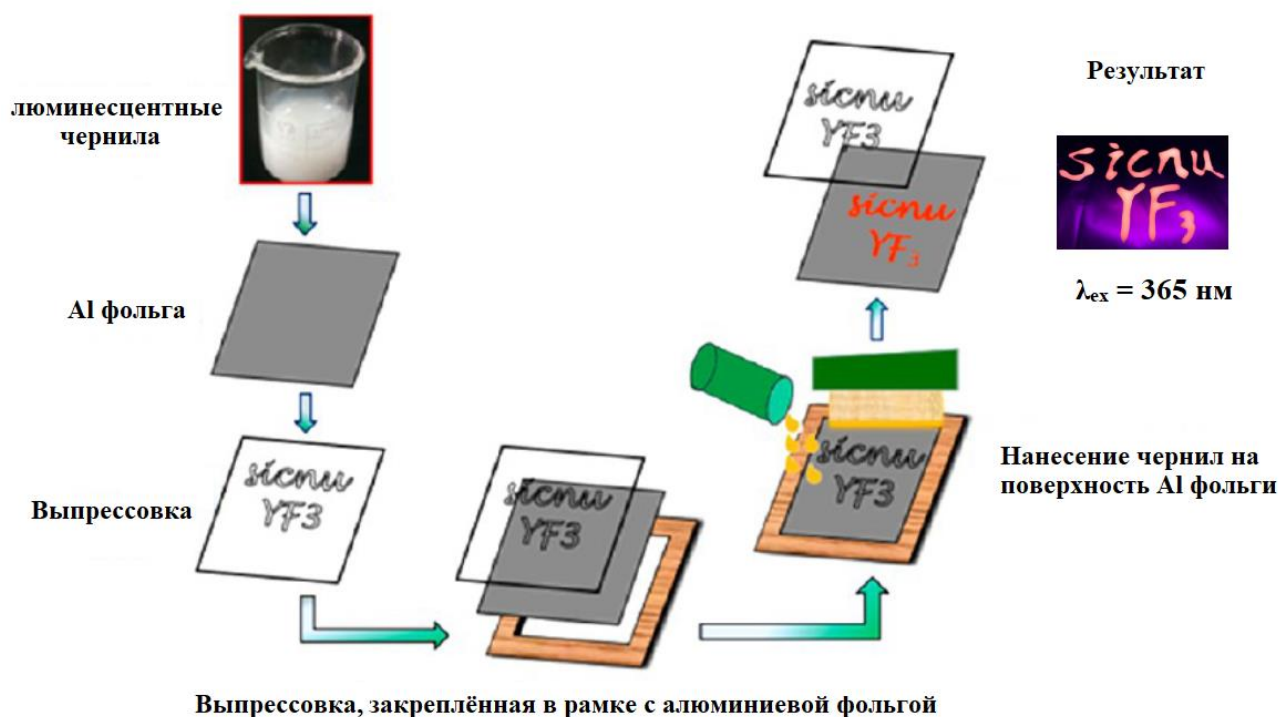


Рис. 16. Схема создания люминесцентных чернил [165].

1.15.6. Биомедицинские применения фторидных люминофоров

Нанодисперсные неорганические фториды активно используют в биомедицинских исследованиях. Узкие полосы люминесценции, низкий коэффициент поглощения в области максимальной прозрачности биологических тканей (700–1000 нм) и длительное время люминесценции позволяют применять ап-конверсионные люминофоры на основе фторидов РЗЭ в фотодинамической терапии и диагностике рака, создании биометок и биовизуализации [166].

Например, в статье [167] описан синтез нанокристаллических частиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ и $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ методом разложения предшественника. Получающиеся таким способом частицы покрывают слоем полиэтиленгликоля и фосфолипида, а затем смешивают в фосфатном буфере с фотосенсибилизатором

хлорином еб. Результаты использования такой композиции *in vitro* показали увеличение эффективности лечения рака методом фотодинамической терапии.

В работе [168] частицы $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, полученные в растворе олеиновой кислоты, стабилизировали ПАВ и покрывали диоксидом кремния и полиэтиленгликолем для увеличения растворимости в воде. Такой нанокompозит авторы предложили применять в качестве люминесцентной метки при адресной доставке лекарств. По интенсивности фотолюминесценции нанокompозита можно судить о скорости высвобождения гидрохлорида доксорубина в фосфатном буфере.

Ванг Ю. и соавт. [169] применили частицы $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm@NaYF}_4\text{:Nd}$ с архитектурой «ядро-оболочка» для трехмерной визуализации мышечной ткани с использованием фотоакустической томографии (ФТ). Идея использования преобразователей излучения БИК-диапазона в видимый заключается в том, что при добавлении специального красителя, который генерирует сильный фотоакустический сигнал при возбуждении видимым светом, методом ФТ возможно визуализировать местонахождение таких частиц.

1.15.7. Белые люминофоры на основе фторидов металлов

Белые люминофоры (WLED) необходимы для создания освещения, близкого по спектральным характеристикам к дневному свету. С помощью фторидов ЩЗЭ и РЗЭ создают люминофоры, которые возможно использовать в качестве светодиодов, излучающих белый свет. Лобир К. и Мудринг А. получили высокодисперсные люминофоры $\text{LaF}_3\text{:Dy}(0.25\text{-}5\%)$, $\text{Tm}(0.25\text{-}5\%)$ с размерами частиц от 6 до 8 нм гидротермальным методом с использованием ионных жидкостей [170]. Путем варьирования концентраций ионов-активаторов и длины волны возбуждающего излучения авторам удалось создать однофазные люминофоры, излучающие белый цвет, видимый невооруженным глазом, а также управлять соотношением белого и желтого цветов.

Рожнова Ю.А. и соавт. получили ап-конверсионные люминофоры на базе матрицы фторида стронция, легированной ионами Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} с целью

получения белого цвета люминесценции [171]. Методом соосаждения авторами синтезированы однофазные люминофоры с тройным легированием, которые обладают невысоким ЭВЛ (до 1.2%). Установлено, что состав $\text{Sr}_{0.785}\text{Yb}_{0.200}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.215}$ при возбуждении диодным лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 974 \text{ нм}$) характеризуется белым цветом люминесценции.

В продолжении цикла экспериментальных работ Ермакова Ю.А. и соавт. [172] предложили алгоритм расчета координат цветности механических смесей люминофоров, рис. 17.

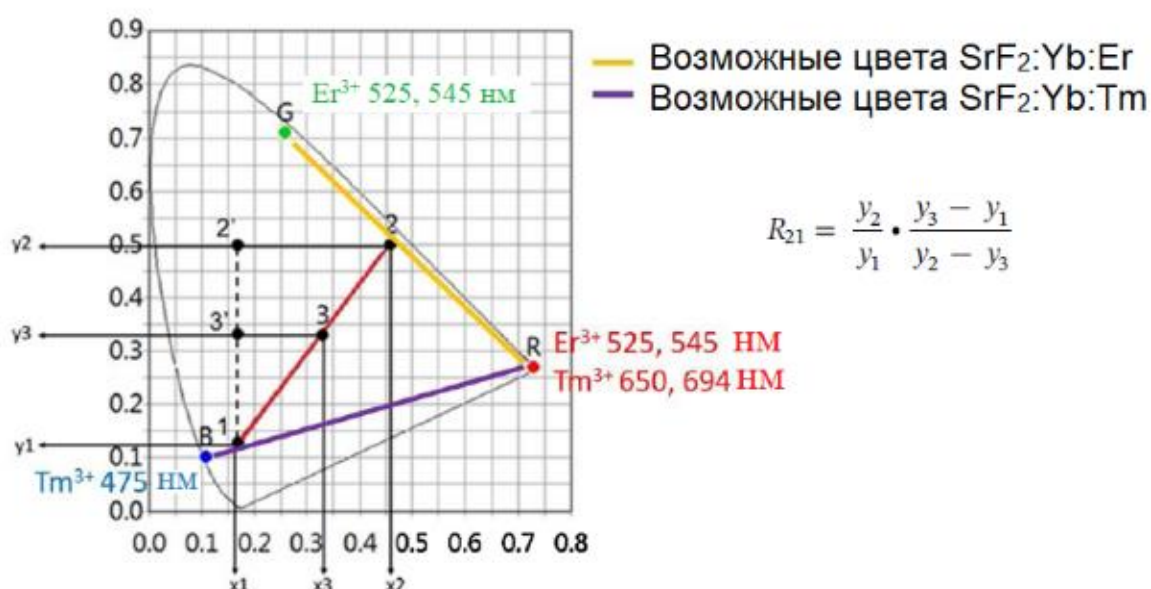


Рис. 17. Алгоритм расчета координат цветности механической смеси люминофоров методом определения центра тяжести [172].

Авторы показали, что цветностью люминофора проще управлять с помощью создания механических смесей люминофоров с двумя легирующими элементами ($\text{SrF}_2\text{:Yb,Er}$ и $\text{SrF}_2\text{:Yb,Tm}$), чем осуществлять тройное легирование матрицы ($\text{SrF}_2\text{:Yb,Er,Tm}$). Создание ап-конверсионных люминофоров, излучающих белый цвет, легче осуществлять через смешение люминофоров с известными координатами цветности по предложенному алгоритму.

1.15.8. Сцинтилляторы на основе неорганических фторидов

Высокая изоморфная емкость фторидов ЩЗЭ к легированию РЗЭ в совокупности с их стойкостью к жесткому электромагнитному излучению позволяет получать на их основе материалы для сцинтилляторов [173]. Сцинтилляторы – вещества, излучающие ЭМИ видимого диапазона при поглощении высокоэнергетических квантов ЭМИ рентгеновского диапазона и гамма-излучения.

Одной из наиболее перспективных матриц для сцинтилляционных материалов среди неорганических фторидов является фторид бария. BaF_2 является быстрым сцинтиллятором – время затухания быстрой компоненты люминесценции составляет примерно 1 нс. Энергия первой полосы излучения составляет 5.6 эВ с длиной волны 220 нм, а второй – 6.4 эВ с длиной волны 196 нм. В то же время, BaF_2 имеет значительный недостаток – это медленная составляющая люминесценции, которая является достаточно интенсивной на длине волны 300 нм [174].

Сцинтилляционные свойства кристаллов твердого раствора со структурой флюорита $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с содержанием лантана до 5% изучены в работе [175]. Благодаря введению во фторид бария ионов La^{3+} , интенсивность медленной составляющей люминесценции (длина волны 300 нм) уменьшается в 10 раз, а также появляется новая полоса излучения с энергией 7.2 эВ.

Наночастицы $\text{Ba}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_{2.7}:\text{Nd}^{3+}$ были получены сольвотермальным методом с использованием ионных жидкостей и этиленгликоля в качестве ПАВ для контроля размеров частиц [176]. Авторы работы показали, что данные частицы могут быть использованы в качестве контрастных агентов для компьютерной томографии.

Если подытожить все сказанное выше о применении фторидных матриц в фотонике, становится очевидным, что актуальной задачей является поиск новых матриц для легирования, а также анализ и оптимизация соотношений легирующих компонентов, позволяющих достигать наивысших значений ЭВЛ в составе уже известных матриц.

1.16. Фторид-ионные батареи

Фторид-ионные батареи (*fluoride ion batteries*) – электрохимические устройства, которые могут прийти на смену литий-ионным батареям. Их принцип работы основан на переходе фторид-проводящего электролита в суперионное состояние. К потенциальным преимуществам создания фторид-ионных батарей относят высокий кларк фтора, что снизит стоимость создания батарей, большие объемные и массовые плотности энергий, вследствие протекания восстановительных реакций с двумя и более электронами, а также более высокую безопасность из-за отсутствия роста металлических дендритов и экзотермических реакций с кислородом [177]. Схема устройства представлена на рис. 18 [178].

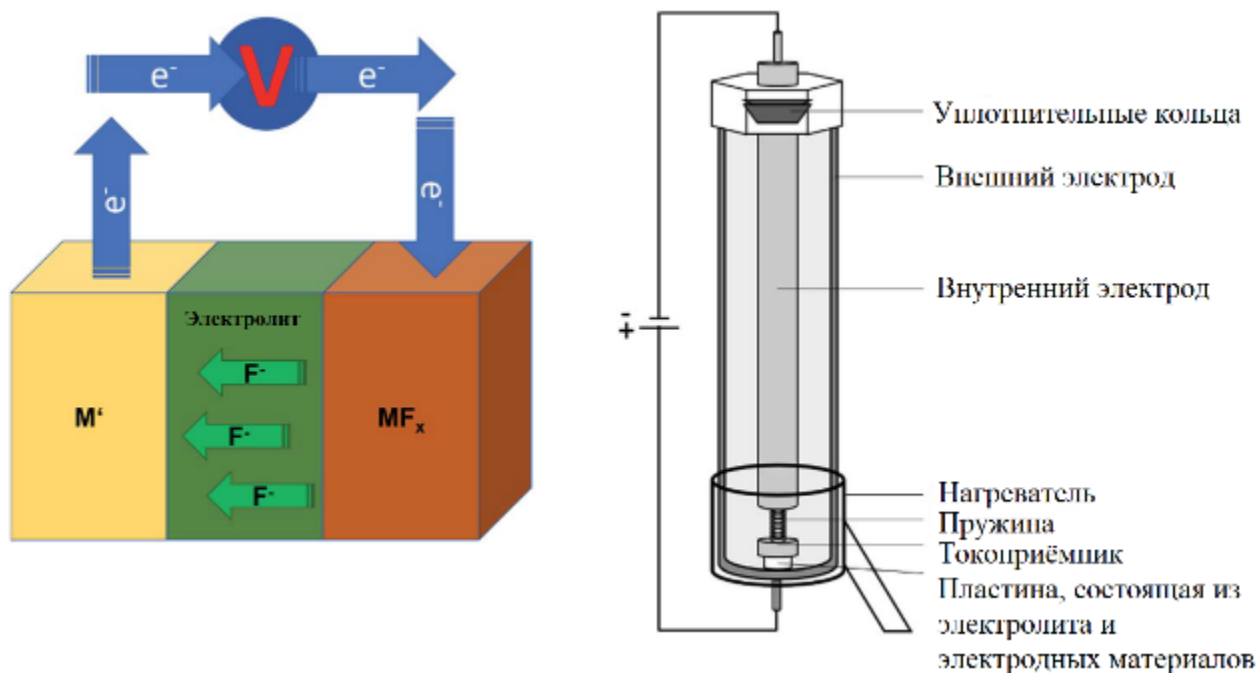


Рис. 18. Схема устройства фторид-ионной батареи, состоящей из фторида металла (катод) и металла (анод) и схема высокотемпературной ячейки [178].

Фториды ЩЗЭ и РЗЭ в таких устройствах применяют в качестве анодов и твердотельного фтор-проводящего электролита. Фтор-проводящие электролиты на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ обладают высоким уровнем ионной проводимости, $1 \times 10^{-5} - 1 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ [15]. Для практических применений в электрохимических устройствах ионная проводимость должна быть выше $1 \times 10^{-3} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Еще одной

важной характеристикой фторид-проводящего электролита является низкая энергия активации, которая для твердых растворов в системах $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ составляет примерно 0.3-0.4 эВ [179].

Высокая фторид-ионная проводимость зарегистрирована для монокристалла состава $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ [180]. При сравнении характеристик монокристаллических образцов твердых растворов в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3 - \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ со структурой тисонита было установлено, что удельная ионная проводимость при 227 °С у кристаллов со структурой тисонита выше в 30–60 раз, чем у кристаллов со структурой флюорита [181]. Вместе с тем, твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ с большим содержанием стронция (более 5-10%) при данной температуре будет претерпевать распад, соответственно будет уменьшаться содержание SrF_2 в твердом растворе [2].

Ионная проводимость керамики на основе твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.2 \leq x \leq 0.7$), полученного соосаждением из водно-этанольного раствора, была измерена при температурах от 25 до 100 °С [182]. В диапазоне от 25 до 75 °С ионная проводимость всех образцов медленно повышается с увеличением температуры, а при температуре выше 75 °С резко возрастает. Наибольшая проводимость наблюдается у образца состава $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ при температуре 100 °С, она составляет $1.07 \times 10^{-3} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Следует отметить, что по данным РФА, исследованные образцы твердых растворов не были однофазными.

Изучена зависимость ионной проводимости при 500 К твердых растворов в виде монокристаллов состава $\text{M}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) от радиуса иона РЗЭ [183]. Ионная проводимость твердого раствора $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ близка к ионной проводимости $\text{Ca}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ и $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ и составляет примерно $\sigma = 1 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Максимальное значение ионной проводимости твердого раствора $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ при 473 К составляет $\sigma = 3 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$.

При создании фтор-проводящей керамики часто используют механохимический синтез для получения исходной шихты, с последующим компактированием [98,100]. Наибольшая ионная проводимость во всем интервале температур у образцов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, полученных

механохимическим синтезом, наблюдается при $x = 0.3$ и 0.4 . Она практически на порядок выше ионной проводимости монокристаллов аналогичного состава. По-видимому, повышенная ионная проводимость твердых растворов, полученных механохимическим способом, обусловлена тем, что искаженная решетка флюорита уменьшает энтальпию миграции и дефектообразования фторид-ионов во всем объеме материала [15].

1.17. Фториды ЩЗЭ как катализаторы органического синтеза

Высокодисперсные неорганические фториды могут быть использованы в качестве катализаторов реакций органического синтеза. На поверхности частиц таких фторидов присутствуют атомы металла с нескомпенсированными химическими связями. Наночастицы MgF_2 и AlF_3 с развитой поверхностью являются сильными кислотами Льюиса. Нанокристаллы $NaScF_4$ и KSc_2F_7 , полученные сольвотермальным методом, используют для катализа реакций элементоорганического синтеза, протекающих при комнатной температуре [184].

Микродисперсный фторид стронция проявляет каталитические свойства в реакции пиролиза 1-хлор-1,1-дифторэтана (HCFC-142b) до винилиденфторида (VDF). Ванг Ж. и соавт. [185] показали, что частицы SrF_2 , полученные соосаждением и гидротермальным методом синтеза являются эффективным катализатором пиролиза HCFC-142b до VDF. Уже при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень конверсии достигает практически 100%, а селективность катализа на частицах, полученных гидротермальным методом, выше селективности аналогичной реакции на частицах, полученных соосаждением – 90% против 60%. Имеется большое количество сведений о применении неорганических нанофторидов в качестве катализаторов представлено в обзоре Э. Кемнитца [186]. Для каталитических приложений необходимо получение нанодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ с наиболее развитой поверхностью, что увеличивает площадь контакта с реагентами и интермедиатами.

1.18. Другие применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ

Ремер А. и соавт. получили золь-гель методом нанодисперсный CaF_2 для применения в качестве антибликового покрытия [187]. Хлорид кальция растворяли в этаноле с последующим добавлением плавиковой кислоты, после фторирования в раствор добавляли тетраметилортосиликат (TMOS) и тетраэтилортосиликат (TEOS). Полученный гель наносили на борсиликатное стекло, которое затем сушили при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в печи в течение 15 мин с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Толщина полученного покрытия достигает 170 нм, а отражение борсиликатного стекла покрытого тонкой пленкой CaF_2 , на длинах волн 550-600 нм падает практически до нуля. Аналогичным способом, Крал Т. и соавт. [119] получили антибликовые покрытия на основе MgF_2 .

Благодаря высокой спайности фторида кальция, он сопоставим по трибологическим свойствам с таким известным смазочным материалом как сульфид молибдена [188]. В обзоре Мазумдера С. и соавт. [189] приведены примеры использования CaF_2 , LaF_3 и фторидов других ЩЗЭ и РЗЭ в качестве добавок в смазочные материалы и масла с антифрикционными и износостойкими присадками для увеличения срока службы смазки. Керамические композиты, содержащие CaF_2 , используют при волочении проволоки, создании форм для литья, изготовлении режущих и сверлящих инструментов. Эвтектическая смесь $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ с добавкой Ag используется в покрытиях деталей, работающих при высоких температурах (вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$), например, поршней двигателей автомобилей и газовых турбин.

Дай Г. и соавт. создали композитный материал $\text{Au}/\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, обладающий одновременно фотолюминесцентными и парамагнитными свойствами [190]. Исследователи показали, что при возрастании напряженности магнитного поля от 0 до 37.1 Тл интенсивность ап-конверсионной люминесценции наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ монотонно уменьшается, тогда как для композитного материала увеличение магнитного поля до 6 Тл не оказывает никакого влияния на фотолюминесценцию.

1.19. Заключение на основании обзора литературы

На основании литературного обзора можно сделать следующие выводы. Фториды ЩЗЭ и РЗЭ востребованы современной промышленностью, они находят применение в качестве функциональных материалов, в том числе в составе композитов. Разнообразие существующих методов синтеза позволяет получать фториды ЩЗЭ и РЗЭ определенного химического и фазового состава, с узким распределением частиц по размерам и набором целевых физико-химических свойств. Вместе с тем, большинство этих методов имеет недостатки, обусловленные проблемой гидролиза. В целом ряде работ химический и фазовый состав фторидов ЩЗЭ и РЗЭ анализирован недостаточно тщательно, вследствие чего для создания функциональных материалов зачастую используются неоднородные образцы, что приводит к ухудшению свойств и отсутствию воспроизводимости. В качестве альтернативы этим способам синтеза может быть использован метод кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 . Литературные данные по методу кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, фрагментарны. Таким образом, актуальной является проблема разработки методик синтеза высокодисперсных фторидов металлов, в том числе для создания функциональных материалов.

Одним из путей решения этой проблемы является анализ возможностей использования расплава нитрата натрия в качестве среды для изучения низкотемпературного фазообразования, в том числе в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$. Данные о фазообразовании в системах $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ в низкотемпературной области представляют интерес с точки зрения создания функциональных материалов, например, фтор-проводящих электролитов.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и материалы

Все реактивы, приведенные в табл. 6, были использованы в качестве исходных без дополнительной обработки или очистки, если не указано иное.

Табл. 6. Исходные реагенты.

Наименование	Химическая формула	Марка	Производитель
Фторид аммония	NH_4F	ЧДА	Химзавод фторсолей
Плавиковая кислота	HF раствор (45% мол.)	ОС.Ч 27-5	Сигма Тек
Фторид натрия	NaF	ХЧ	Химмед
		ЧДА	ООО «Ланхит»
Нитрат натрия	NaNO_3	ХЧ	Химмед
		ЧДА	«Лаверна» МХК
Нитрат лития	$\text{LiNO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	Ч	«Новосибирский завод хим-концентратов»
Нитрат кальция дигидрат	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат стронция	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат бария	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ОС.Ч 10-2	Реахим
		ХЧ	Вектон

Наименование	Химическая формула	Марка	Производитель
Нитрат иттрия гексагидрат	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.9% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат лантана гексагидрат	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат празеодима гексагидрат	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.9% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат неодима гексагидрат	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.9% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат гадолиния гексагидрат	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат гольмия пентагидрат	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат эрбия пентагидрат	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат тулия пентагидрат	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Нитрат иттербия гексагидрат	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99.9% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»

Наименование	Химическая формула	Марка	Производитель
Нитрат лютеция тетрагидрат	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	99.9% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Фторид бария	BaF_2	99.99% чистота по метал. примесям	ООО «Ланхит»
Фторид лантана	LaF_3	ХЧ	ООО «Ланхит»
Фторид празеодима	PrF_3	ХЧ	ООО «Ланхит»
Фторид неодима	NdF_3	ХЧ	ООО «Ланхит»
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	99%	Aldrich, Химмед
Серная кислота	H_2SO_4	ХЧ	Химмед
Бидистиллированная вода	H_2O	-	-

2.2. Материалы и оборудование

В работе были использованы следующие расходные материалы: фарфоровые глазурованные тигли, полипропиленовые реакторы с крышкой, якорь магнитной мешалки, пипетки серологические, ступка агатовая, делительная воронка стеклянная, стеклянные бюксы, стаканы химические стеклянные, цилиндр мерный, лампа накаливания, шпатели металлические и пластиковые, промывалка полипропиленовая, ИК-лампа с мощностью 100 Вт. Работу со фторсодержащими реактивами проводили в полипропиленовой посуде для исключения возможности травления стекла.

Список использованного оборудования приведен в табл. 7.

Табл. 7. Использованное оборудование.

Наименование	Модель и производитель	Характеристики
Аналитические весы	AND HR-250AZG	наибольший предел взвешивания 150 г, наименьший предел взвешивания 0.01 г, дискретность 0.0001 г, класс точности I
Технические весы	Acculab VIC-610d2	наибольший предел взвешивания 610 г, дискретность 0.01 г
Устройство для сушки лабораторной посуды	Экрос ПЭ-2010	Максимальная температура выходящего потока воздуха 75 °С
Бидистиллятор	БС М6 2.983.038 РЭ «Химлабприбор»	Производительность 3.2 л в час
Печь муфельная	Тулячка 6-уэ	Диапазон регулируемых температур – до 1150 °С, диапазон задания скорости нагрева 0.1–20.0 с шагом 0.1 °С/мин, точность поддержания температуры – 2 °С, размер камеры печи – 205x200x185 мм
Печь муфельная	СНОЛ 12/16	Диапазон рабочих температур: 50 – 1600 °С
Мешалка магнитная	US-1500D	Диапазон скорости вращения 100 – 1500 об/мин., точность указываемой скорости вращения 1 об/мин
Мешалка магнитная	PrimeLab PL-R-basic H	Скорость вращения 50-1500 об/мин, максимальная длина якоря 80 мм

2.3. Методы физико-химического анализа

Рентгенофазовый анализ был выполнен¹ на дифрактометре Bruker D8 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Диапазон углов регистрации дифрактограмм: от 7 до $140^\circ 2\theta$ с шагом 0.0204° , время накопления сигнала от 0.1 до 1 с на точку, вращение образца в аксиальной плоскости – 20 об. $\times$ мин⁻¹. Обработка данных РФА включала в себя идентификацию фаз по дифракционным максимумам с помощью баз данных PDF-2 rel. 2011, PDF-4 rel. 2014 и JCPDS, индентифицирование, расчет и уточнение параметров элементарной ячейки идентифицированных фаз с использованием программного обеспечения TOPAS, difwin, powder2, а также расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микродеформаций e_0 .

Микрофотографии растровой электронной микроскопии (РЭМ) были получены² на растровых электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40 и Tescan Amber GMH при ускоряющем напряжении от 1 до 20 кВ. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии были получены³ на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2100.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) был проведен на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40, оснащенном приставкой Oxford Instruments XMAX (80 мм²) для энергодисперсионного анализа, при ускоряющем напряжении 20 кВ и вакууме ниже 10^{-6} мбар и на растровом электронном микроскопе Tescan Amber GMH, оснащенном приставкой Oxford Instruments Ultim MAX EDS (100 мм²) для энергодисперсионного анализа.

Дифференциально-термический анализ с термогравиметрией (ДТА-ТГ) выполнен⁴ на дериватографе Q-1500 D MOM в платиновых тиглях. Максимальная

¹Часть исследований была выполнена совместно с в.н.с., к.ф.-м.н. Вороновым В.В. (ИОФ РАН).

²Часть исследований была выполнена совместно с в.н.с., к.х.н. Баранчиковым А.Е. (ИОНХ РАН) и с.н.с., к.х.н. Япрынцевым А.Д. (ИОНХ РАН).

³Исследования выполнены совместно с доц., к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (МИСиС).

⁴Часть исследований была выполнена совместно с в.н.с., к.х.н. Кузнецовым С.В. (ИОФ РАН).

температура нагрева составляла 1000 °С, скорость нагрева 10 °С×мин⁻¹. Синхронный термический анализ (СТА), который включает в себя термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), был проведен на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

Химический анализ проведен методом гравиметрии с комплексонометрическим титрованием⁵. Методика проведения химического анализа заключалась в подготовке навески перетертого в агатовой ступке образца, который затем помещали в стеклоуглеродную чашку и трижды обрабатывали концентрированной серной кислотой, упаривая досуха. Далее осадок сульфатов обрабатывали бидистиллированной водой и количественно переносили на беззольный фильтр, а раствор собирали в колбу Эрленмейера объемом 250 мл. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы. Осадок анализировали на содержание ионов Ва гравиметрическим методом. Фильтрованный раствор в колбе Эрленмейера анализировали на содержание лантана комплексонометрическим титрованием с использованием трилона Б и индикатора ксиленолового оранжевого при рН 5.5–6.0 в присутствии ацетатного буферного раствора.

Химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) осуществляли⁶ на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp.).

Спектроскопические исследования⁷ включали в себя регистрацию спектров антистоксовой люминесценции и диффузионно-рассеянного возбуждающего лазерного излучения (974 нм диодный лазер с плотностью накачки 1 Вт/см²) в диапазоне 300–1000 нм, а также расчет энергетического выхода антистоксовой люминесценции (ЭВЛ) с использованием интегрирующей сферы (Avantes) [166]. ЭВЛ был рассчитан по формуле:

⁵Исследования выполнены совместно с с.н.с., к.х.н. Лугининой А.А. (ИОФ РАН).

⁶Исследования выполнены совместно с м.н.с., к.х.н. Коротковой Н.А. (ИОНХ РАН).

⁷Исследования выполнены совместно с с.н.с., к.ф.-м.н. Поминовой Д.В. (ИОФ РАН).

$$\text{ЭВЛ} = \frac{P_e^S}{P_{974_sc}^R - P_{974_sc}^S}, \quad (9)$$

где P_e^S – мощность излучения образца в видимом диапазоне, $P_{974_sc}^R$ – мощность рассеянного излучения от непоглощающего образца сравнения и $P_{974_sc}^S$ – мощность рассеянного излучения от изучаемого образца. Исследование температурного отклика люминесценции проводили на установке, состоящей из лазера с длиной волны излучения 974 нм, спектрометра (StellarNet, DWARF-Star) в диапазоне 1000-1700 нм, спектрометра (BIOSPEC, LESA-01-BIOSPEC) в видимом диапазоне (300-900 нм) и инфракрасной камеры (CEDIP, JADE MWIR SC7300M) для измерения температуры в диапазоне от 24 до 80°C. Нагрев осуществляли с помощью магнитной мешалки с контролем температуры нагрева 0.1 °C (Primelab PLR-basic H).

Измерение электропроводности выполнено методом импедансной спектроскопии⁸ (Tesla BM-507) в диапазоне частот 5 Гц – 500 кГц, в диапазоне сопротивлений 1 – 107 Ом, при давлении 0.1 Па. Электрохимическая ячейка Ag(C)/поликристаллическая таблетка/Ag(C). Порошки $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ были спрессованы в поликристаллические таблетки толщиной 1.2 – 1.6 мм и диаметром 3 – 13 мм при давлении 7 и 500 МПа с временем под нагрузкой 5 – 10 мин.

2.4. Методики синтеза

2.4.1. Методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ из раствора в расплаве нитрата натрия

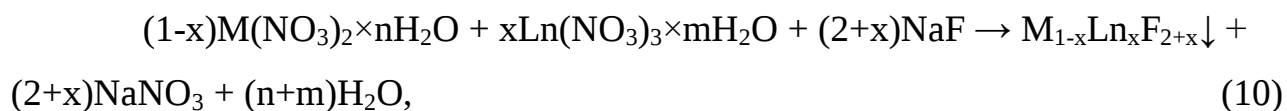
Навески нитратов ЩЗЭ и РЗЭ помещали в агатовую ступку, в которой перемалывали порошки в течение 10 мин⁹. Затем навески смешивали со

⁸Исследования выполнены совместно с в.н.с., к.ф.-м.н. Сорокиным Н.И. (ФНИЦ КиФ РАН).

⁹Часть синтезов выполнена маг. Брагиной (Шевченко) А.Г. (РТУ-МИРЭА) и бак. Петровой Л.А. (РТУ-МИРЭА), у которых автор являлся консультантом квалификационных работ.

фторирующим агентом, гомогенизировали и переносили в фарфоровый глазурированный тигель с крышкой. Тигель устанавливали в муфельную печь с варьируемой температурой (300–550 °С), где выдерживали от 10 мин до 1000 ч. Скорость нагрева печи во всех экспериментах была – 10 град×мин⁻¹.

Взаимодействие реагентов протекает в соответствии с уравнением:



где М = ЩЗЭ, а Ln = РЗЭ. После охлаждения на воздухе спек извлекали из тигля и промывали бидистиллированной водой. Промывку образцов осуществляли с целью удаления избыточного количества растворителя и фторирующего агента. Для этого спек переносили в полипропиленовый реактор и заливали 1 л бидистиллированной воды, помещали якорь магнитной мешалки в сосуд и устанавливали на магнитную мешалку со скоростью перемешивания до 700 об./мин. По истечении 30 мин мешалку выключали и давали раствору отстояться. После отстаивания жидкую фазу декантировали, а часть осадка отбирали для анализа на присутствие нитрат-ионов. В анализе использовали дифениламин, который в присутствии нитрат-ионов дает ярко-синее окрашивание. Схема соответствующей реакции приведена на рис. 19.

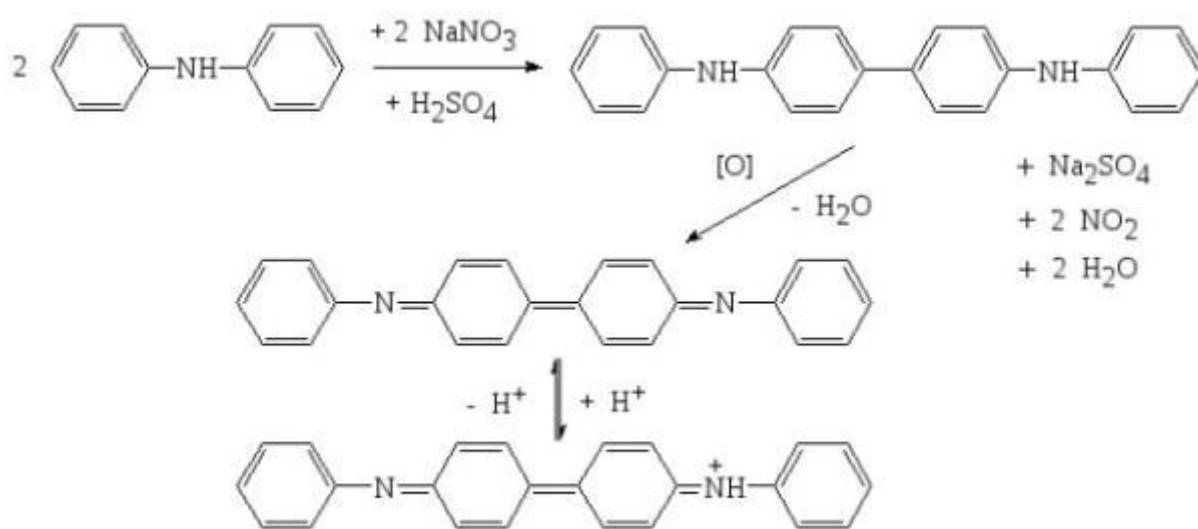


Рис. 19. Качественная реакция дифениламина на нитрат-ион.

После завершения промывки и декантации осадок сушили при температуре 40–60 °С под ИК-лампой на воздухе в течение 6-24 ч.

2.4.2. Методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ соосаждением водных растворов нитратов ЩЗЭ и РЗЭ с фторирующим агентом

В качестве вспомогательного метода синтеза для получения однофазных образцов твердых растворов $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ и $La_{1-y}M_yF_{3-y}$ был использован метод соосаждения из водных растворов. Навески реагентов – нитратов ЩЗЭ и гидратов нитратов РЗЭ – растворяли при перемешивании в определенном количестве бидистиллированной воды для достижения концентрации раствора 0.08 М, и переносили в стеклянную делительную воронку. На мешалку устанавливали полипропиленовый реактор объемом 1 л. В нем готовили раствор фторирующего агента (HF в десятикратном избытке концентрацией 5М или NH_4F , NaF , KF с 7% избытком концентрацией 0.08М), в который погружали якорь магнитной мешалки.

Раствор нитратов прикапывали со скоростью 4 мл×мин⁻¹ к раствору фторирующего агента. После окончания процесса реактор снимали с мешалки и давали смеси отстояться. Декантацию маточного раствора и последующую промывку бидистиллированной водой выполняли после отстаивания раствора в течение 3-14 суток. Сушку осуществляли согласно методике, описанной в Разделе 2.4.1.

2.4.3. Методика исследования фазообразования в системах BaF_2-LnF_3 , где $Ln = La, Pr, Nd$ при 750 °С

Исследование фазообразования в системах BaF_2-LnF_3 проводили с помощью метода спекания в никелевых капиллярах порошков – компонентов двойной системы [1], за исключением трех отличий¹⁰. Во-первых, для ускорения достижения равновесия в качестве реагента был использован термоактивированный BaF_2 , который был получен термолизом гидрофторида бария. Образующиеся при термолизе частицы порошка BaF_2

¹⁰Исследования выполнены совместно с с.н.с., к.х.н. Лугиной А.А. (ИОФ РАН).

обладают развитой сетью микротрещин и, соответственно, большей площадью поверхности. Во-вторых, для создания фторирующей атмосферы в медные сосуды помещали $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$, который при повышении температуры разлагался с выделением HF . В-третьих, закалку проводили в жидкий азот, а не в воду, что исключает вероятность протекания пирогидролита при проникновении влаги сквозь образующиеся трещины в медных контейнерах и никелевых капиллярах при их катастрофическом разрушении.

На предварительном этапе был получен $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$ по реакции:



Составы в двойных системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ получали с шагом содержания LnF_3 в 5 мол. %. Образцы запаковывали в никелевые капилляры и помещали вместе с запакованным капилляром с гидрофторидом бария в медные контейнеры. Контейнеры заваривали аргонно-дуговой сваркой. Температура первого цикла отжига составляла 700°C , продолжительность – 336 ч. Контейнеры закалывали в жидкий азот и вскрывали, образцы перетирали по 20 мин и заново запаковывали в никелевые капилляры и медные контейнеры. Температура второго цикла отжига составляла 750°C , продолжительность – 672 ч с последующей закалкой в жидкий азот.

3. Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение фторидов ЩЗЭ, LaF_3 и NaYF_4 методом синтеза из растворов в расплаве нитрата натрия

Метод кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия является перспективной альтернативой классическим методам синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ. Возможность получения индивидуальных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ этим методом в литературе освещена слабо. В настоящей работе изучена возможность синтеза кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO_3 однофазных порошков с частицами микронных размеров CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 и NaYF_4 и разработаны методики их получения.

При разработке методик синтеза было изучено влияние на химический и фазовый состав продуктов реакции следующих параметров:

- содержания фторирующего агента NaF в реакционной смеси;
- содержание растворителя (NaNO_3) в реакционной смеси;
- температуры синтеза;
- продолжительности изотермической выдержки.

Для того, чтобы определить влияние содержания фторирующего агента в реакционной смеси на фазовый состав продуктов, были проведены синтезы LaF_3 при недостатке, стехиометрическом содержании и пятикратном мольном избытке NaF при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ с продолжительностью выдержки 2 ч в присутствии 10-кратного мольного избытка NaNO_3 :



На рис. 20 представлены дифрактограммы образцов LaF_3 , полученных при различном содержании фторирующего агента в реакционной смеси. При недостатке фторирующего агента по данным РФА основной фазой является LaOF , который является продуктом гидролиза LaF_3 по реакции:



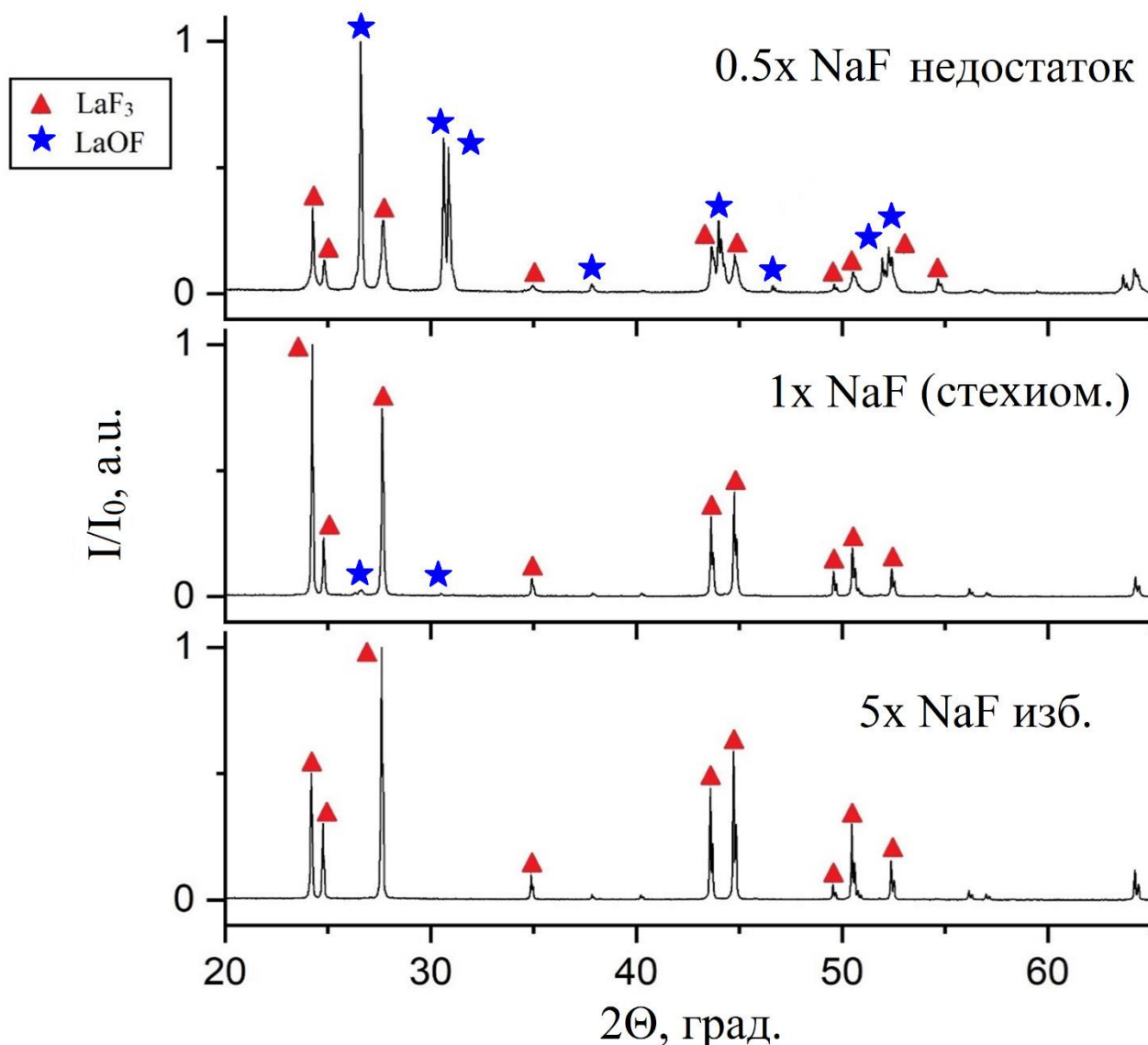


Рис. 20. Дифрактограммы образцов LaF_3 , полученных методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия, при 450°C и 2 ч при разном содержании фторирующего агента в реакционной смеси.

При стехиометрическом соотношении реагентов дополнительно присутствуют следовые количества LaOF . Использование избытка фторирующего агента позволяет получить чистый фторид лантана.

Известно, что энергия Гиббса реакции LaF_3 с газообразным кислородом положительна и почти в пять раз больше энергии Гиббса реакции LaF_3 с водой, описанной выше [191]. По-видимому, использование в качестве исходного реагента $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению в реакционной смеси воды,

которая при недостатке фторирующего агента ведет к гидролизу. В литературе описан пирогирилиз монокристаллов фторида лантана, в процессе которого при 920 °C и выдержке 2 ч формируется тетрагональная фаза LaOF [192]. При переходе к нанокристаллическим порошкам температура начала гидролиза уменьшается [193]. В работе [194] отмечено, что первые признаки формирования LaOF появляются при 500 °C и продолжительности выдержки 10 мин. Таким образом, установлено, что увеличение избытка NaF ведет к подавлению гидролиза и формированию однофазного продукта – LaF₃, без примеси LaOF.

Увеличение содержания фторирующего агента в реакционной смеси не влияет на фазовый состав и практически не влияет на параметры элементарной ячейки SrF₂, рис. 21.

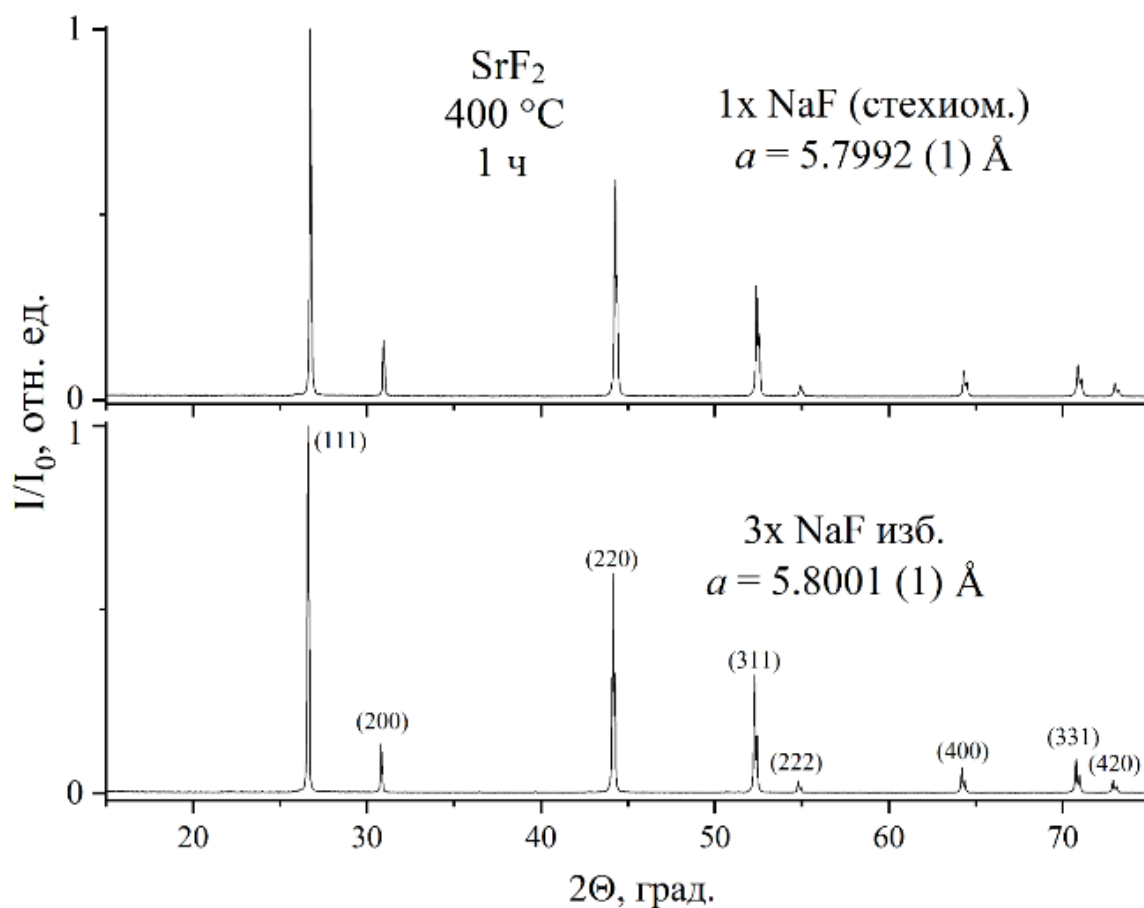


Рис. 21. Дифрактограммы образцов SrF₂, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия, при 400 °C и выдержке 1 ч при стехиометрическом содержании фторирующего агента в реакционной смеси и трехкратном мольном избытке.

Расплав нитрата натрия является средой для проведения реакции и его берут в избытке. На примере синтеза CaF_2 с добавлением различного количества NaNO_3 к реакционной смеси показано, что изменение содержания NaNO_3 не влияет на фазовый состав продуктов реакции, рис. 22.

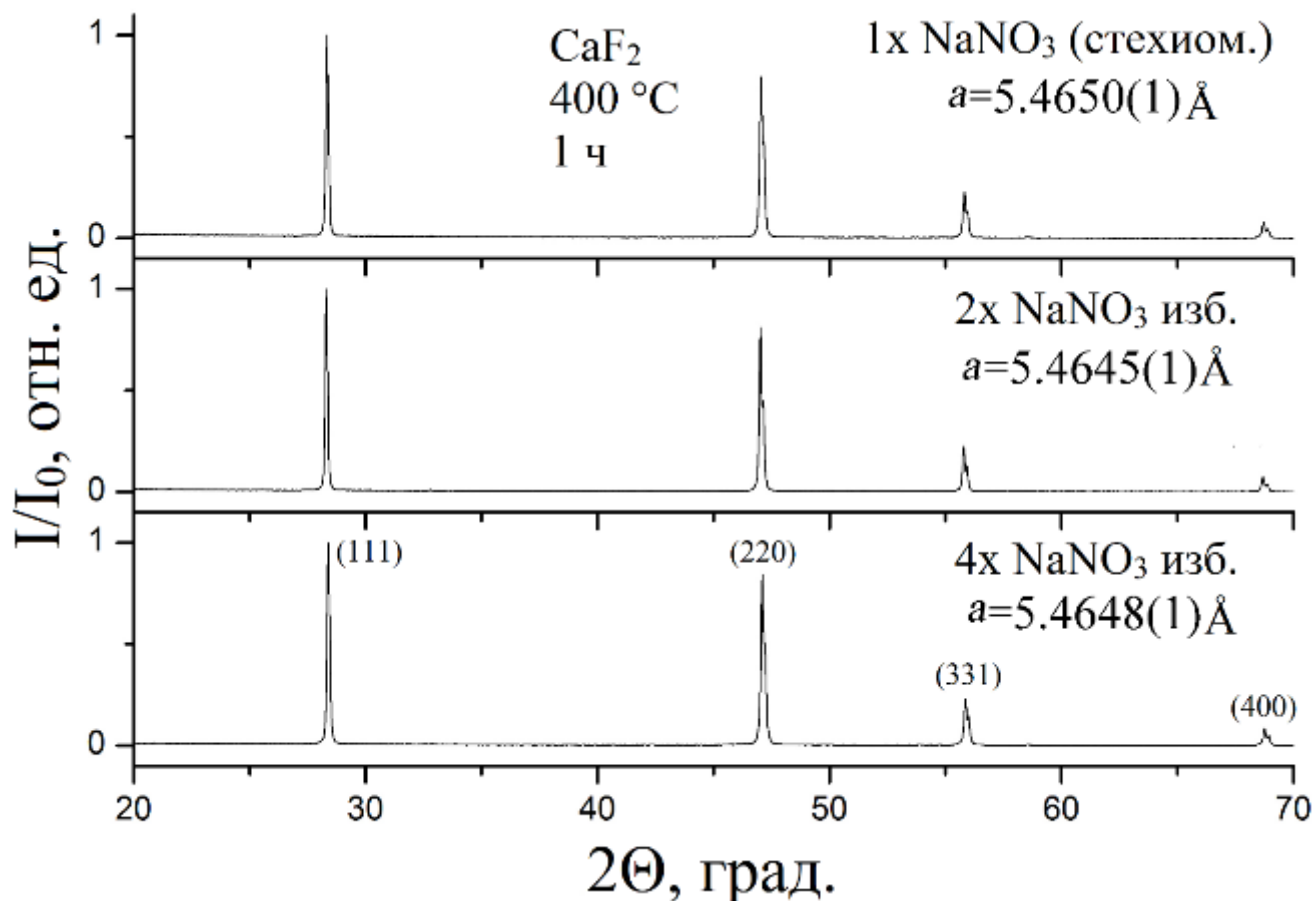


Рис. 22. Дифрактограммы образцов CaF_2 , полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия, при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 ч при добавлении стехиометрического количества NaNO_3 к реакционной смеси, а также при его двух- и четырехкратном мольном избытке.

Увеличение температуры синтеза CaF_2 и SrF_2 от 300 до $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению размеров частиц без изменения фазового состава продуктов. По данным РСМА, в спектрах CaF_2 и SrF_2 отсутствует линия кислорода, однако отмечено присутствие натрия на уровне около 1 мол. % в SrF_2 и 0.5 мол. % в CaF_2 . Частицы SrF_2 имеют кубооктаэдрическую огранку с бимодальным распределением

частиц по размеру около 0.6 мкм и от 2 до 10 мкм, рис. 23, а частицы CaF_2 не имеют четкой огранки, их размер составляет от 0.6 до 6 мкм.

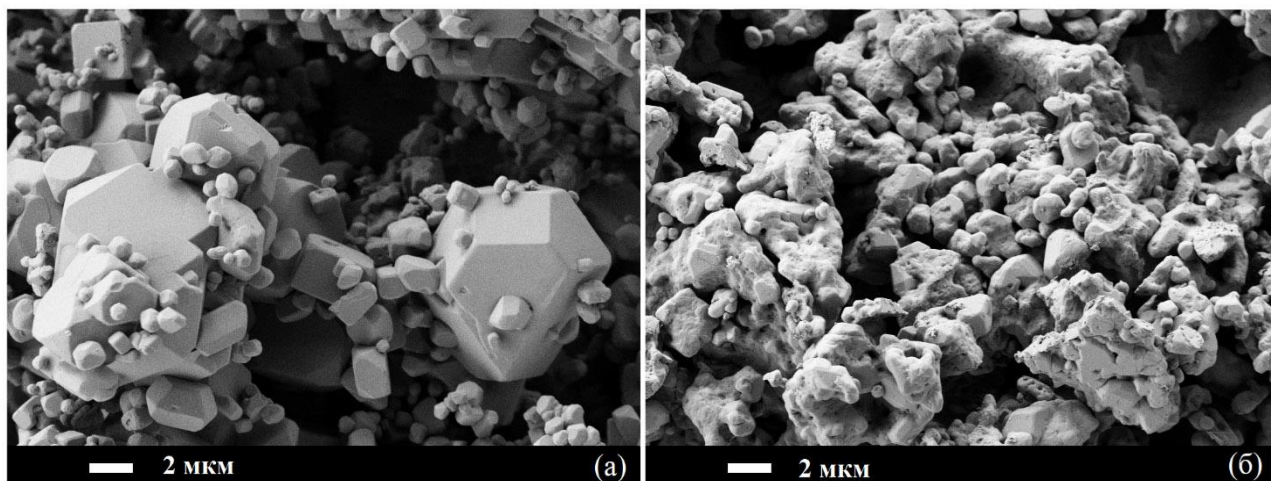


Рис. 23. Микрофотографии высокодисперсных фторидов ЩЗЭ, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия: (а) SrF_2 (400 °С и 1 ч) и (б) CaF_2 (400 °С и 1 ч).

Для получения BaF_2 был использован пятикратный мольный избыток NaF . Однофазный образец был получен при 400 °С и продолжительности выдержки 1 ч. По данным РСМА, содержание натрия в продукте синтеза достигает 3 мол. %. Следует отметить, что BaF_2 обладает высоким произведением растворимости ($\text{ПР} = 10^{-6}$) и при промывках бидистиллированной водой частично растворяется, что видно из микрофотографий частиц, рис. 24.

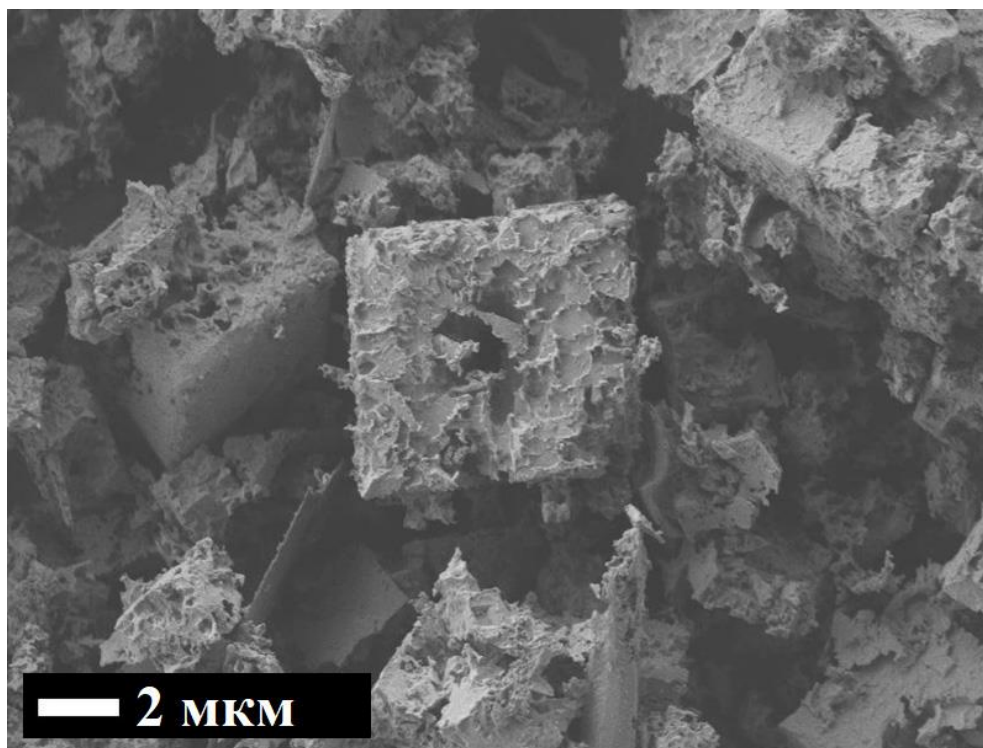


Рис. 24. Микрофотография частиц BaF_2 , полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 ч после промывки бидистиллированной водой.

Гексагональная модификация $\beta\text{-NaYF}_4$ была получена при $450\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой в течение 2 ч в присутствии двукратного мольного избытка NaF . Проведенные эксперименты показали, что увеличение мольного избытка NaF от двукратного до семикратного не влияет на фазовый состав продуктов реакции:



Синтезированный порошкообразный материал является однофазным (по данным РФА) – пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.970(1)\text{ \AA}$, $c = 3.527(1)\text{ \AA}$.

Получение YF_3 затруднено, так как при уменьшении количества фторирующего агента (вплоть до стехиометрического для получения YF_3) протекает гидролиз, и на дифрактограммах образцов появляются рефлексy оксофторидов иттрия, рис. 25.

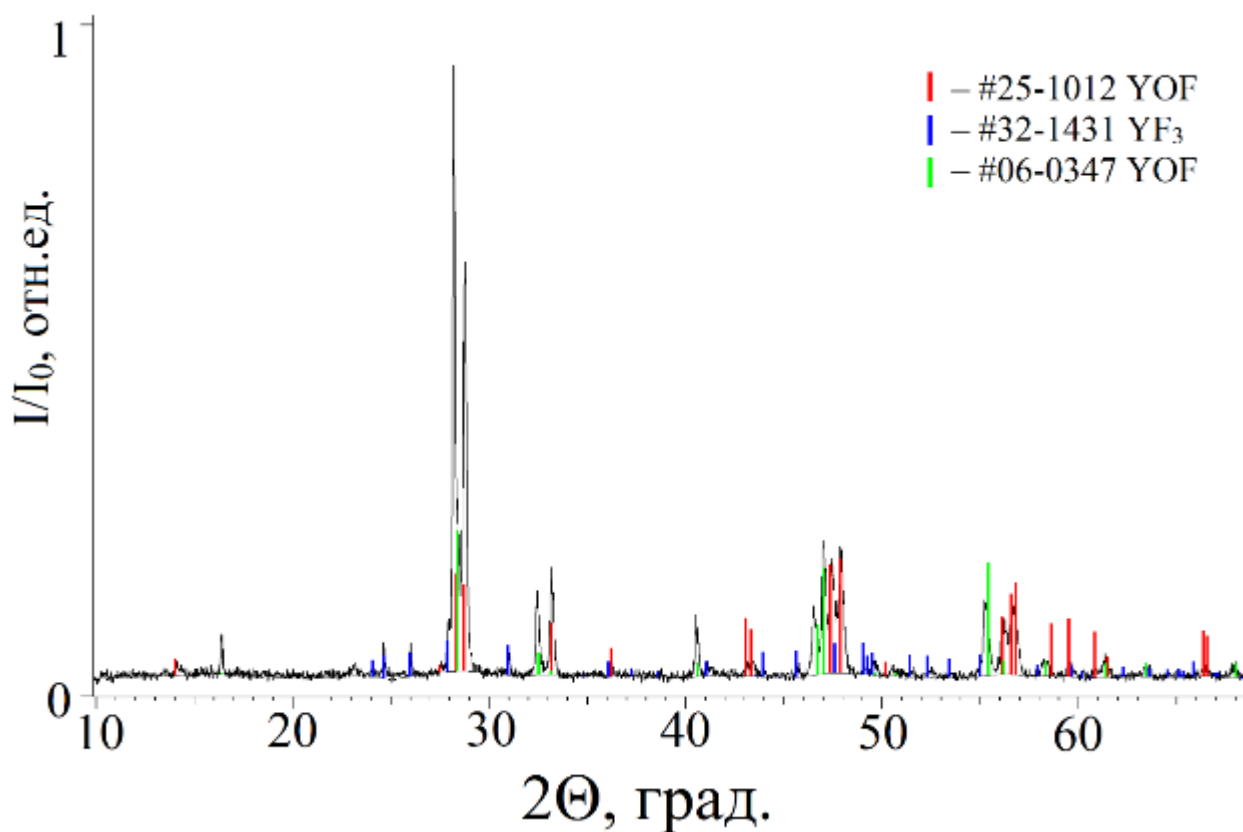


Рис. 25. Дифрактограмма образца, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия, с навесками реагентов из расчета на получение YF_3 (400 °С, 1 ч).

Из результатов, представленных выше, можно сделать вывод о том, что количество растворителя (NaNO_3) практически не влияет на фазовый состав получающихся фторидов ЩЗЭ и РЗЭ. Для подавления процесса гидролиза необходимо, чтобы содержание фторирующего агента в реакционной смеси было больше стехиометрического, что согласуется с литературными данными и по получению фторидов РЗЭ кристаллизацией из раствора в расплаве NH_4NO_3 с использованием в качестве фторирующего агента NaF , где при мольном отношении $\text{NaF}/\text{Y} \geq 3$ гидролиз не протекает [195,196]. При этом дальнейшее увеличение фторирующего агента не влияет на фазовый состав получающихся высокодисперсных фторидов ЩЗЭ.

Таким образом, использование метода кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия позволило синтезировать высокодисперсные фториды

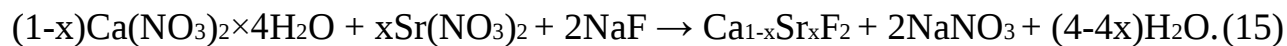
ЩЗЭ и РЗЭ. Предложенные методики синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ, LaF_3 и NaYF_4 могут служить в качестве основы для масштабируемого получения порошков фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, широко используемых в качестве предшественников фторидных функциональных материалов.

3.2. Изучение низкотемпературного фазообразования в двойных системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$

Возможность использования расплава нитрата натрия для изучения фазообразования была изучена на модельных системах $\text{MF}_2\text{-LaF}_3$. В работе предложен подход к изучению низкотемпературного образования, заключающийся в синтезе образцов фторидов металлов методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия и выдержке твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ln}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$, полученных методом соосаждения, в расплаве нитрата натрия.

3.2.1. Изучение фазообразования в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ с использованием расплава нитрата натрия

Для изучения фазообразования в низкотемпературной области (300-500 °C) системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ был предложен подход, заключающийся в синтезе твердофазных образцов кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO_3 . Уравнение реакции может быть записано в следующем виде:



На дифрактограмме образца $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, полученного при температуре 300 °C с продолжительностью изотермической выдержки 1 ч (рис. 26 а) идентифицированы две фазы: твердые растворы на основе CaF_2 и SrF_2 , соответственно. При температурах 350 и 400 °C (рис. 26 б, в) с той же продолжительностью синтеза в образцах отмечено существование четырех фаз со структурой флюорита (F1-F4) и разными параметрами решетки, что может свидетельствовать о том, что равновесие не достигается при этих условиях синтеза.

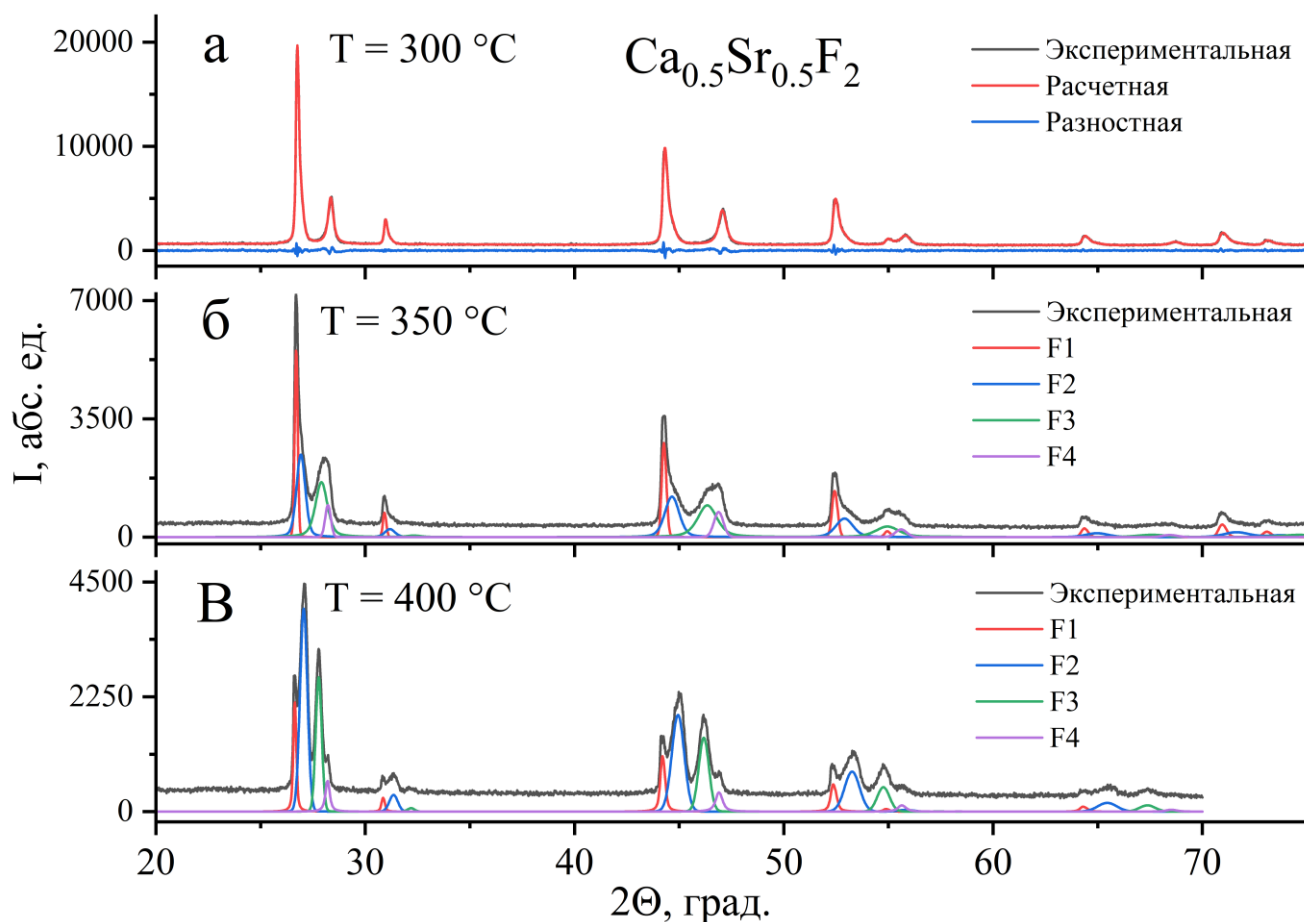


Рис. 26. Дифрактограммы образцов с номинальным составом $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, полученных кристаллизаций из раствора в расплаве нитрата натрия с продолжительностью изотермической выдержки 1 ч и температурой: а) 300 °C, б) 350 °C и в) 400 °C. На секции (а) цветами обозначены расчетная и разностные кривые, на секциях (б и в) расчетные кривые описывающие рефлексы фаз твердых растворов со структурой флюорита F1-F4.

Контраст частиц на микрофотографиях, полученных при использовании детектора обратно-рассеянных электронов, подтверждает двухфазность образцов, рис. 27. При увеличении температуры синтеза происходит сближение составов образующихся фаз твердых растворов, исчезают крупные (1 мкм) ограниченные частицы фазы на основе SrF_2 (более светлые частицы на микрофотографиях, полученных с использованием детектора обратно-рассеянных электронов), см. рис. 27е.

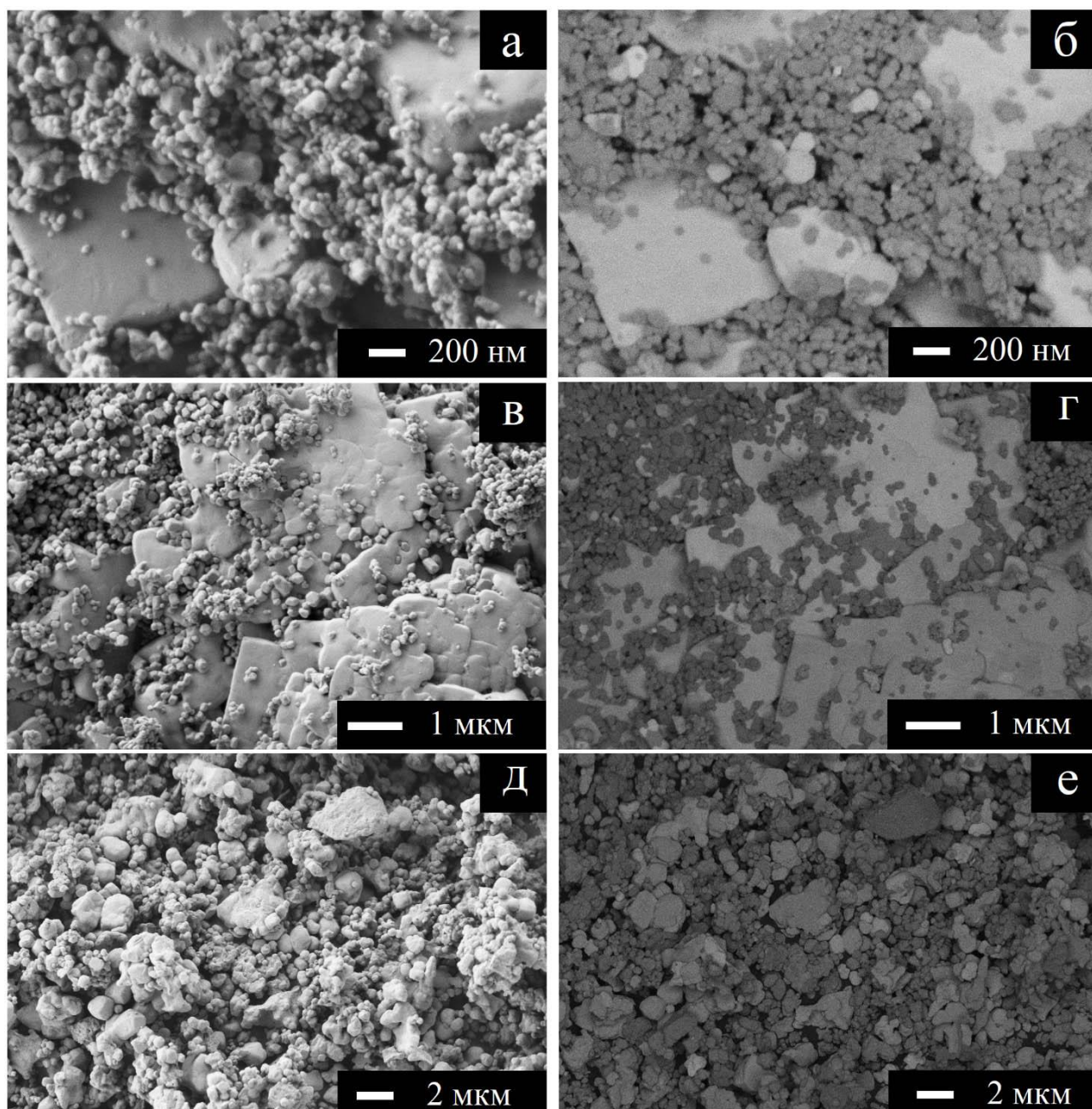


Рис. 27. Микрофотографии образцов $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия: а – при 300 °С и 1 ч (детектор вторичных электронов SE2), б – при 300 °С и 1 ч (детектор обратно-рассеянных электронов BSE), в – при 350 °С и 1 ч (детектор вторичных электронов SE2), г – при 350 °С и 1 ч (детектор обратно-рассеянных электронов BSE), д – при 400 °С и 1 ч (детектор вторичных электронов SE2), е – при 400 °С и 1 ч (детектор обратно-рассеянных электронов BSE).

В спектрах РСМА образца, полученного при 300 °С и 1 ч, зафиксированы линии натрия, что может говорить о его вхождении в состав твердых растворов, рис. 28. Содержание натрия находится на уровне до 2 мол. %.

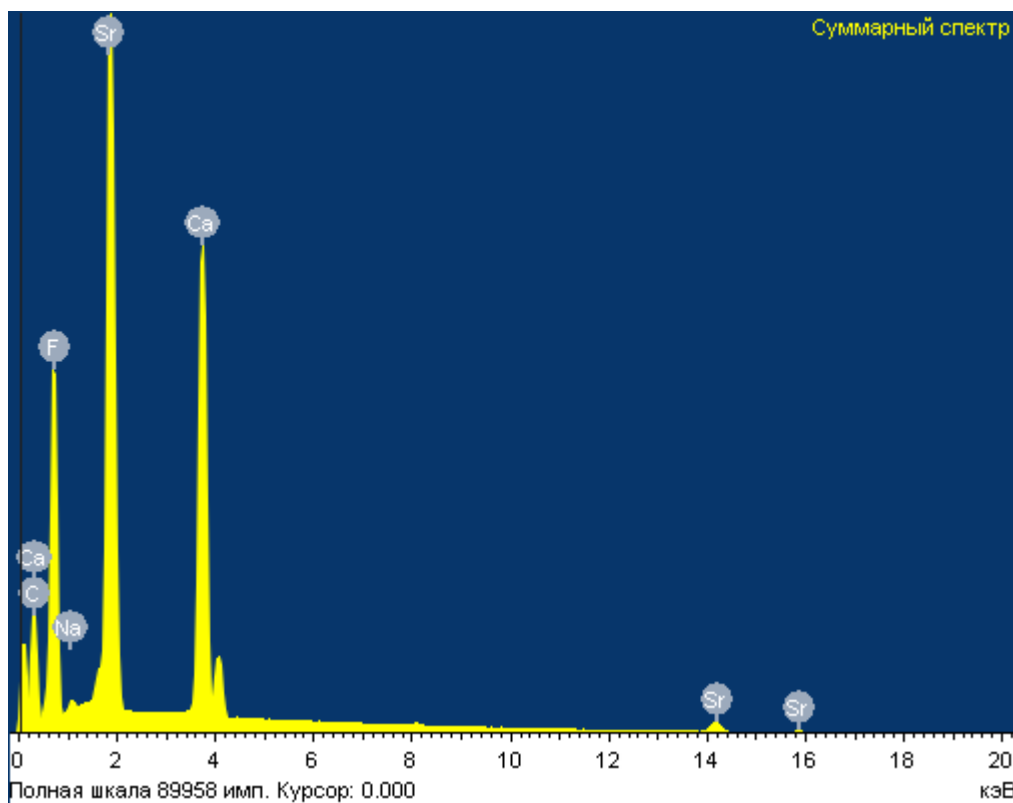


Рис. 28. Данные РСМА образца $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 300 °С и 1 ч.

Можно предположить, что натрий входит в состав твердого раствора на основе CaF_2 , так как рассчитанный параметр ячейки меньше, чем у чистого CaF_2 $a = 5.463 \text{ \AA}$ (база данных JCPDS карточка #35-0816), табл. 8.

Установлено, что при увеличении содержания растворителя (NaNO_3) в исходной смеси при 450 °С и 1 ч образуются двухфазные образцы (фазы F1 и F2), рис. 29. Составы фаз F1 и F2 близки.

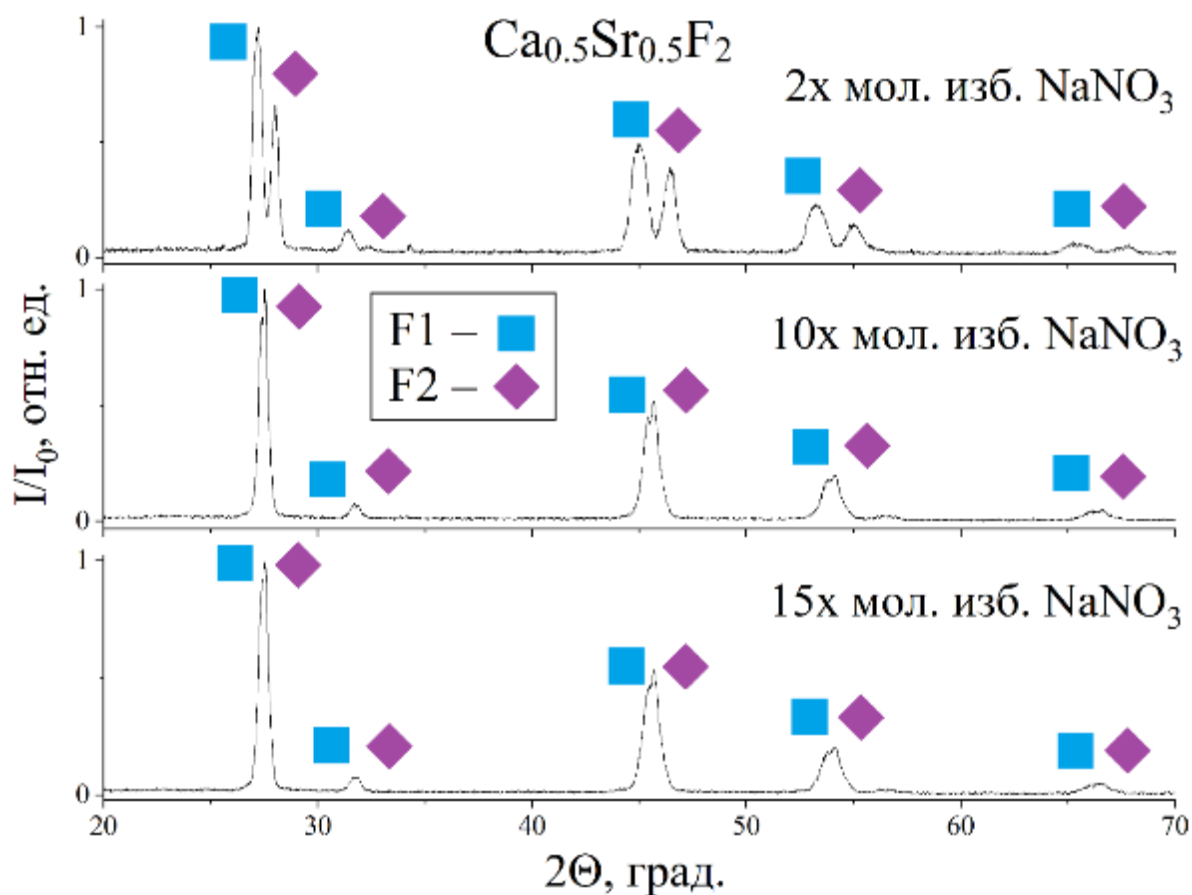


Рис. 29. Дифрактограммы образцов с номинальным составом $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, полученных при 450°C с продолжительностью изотермической выдержки 1 ч, с разным соотношением мольного избытка NaNO_3 к количеству конечного продукта в исходной смеси. Квадратами обозначены рефлексы, относящиеся к фазе F1, ромбами – к фазе F2.

Однофазные образцы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{2+x}$ были получены при температуре 450°C в широком диапазоне концентраций, рис. 30. На микрофотографиях образца $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ (24 ч), которые приведены на рис. 31, видны ограниченные частицы микронных размеров. По данным РСМА, вхождение натрия и других примесных элементов в состав образца $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ (24 ч) не отмечено. Практический выход реакции во всех образцах составил более 75%.

Для расчета содержания второго компонента в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{2+x}$ по параметру элементарной ячейки был использован закон Вегарда, а также предположение о линейной зависимости параметра элементарной ячейки от содержания компонента. Соответствующие уравнения могут быть записаны следующим образом:

$$a_{SrF_2} = 5.800 - 0.337x_{CaF_2}, \quad (16)$$

$$a_{CaF_2} = 5.463 + 0.337x_{SrF_2}, \quad (17)$$

где a – параметр решетки, x – содержание компонента в твердом растворе.

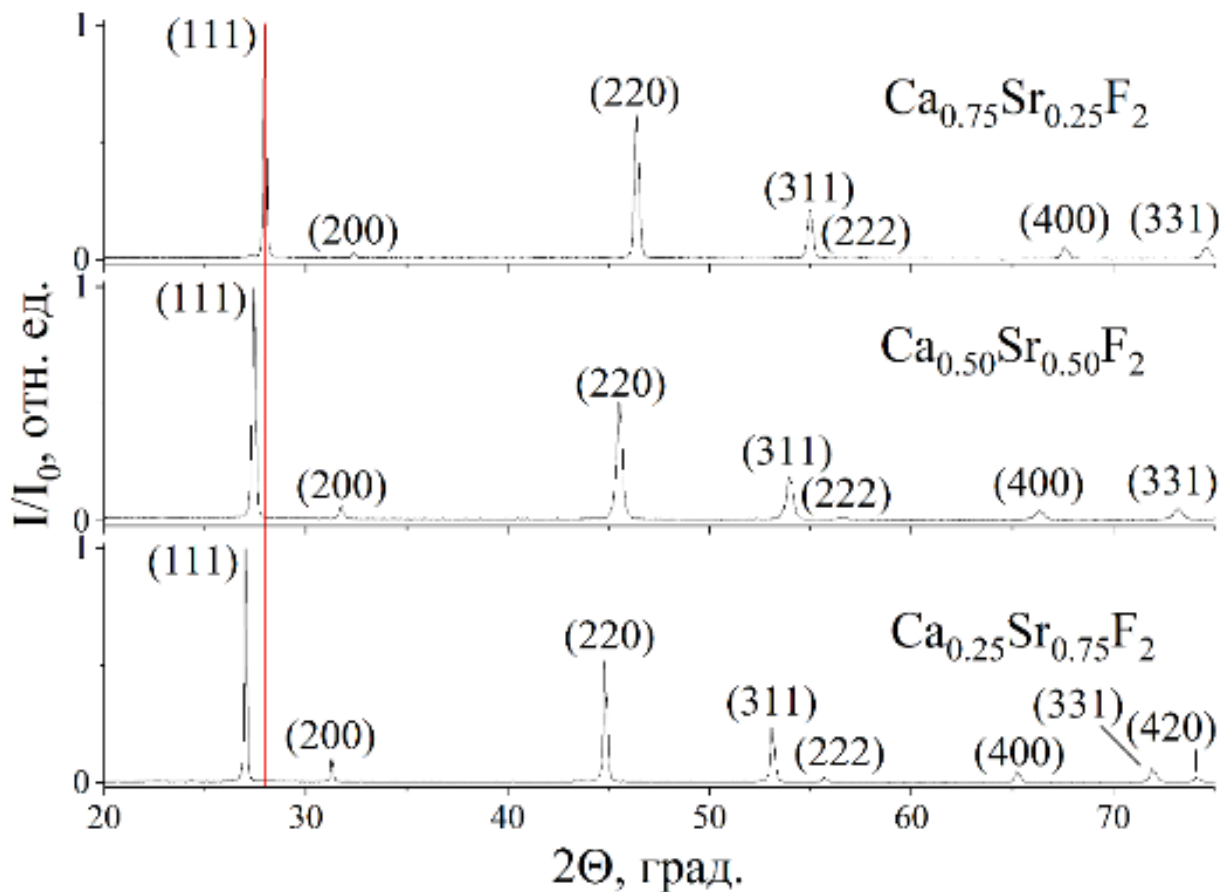


Рис. 30. Дифрактограммы образцов $Ca_{0.75}Sr_{0.25}F_2$ (48 ч), $Ca_{0.50}Sr_{0.50}F_2$ (24 ч) и $Ca_{0.25}Sr_{0.75}F_2$ (48 ч), полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450 °С.

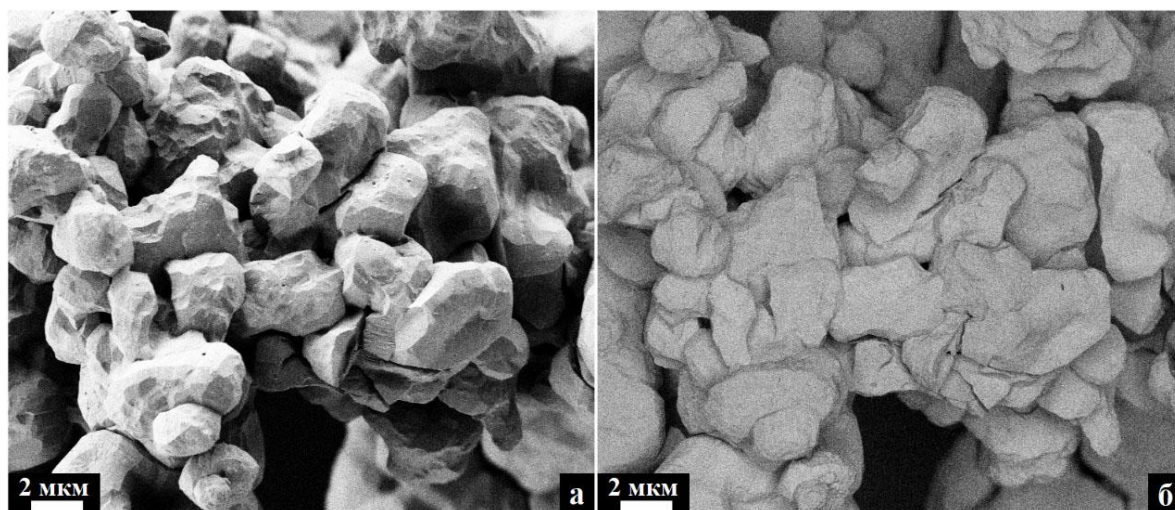


Рис. 31. Микрофотографии образца $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ (450 °C, 24 ч): а – с использованием детектора вторичных электронов (SE2), б – с использованием детектора обратно-рассеянных электронов (BSE).

Рассчитанные параметры решетки каждой из фаз и содержание второго компонента в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{2+x}$ представлены в табл. 8.

Табл. 8. Условия синтеза, рассчитанные параметры решетки и содержание второго компонента в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{2+x}$.

Номинальный состав	Продолжительность, ч	Температура, °C	Мол. изб. NaNO_3	a (тв. р-р. на основе CaF_2), Å	x (CaF_2), мол. %	a (тв. р-р. на основе SrF_2), Å	x (SrF_2), мол. %
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	1	300	10	5.461(1)	100	5.786(1)	96
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	3	350	10	5.495(1)	91	5.785(1)	96
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	3	400	10	5.466(1) 5.552(1)	99 74	5.791(1) 5.668(1)	97 61
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	1	450	2	5.528(1)	81	5.696(1)	69
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	1	450	10	5.616(1)	55	5.644(1)	54
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	1	450	15	5.626(1)	52	-	-
$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{F}_2$	48	450	10	5.540(1)	77	-	-
$\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$	24	450	10	5.635(1)	49	-	-
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2$	48	450	10	5.718(1)	24	-	-

Исследования фазовой диаграммы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ показали образование непрерывного твердого раствора с минимумом на кривой плавления [1]. Из литературных данных по результатам исследования тройной системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-MnF}_2$ был сделан вывод, что верхняя критическая температура распада твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{2+x}$ составляет 890°C [197]. Однако проведенные нами исследования выявили совершенно другое поведение твердого раствора в этой системе. Непрерывный твердый раствор был получен нами при температуре 450°C .

Синтез этого твердого раствора характеризуется сложным механизмом, предполагаемая схема образования в упрощенном представлена на рис. 32.

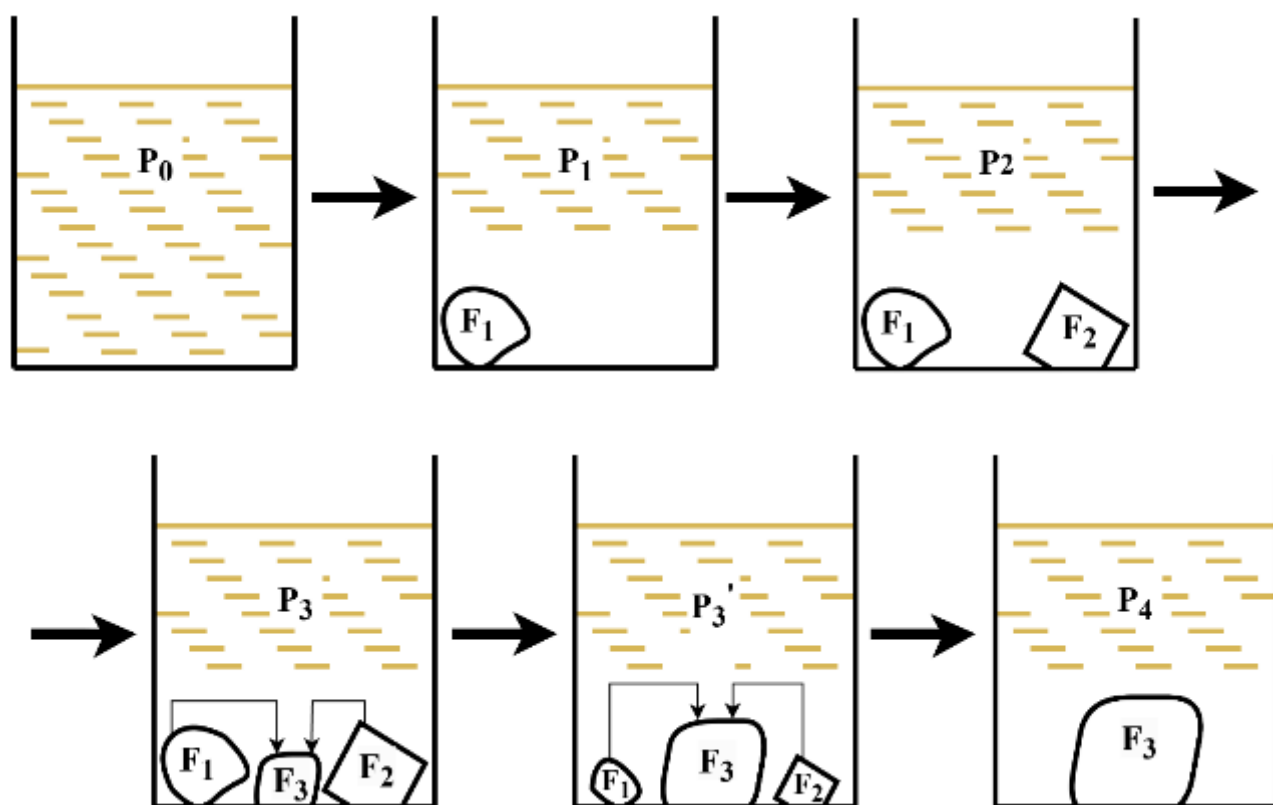


Рис. 32. Возможная схема образования твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ (F_3) при кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия (условные обозначения приведены в тексте).

При низкой температуре и небольшой продолжительности выдержки реакционной смеси (P_n – расплав, где $n = 1-4$) образуются два твердых раствора с небольшой концентрацией второго компонента, $\text{CaF}_2\text{:Sr}$ (на схеме обозначен F_1) и $\text{SrF}_2\text{:Ca}$ (на схеме обозначен F_2). При увеличении температуры и длительности выдержки происходит образование фазы твердого раствора F_3 и исчезновение первично образовавшихся фаз F_1 и F_2 .

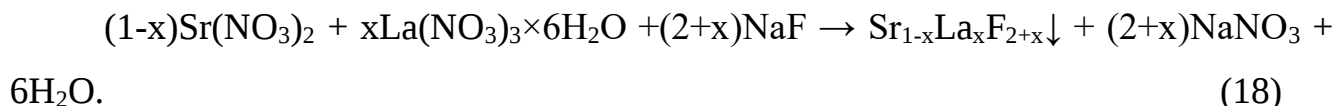
По данным РФА на промежуточных стадиях в системе присутствуют четыре, а затем две фазы. Можно предположить, что снижение критической температуры распада твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ происходит за счет входящего в состав образцов натрия. В бинарных системах NaF-CaF_2 [198] и NaF-SrF_2 [199] отмечалось вхождение фторида натрия в решетку флюорита на уровне 0.5-2.2 мол. %. Однако, содержание ионов натрия в образцах, синтезированных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450 °С $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{F}_2$ (48 ч), $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ (24 ч) и $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2$ (48 ч), меньше предела обнаружения методом РСМА.

Таким образом, в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ при температуре выше 450 °С и продолжительности синтеза более 24 ч обнаружено образование непрерывного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x = 0 \div 1$) со структурой флюорита. Формирование многофазных образцов при понижении температуры синтеза (300, 350, 400 °С) и уменьшении продолжительности выдержки (1, 3 ч) может свидетельствовать о том, что в этих условиях равновесие не достигается.

3.2.2. Фазообразование в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ и устойчивость твердых растворов в расплаве нитрата натрия

На первом этапе изучения фазообразования в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ были проведены синтезы образцов номинального состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия в температурном диапазоне от 300 до 450 °С с продолжительностью изотермической выдержки 1 ч. В качестве фторирующего агента был использован фторид натрия, взятый в трехкратном мольном избытке. Нитрат натрия был взят в десятикратном мольном избытке

относительно продукта реакции. Уравнение реакции в общем виде может быть записано следующим образом:



Дифрактограммы образцов приведены на рис. 33.

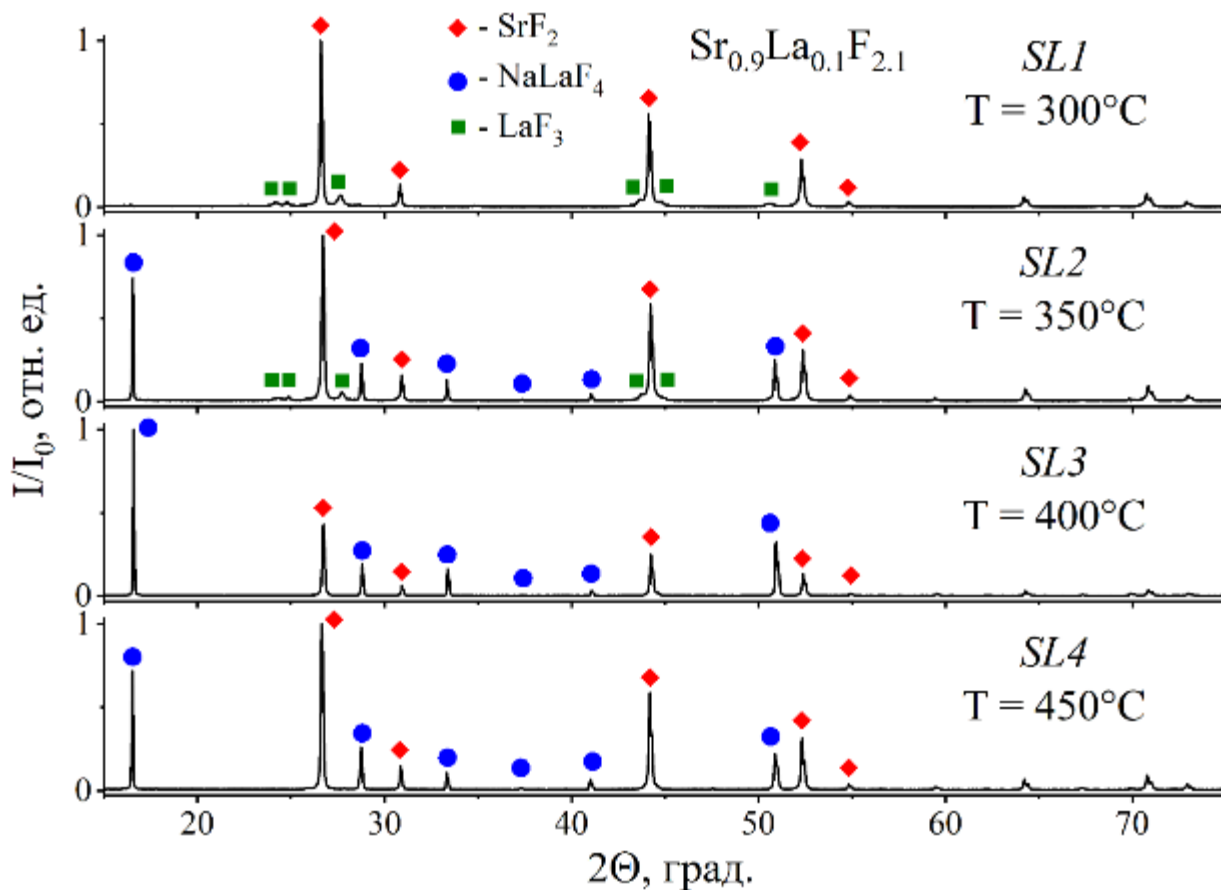


Рис. 33. Дифрактограммы образцов номинального состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, синтезированных методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 при продолжительности синтеза 1 ч при различных температурах: SL1 – 300 °C, SL2 – 350 °C, SL3 – 400 °C, SL4 – 450 °C.

Ромбами отмечены рефлексы, относящиеся к кубической фазе на основе SrF_2 (база данных JCPDS карточка #06-0262), квадратами – к гексагональной фазе на основе LaF_3 (база данных JCPDS карточка #32-0483), кругами – к гексагональной NaLaF_4 (база данных JCPDS карточка #10-0153). В табл. 9 приведены расчеты

параметров решетки каждой из полученных фаз. Практический выход реакции во всех случаях составил более 74 %.

Табл. 9. Условия синтеза и рассчитанные параметры элементарной ячейки фаз, образующихся в ходе синтеза образцов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при продолжительности синтеза 1 ч.

Номер образца	Т синтеза, °C	$a(\text{SrF}_2)$, Å	$a(\text{LaF}_3)$, Å $c(\text{LaF}_3)$, Å	$a(\text{NaLaF}_4)$, Å $c(\text{NaLaF}_4)$, Å
SL1	300	5.799(1)	7.176(2)	–
			7.360(1)	–
SL2	350	5.793(1)	7.155(2)	6.21(1)
			7.330(3)	9.63(1)
SL3	400	5.790(1)	–	6.20(1)
			–	9.63(1)
SL4	450	5.795(1)	–	6.17(1)
			–	9.64(2)

Из дифрактограмм видно, что среди полученных образцов нет однофазных. Из-за избытка в реакционной смеси фторирующего агента – NaF – с повышением температуры синтеза более 350 °C образуется фаза NaLaF_4 , температура устойчивости которой, по литературным данным, составляет более 330 °C [24].

Также при повышении температуры исчезают рефлексы, относящиеся к фазе LaF_3 . Можно предположить, что в указанных условиях более устойчивой является фаза тетрафторида лантана-натрия, в образовании которой участвуют ионы лантана. Расчет параметров решетки фазы SrF_2 свидетельствует о том, что растворимость LaF_3 в SrF_2 при выбранных условиях проведения синтеза минимальна. Уменьшение параметра элементарной ячейки флюоритового твердого раствора может указывать на частичное вхождение ионов натрия в состав твердого раствора, так как при вхождении в состав твердого раствора ионов La^{3+} параметры решетки должны увеличиваться [36].

Для изучения поведения системы $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ было предложено использовать другой подход – изучить устойчивость в расплаве нитрата натрия твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, полученных методом осаждения из водных растворов. Соосаждением были получены три образца, условия синтеза которых приведены в табл. 10, дифрактограммы приведены на рис. 34.

Табл. 10. Условия синтеза образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ в системе $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ методом соосаждения – соотношения исходных реагентов, концентрации растворов нитратов стронция и лантана, концентрация HF .

Номер образца	Соотношение нитратов (Sr:La), мол. %	С (раствора нитратов), моль/л	C_{HF} , моль/л
SL5	90:10	0.08	5
SL6	50:50	0.08	5
SL7	10:90	0.08	5

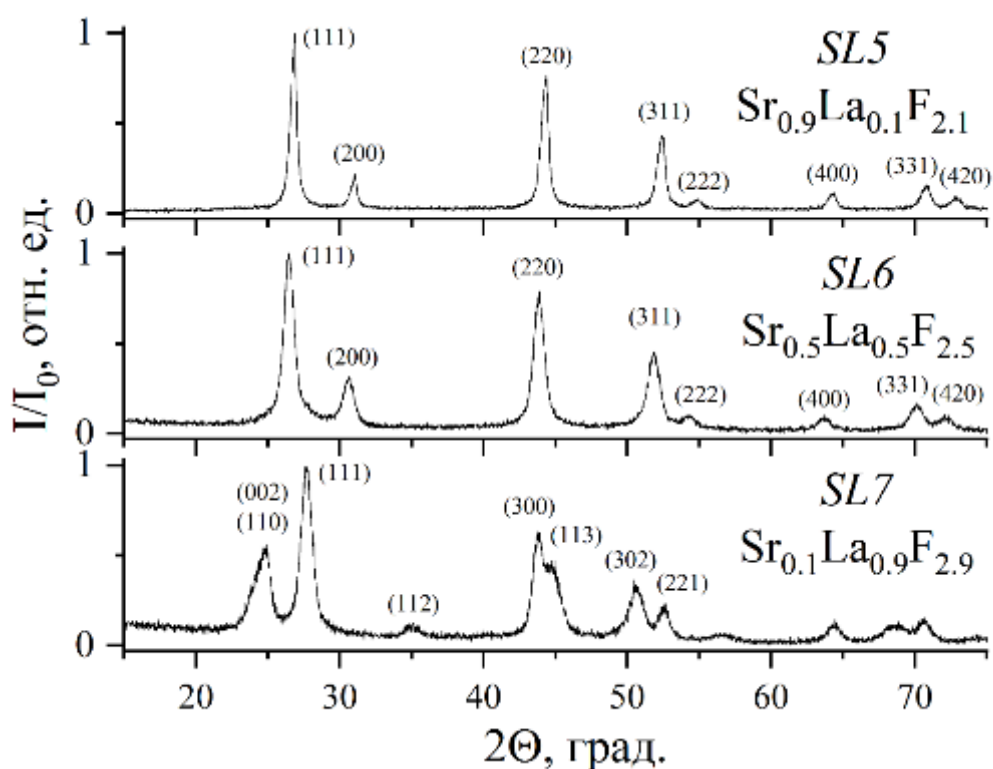


Рис. 34. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL5), $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6), $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL7), полученных методом соосаждения.

Образцы фторидов стронция-лантана, синтезированные методом соосаждения, по данным РФА, однофазны. Уширения рефлексов указывают на меньшие размеры ОКР относительно образцов, синтезированных из раствора в расплаве нитрата натрия. Рассчитанные параметры решетки указывают на образование твердого раствора со структурой флюорита в образцах $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL5), $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6), и твердого раствора со структурой тисонита в образце $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL7), табл. 11. Устойчивость твердых растворов, полученных соосаждением при комнатных температурах, можно объяснить крайне низкими коэффициентами диффузии катионов при комнатной температуре [68].

Полученные образцы были перетерты в ступке с десятикратным мольным избытком нитрата натрия, и помещены в печь для изотермической выдержки при температуре 400 °C в течение 6 ч. Образец $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL5) после выдержки в расплаве нитрата натрия обозначен как SL8, $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6) – как SL9, а $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL7) – как SL10. Дифрактограммы образцов после отжига в нитрате натрия приведены на рис. 35, данные расчета параметров элементарной ячейки и ОКР в табл. 11.

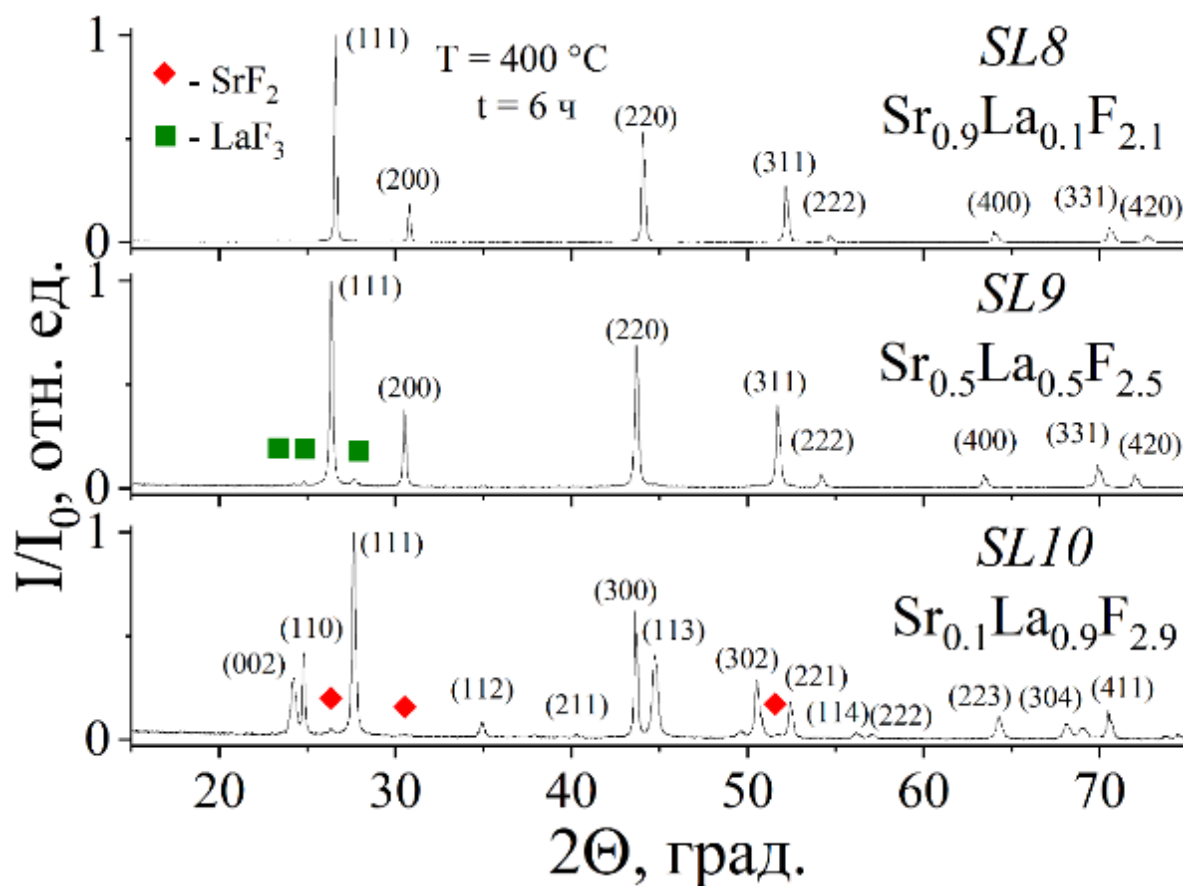


Рис. 35. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL8), $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL9) $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL10), полученных соосаждением и подвергнутых изотермической выдержке с продолжительностью 6 ч в расплаве нитрата натрия при 400 °C.

Табл. 11. Параметры решетки и размеры ОКР серии образцов, полученных соосаждением и выдержанных в расплаве нитрата натрия при 400 °C в течение 6 ч.

Номер образца	Номинальный состав	Т выдержки в NaNO_3 , °C	t выдержки в NaNO_3	$a(\text{SrF}_2)$, Å	$a(\text{LaF}_3)$, Å $c(\text{LaF}_3)$, Å	Средние размеры ОКР, нм		
SL5	$\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	—	—	5.794(3)	—	13		
SL6	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	—	—	5.847(1)	—	9		
SL7	$\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$	—	—	—	7.174(3)	(111)	(302)	(221)
					7.320(6)	7	9	12
SL8	$\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	400 °C	6 ч	5.813(1)	—	—		
SL9	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	400 °C	6 ч	5.861(1)	—	—		
SL10	$\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$	400 °C	6 ч	Есть	7.182(1)	—		
				Следы	7.353(1)			

По зависимости параметра решетки от концентрации лантана в твердом растворе состава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, приведенной в литературе [36]:

$$a = a_0 + 0.1357x, \quad (19)$$

где a – параметр элементарной ячейки твердого раствора (Å), a_0 – параметр элементарной ячейки SrF_2 ($a_0 = 5.800$ Å), x – содержание фторида лантана в твердом растворе со структурой флюорита, было рассчитано содержание LaF_3 .

Выдержка образцов в расплаве нитрата натрия при 400 °C и 6 ч привела к их перекристаллизации. Рефлексы на дифрактограммах стали уже, что может указывать на их рост. Образец $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL8) остался однофазным. Значение x в образце SL8 близко к номинальному и составляет 9.6 мол. %.

Образец $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL9) является двухфазным. Основная фаза – флюоритовый твердый раствор с параметром элементарной ячейки $a = 5.861(1)$ Å, рассчитанное содержание LaF_3 45 мол. %. Вторая фаза – твердый раствор на основе LaF_3 со структурой тисонита. Достоверно определить параметры элементарной ячейки тисонитового твердого раствора не представляется возможным ввиду низкой интенсивности пиков. Такое содержание лантана в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при 400 °C или 673 K согласуется с данным, приведенными в работе [2]. Йошимура М. и соавт. показали, что при 500 °C или 773 K предельное содержание лантана в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, составляет 46 мол. % лантана.

Образец $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL10) является двухфазным, содержание флюоритовой фазы незначительно, расчет параметра элементарной ячейки затруднен из-за низкой интенсивности пиков. Рассчитанные параметры ячейки тисонитовой фазы близки к параметрам, указанным в базе данных JCPDS ($a = 7.1871(4)$ Å, $c = 7.3501(5)$ Å карточка #32-0483).

Образец $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6) был использован для изучения зависимости содержания лантана в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ от температуры изотермической выдержки. Дифрактограммы, образцов, выдержанных в нитратных расплавах, приведены на рис. 36, а расчеты параметров ячейки образцов, полученных при 300 °C (SL11) и при 350 °C (SL12) приведены в табл. 12. Ввиду того, что $T_{\text{пл}} \text{NaNO}_3$ равна 308 °C, то для получения образца SL11

($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) была использована эвтектическая смесь $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$, температура плавления которой составляет $224\text{ }^{\circ}\text{C}$.

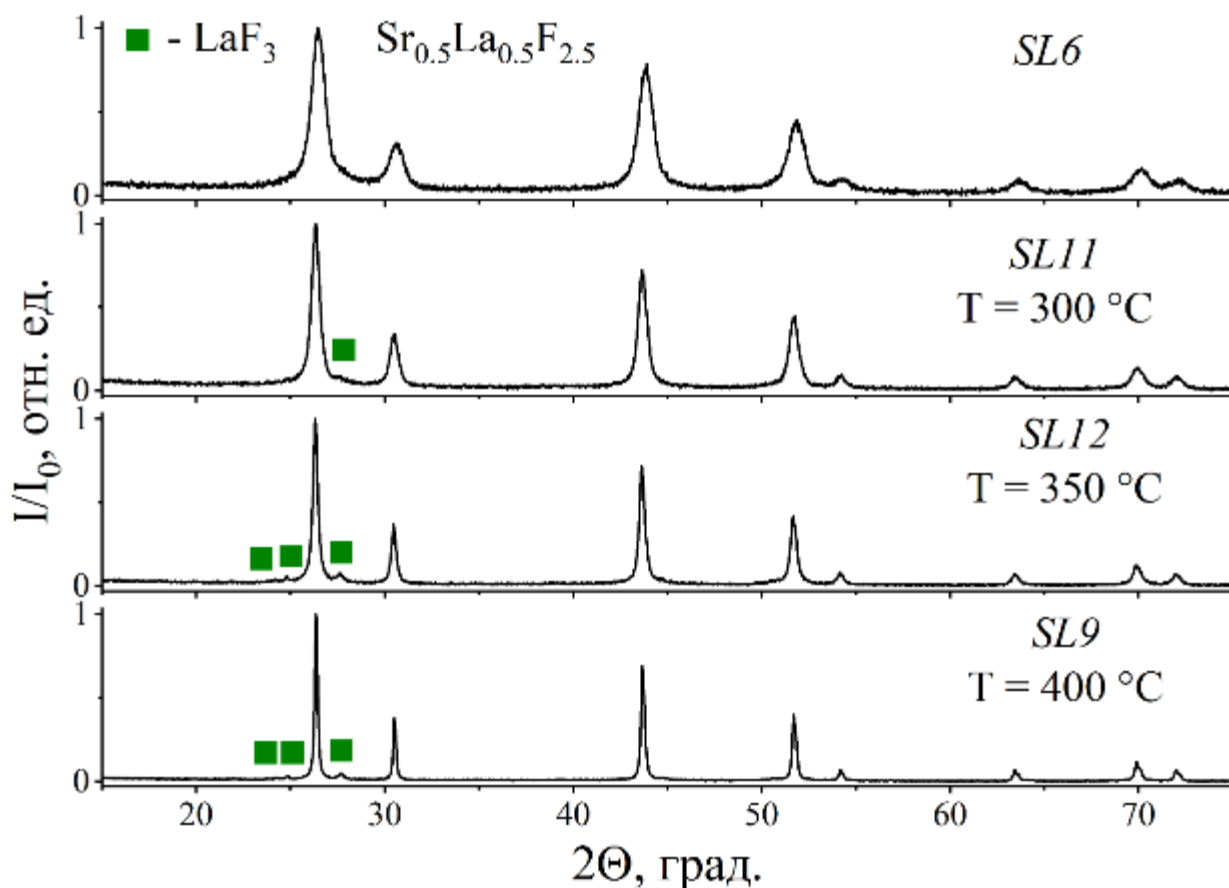


Рис. 36. Дифрактограммы образца $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6), полученного соосаждением и выдержанного при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве эвтектической смеси $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (SL11), при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве NaNO_3 (SL12) и при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве NaNO_3 (SL9).

Табл. 12. Расчеты параметров решетки и время изотермической выдержки образцов $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученных соосаждением и выдержанных в расплаве нитратов натрия и калия при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SL11) и расплаве нитрата натрия при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

№ образца	$T, ^{\circ}\text{C}$	$a(\text{SrF}_2), \text{\AA}$	Содержание La в составе твёрдого раствора, мол. %	Время выдержки, ч
SL11	300	5.8601(6)	43.8 ± 0.4	27
SL12	350	5.852(1)	38.3 ± 0.7	41

Для образца SL11, выдержанного в расплаве эвтектической смеси NaNO_3 – KNO_3 при $300\text{ }^\circ\text{C}$, содержание лантана в фазе твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ выше, чем при $350\text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на то, что процесс распада твердого раствора не завершен. В подтверждение этого предположения можно обратиться к дифрактограммам образца $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6), выдержанного в расплаве нитрата натрия при $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч (SL13) и 41 ч (SL12), представленным на рис. 37.

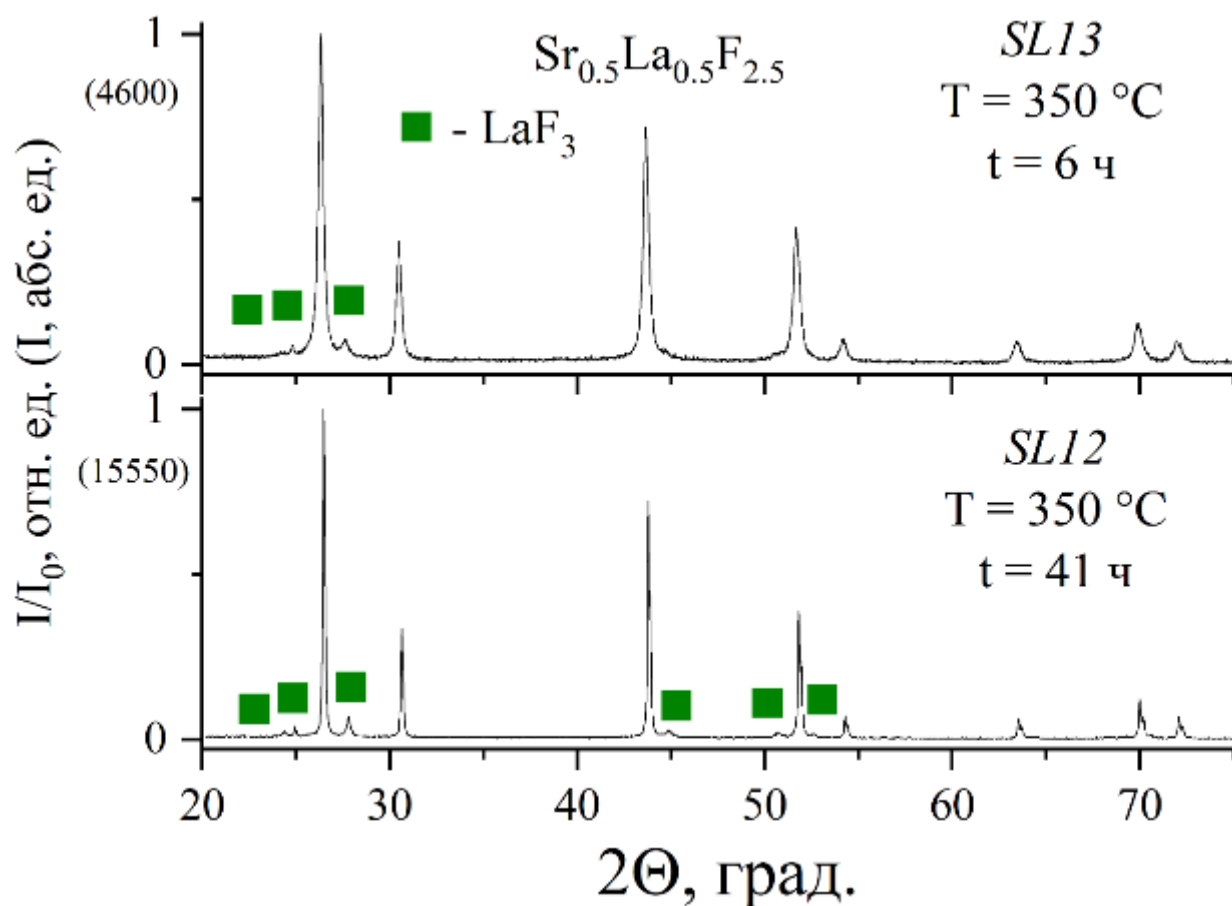


Рис. 37. Дифрактограммы образца $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6), полученного соосаждением и выдержанного в расплаве нитрата натрия при $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ при продолжительности изотермической выдержки 6 ч (SL13) и 41 ч (SL12).

Видно, что интенсивность рефлексов фазы твердого раствора со структурой флюорита и фазы LaF_3 в абсолютных единицах на дифрактограммах возрастает с увеличением продолжительности изотермической выдержки. Пики становятся

более узкими, а значит, растет средний размер частиц. Параметр решетки образца SL13 составляет 5.865(1) Å, содержание LaF_3 – 47.5 мол. %, то есть с увеличением времени выдержки содержание лантана в фазе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ падает и происходит постепенный распад твердого раствора.

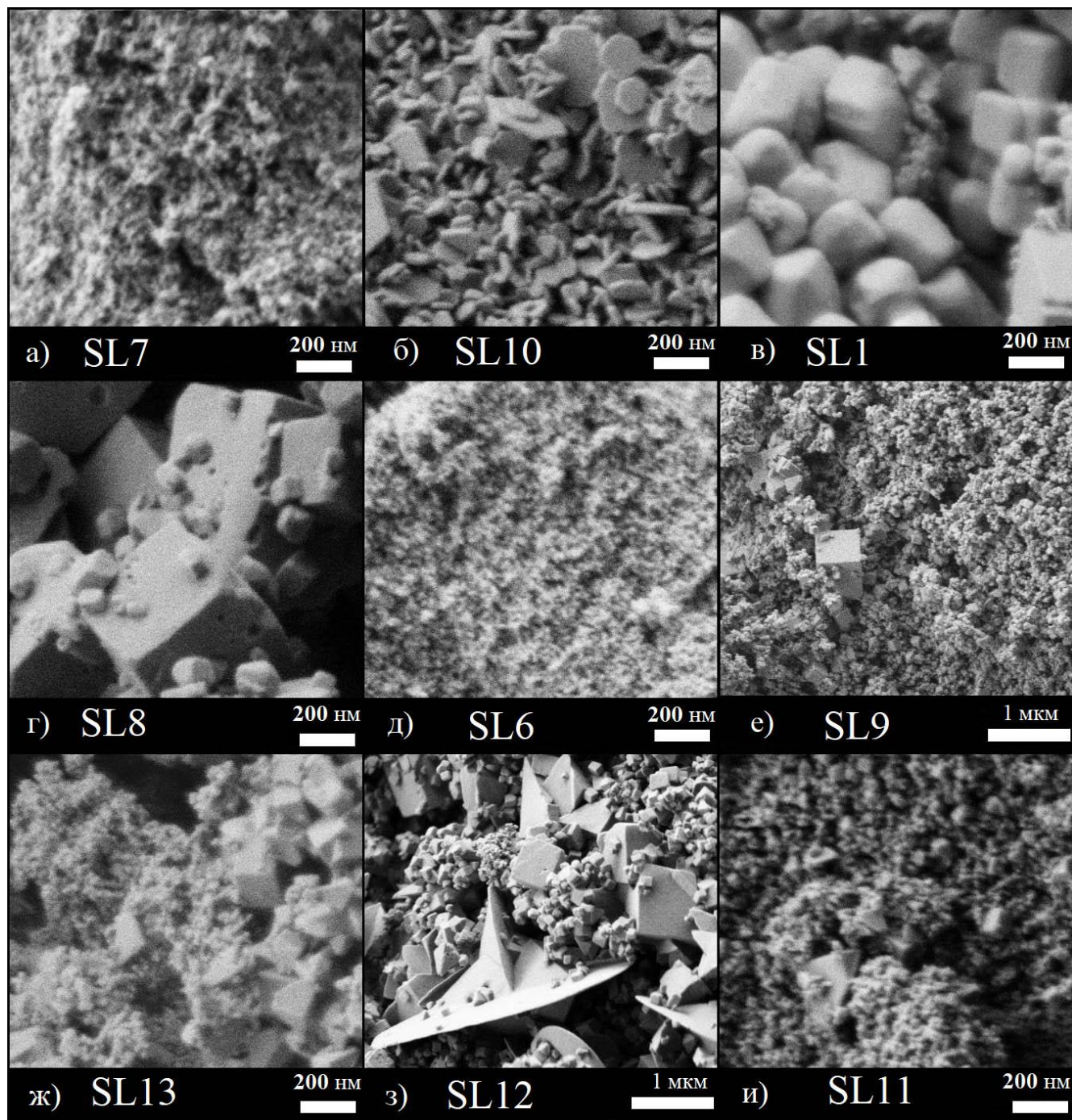


Рис. 38. Микрофотографии РЭМ: а – $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$, полученный соосаждением (SL7), б – $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$, полученный соосаждением и выдержанный при 400 °С и 6 ч в расплаве NaNO_3 (SL10), в – $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, полученный кристаллизацией из

раствора в расплаве NaNO_3 при 300°C (SL1), г – $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, полученный соосаждением и выдержанный в расплаве нитрата натрия при 400°C и 6 ч (SL8), д – $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученный соосаждением (SL6), е – $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученный соосаждением и выдержанный при 400°C и 6 ч в расплаве NaNO_3 (SL9), ж – $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученный соосаждением и выдержанный при 350°C и 6 ч в расплаве NaNO_3 (SL13), з – $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученный соосаждением и выдержанный при 350°C и 41 ч в расплаве NaNO_3 (SL12), и – $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, полученный соосаждением и выдержанный при 300°C и 27 ч в расплаве NaNO_3 – KNO_3 (S11).

На рисунке рис. 38а,б показана морфология образцов с номинальным составом $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$, полученных методом соосаждения, до и после выдержки в расплаве нитрата натрия при $T = 400^\circ\text{C}$ и $t = 6$ ч. Изначальный порошок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ состоял из наночастиц, а после 6-часовой обработки в расплаве нитрата натрия состоял из гексагональных призм с большим соотношением длины (от 50 до 300 нм) к высоте (около 30 нм).

Полученный методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при 300°C образец $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (SL1), рис. 38в, представляет собой смесь ограненных кубических частиц, предположительно фторида стронция, с размерами порядка 0.5 мкм и нанокристаллических частиц LaF_3 с размерами около 20 нм. При выдержке в расплаве нитрата натрия при 400°C и 6 ч твердого раствора $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, полученного соосаждением (SL8), рис. 38г, наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам: одна группа кубических частиц характеризуется микронными размерами, вторая группа представляет собой частицы с кубической огранкой, но меньшего размера – порядка 80–120 нм. При этом образец SL8 по данным РФА является однофазным.

Видно, что полученные соосаждением порошки $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$ (SL7) и $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ (SL6) характеризуются очень малыми размерами частиц, менее 20 нм, рис. 38а,д. После выдержки образца SL6 в расплаве нитрата натрия при 400°C , рис. 38е, частицы флюоритовой фазы приобретают огранку и укрупняются,

наблюдаются отдельные кубические частицы размером около 0.5 мкм, а также кубические частицы меньшего размера (80–200 нм). При более низкой температуре изотермической выдержки (350 °С), также зафиксировано появление кубической огранки частиц, рис. 38ж.

С увеличением времени выдержки в расплаве нитрата натрия частицы $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ начинают увеличиваться в размерах. Кубические частицы имеют размеры, достигающие 1 мкм, а вторая фаза формируется в виде гексагональных пластин толщиной около 30 нм и длиной порядка 2.5 мкм, рис. 38з. При дальнейшем уменьшении температуры до 300 °С, рис. 38и, требуется большее время выдержки для формирования и роста микрокристаллов, поэтому частицы остаются практически неизменными, рис. 38д, хотя и появляются отдельные "выросшие" микрокристаллы размером около 200 нм.

Таким образом, метод РЭМ позволил установить морфологию и размеры частиц полученных порошков. Порошки $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, полученные соосаждением, представляют собой нанокристаллические агломерированные частицы. При выдержке в нитратных расплавах частицы укрупняются и приобретают огранку: фаза твердого раствора на основе SrF_2 содержит частицы кубической или октаэдрической огранки, а фаза твердого раствора на основе LaF_3 кристаллизуются в виде гексагональных пластинок. Образование наночастиц при соосаждении можно объяснить низкой температурой протекания реакции, а также отсутствием возможности дальнейшего роста нанокристаллов в водных растворах по классическому механизму, когда рост кристалла идет за счет зарастания граней путем присоединения новых атомов на ее поверхность. Наночастицы начинают агломерироваться, поскольку данный процесс понижает поверхностную энергию системы, а значит, переводит систему в энергетически более выгодное состояние. В расплаве солей ситуация несколько другая, температура синтеза выше – 300–450 °С, поэтому частицы вырастают до субмикронных размеров.

Для решения проблемы образования гексагональной фазы NaLaF_4 при температуре синтеза выше 350 °С, было предложено заменить растворитель на LiNO_3 и фторирующий агент – на LiF . В системе LiF-LaF_3 не образуются

соединения типа $ALnF_4$, где A – ЩЭ, а Ln – РЗЭ [24]. Следует упомянуть, что из-за низкой растворимости фторида лития в воде – 0.134 г на 100 г H_2O при 25 °С [200] – его следует брать в строго стехиометрических соотношениях по отношению к продукту реакции. В целях установления устойчивости растворителя в диапазоне температур проведения синтеза, а также установления температуры удаления кристаллогидратной воды, был проведен ТГА. Расчеты показали, что исходный нитрат лития представляет собой $LiNO_3 \times 3.6H_2O$. Температура удаления кристаллогидратной воды лежит в диапазоне 210–230 °С, а сам нитрат лития устойчив как минимум до температуры 450 °С. Для синтеза образца $Sr_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}$ кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата лития при 400 °С и 1 ч (SL18) использовали обезвоженный нитрат лития, который сушили в печи при температуре ниже температуры плавления нитрата лития (254 °С), а именно при 220 °С в течение 1 ч.

Дифрактограмма образца $Sr_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}$ (SL18) приведена на рис. 39, а рассчитанные параметры решетки образующихся фаз приведены в табл. 13.

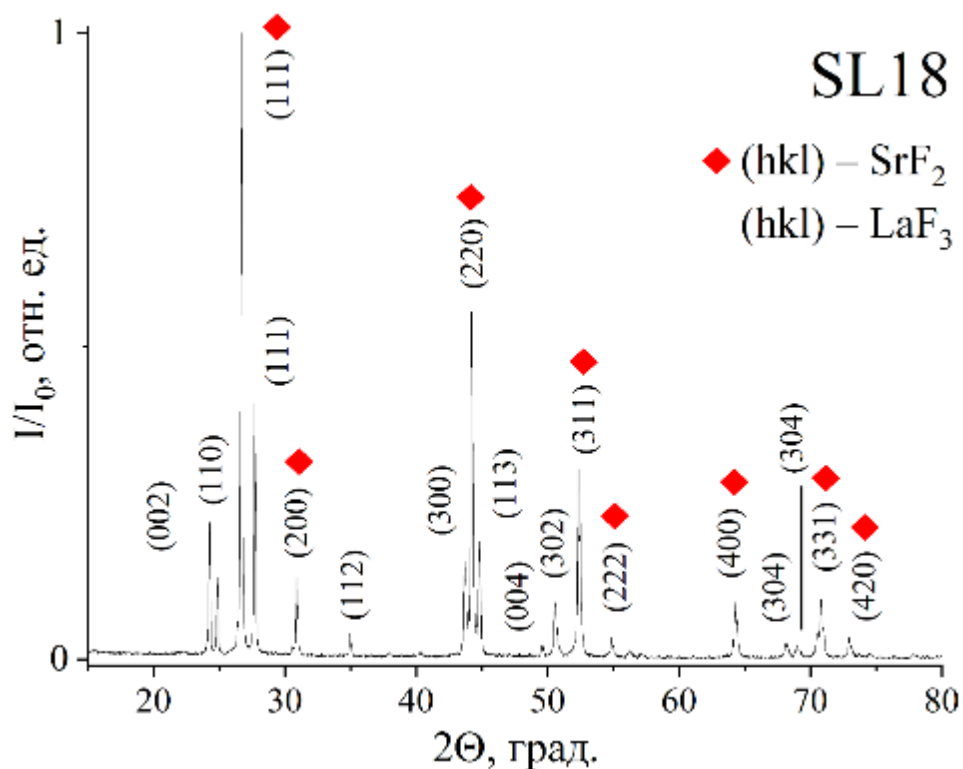


Рис. 39. Дифрактограмма образца $Sr_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата лития при 400 °С и 1 ч (SL18).

Табл. 13. Условия синтеза и результаты РФА образца $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата лития при 400 °С и 1 ч (SL18).

Соотношение нитратов (Sr:La), мол. % LaF_3	$n(\text{M}(\text{NO}_3)_x)$: $n(\text{LiF}): n(\text{LiNO}_3)$	T, °C	τ , ч	$a(\text{SrF}_2)$, Å	$a(\text{LaF}_3)$, Å $c(\text{LaF}_3)$, Å
90:10	1:1:5	400	1	5.793(1)	7.162(4)
					7.354(4)

Из отнесения пиков на дифрактограмме видно, что в образце присутствуют две фазы: кубическая (SrF_2) и гексагональная (LaF_3), причем исходя из параметров решетки можно сказать, что кубическая фаза представляет собой практически чистый SrF_2 . Твердый раствор со структурой флюорита не образуется, но параметр решетки кубической фазы немного отличается от указанного в карточке JCPDS #06-0262 $a = 5.800$ Å. Взаимодействие предположительно протекает по следующим реакциям:



Таким образом, было установлено, что в исследованных условиях синтеза кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия в системе $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ однофазный твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ не может быть получен. При температуре синтеза 300 °С при кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия преобладает фаза SrF_2 с примесью фазы LaF_3 , а при повышении температуры образуется фаза NaLaF_4 . Предпринятая попытка замены реакционной среды с нитрата натрия на нитрат лития не привела к образованию однофазных образцов, но дала понимание того, что при кристаллизации из раствора в расплаве нитратов щелочных элементов в первую очередь формируются фазы индивидуальных фторидов.

Для решения задачи получения однофазных образцов твердых растворов на основе SrF_2 и LaF_3 был задействован дополнительный метод синтеза –осаждение из водных растворов. Были получены образцы номинального состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$,

$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$. Установлено, что при выдержке в расплаве нитратов щелочных элементов эти твердые растворы претерпевают распад.

3.2.3. Фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ при 750 °С

Фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ при температуре 750 °С было изучено путем высокотемпературного отжига порошков. Для увеличения скорости установления равновесия в качестве исходного реактива был использован BaF_2 , полученный термолизом $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$ [201]. Отжиг проводили в две стадии при 700 °С в течение 336 ч с промежуточным помолом образцов и переупаковкой в новые никелевые капилляры. После этого температура была увеличена до 750 °С, а продолжительность выдержки составила 672 ч. Дифрактограммы и результаты расчетов параметров элементарной ячейки приведены в табл. 14 и на рис. 40.

Табл. 14. Параметры элементарной ячейки фаз образцов в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, полученных последовательным отжигом твердофазных образцов при 750 °С и 672 ч и рассчитанное содержание LaF_3 в фазе F .

Номинальный состав	Фазовый состав	a , Å	c , Å	Рассчитанное содержание LaF_3 в фазе F , мол. %
$\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{F}_{2.05}$	Фаза F	6.186(1)	-	4.8
$\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{F}_{2.10}$	Фаза F	6.161(1)	-	12.8
$\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{F}_{2.15}$	Фаза F	6.151(1)	-	16.1
$\text{Ba}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{F}_{2.20}$	Фаза F	6.136(1)	-	21.1
$\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	Фаза F	6.119(1)	-	26.6
$\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$	Фаза F	6.106(1)	-	31.1
$\text{Ba}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{F}_{2.35}$	Фаза F	6.091(1)	-	35.9
$\text{Ba}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{F}_{2.40}$	Фаза F	6.078(1)	-	40.3
$\text{Ba}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{F}_{2.45}$	Фаза F	6.062(1)	-	45.5
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{F}_{2.50}$	Фаза F	6.052(1)	-	48.8
	Фаза T	7.203(1)	7.364(1)	
$\text{Ba}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{F}_{2.55}$	Фаза F	6.045(1)	-	51.1
	Фаза T	7.203(1)	7.365(1)	

Номинальный состав	Фазовый состав	a , Å	c , Å	Рассчитанное содержание LaF_3 в фазе F , мол. %
$\text{Ba}_{0.40}\text{La}_{0.60}\text{F}_{2.60}$	Фаза F	6.043(1)	-	51.7
	Фаза T	7.203(1)	7.364(1)	
$\text{Ba}_{0.15}\text{La}_{0.85}\text{F}_{2.85}$	Фаза F	6.041(1)	-	52.5
	Фаза T	7.204(1)	7.366(1)	
$\text{Ba}_{0.10}\text{La}_{0.90}\text{F}_{2.90}$	Фаза F	6.042(1)	-	52.2
	Фаза T	7.204(1)	7.366(1)	
$\text{Ba}_{0.15}\text{La}_{0.95}\text{F}_{2.95}$	Фаза F	6.034(1)	-	53.9
	Фаза T	7.203(1)	7.366(1)	

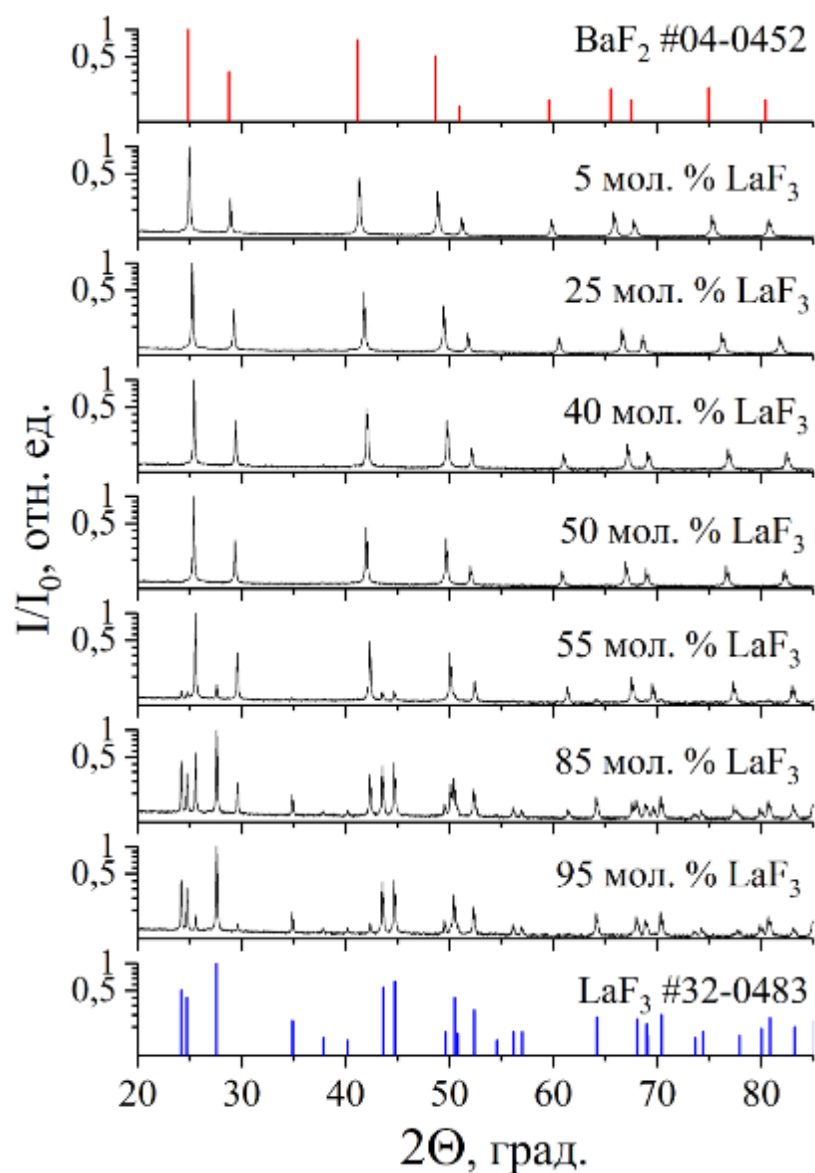


Рис. 40. Дифрактограммы образцов в системе BaF_2 - LaF_3 , полученных последовательным отжигом твердофазных образцов при 750 °С и 672 ч.

Исходя из данных РФА, в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ можно выделить две области концентраций. В первой, от 5 до 50 мол. % LaF_3 существует твердый раствор со структурой флюорита – фаза F . В области от 55 до 95 мол. % LaF_3 в результате взаимодействия компонентов образуются две фазы: фаза F и фаза T – твердый раствор на основе LaF_3 со структурой тисонита. Однофазные образцы, содержащие только фазу T , не были получены, поэтому можно заключить, что область гомогенности фазы T при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ составляет менее 5 мол. % LaF_3 .

Рассчитанные параметры элементарной ячейки фазы F хорошо согласуются с литературными данными [37]. Зависимость параметра элементарной ячейки фазы F от содержания LaF_3 в мол. % приведена на рис. 41. Ошибка расчета параметра ячейки меньше размера маркера, поэтому не может быть отображена на графике.

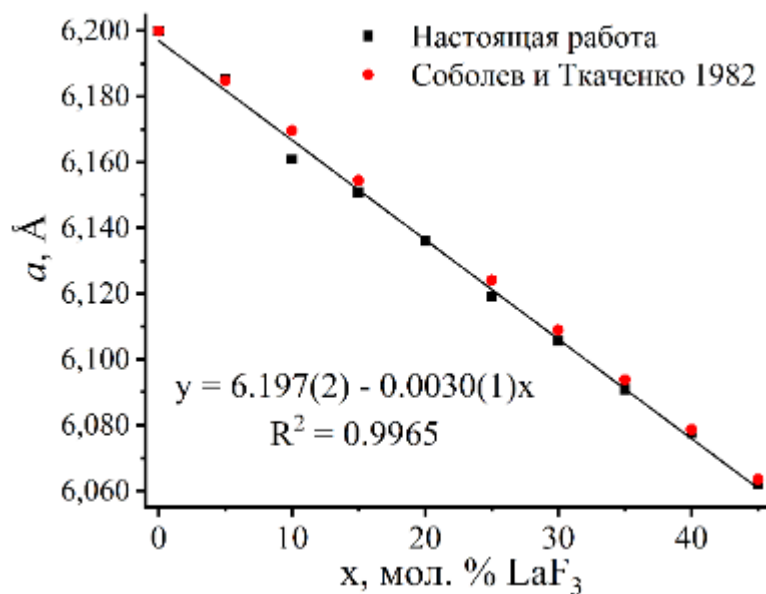


Рис. 41. Зависимость параметра элементарной ячейки фазы F от содержания LaF_3 . Точками обозначены данные из работы [37], квадратами – данные настоящей работы.

Образование фазы $\text{Ba}_4\text{La}_3\text{F}_{17}$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ не подтверждено во всем диапазоне исследованных концентраций. Граница устойчивости флюоритового твердого

раствора лежит в диапазоне 50-55 мол. % LaF_3 , что хорошо согласуется с литературными данными.

3.2.4. Фазообразование в системах $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ при температуре 750 °С и условия существования фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$

В работе была проведена серия экспериментов по изучению фазообразования в двойных системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd , методом высокотемпературного отжига при температуре 750 °С. Для увеличения скорости установления равновесия в качестве исходного реактива был использован BaF_2 , полученный разложением $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$, аналогично системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$. Отжиг также осуществляли в две стадии при 700 °С в течение 336 ч с дальнейшим увеличением температуры до 750 °С и длительностью выдержки 672 ч. Результаты РФА образцов в системе $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ приведены на рис. 42 и в табл. 15.

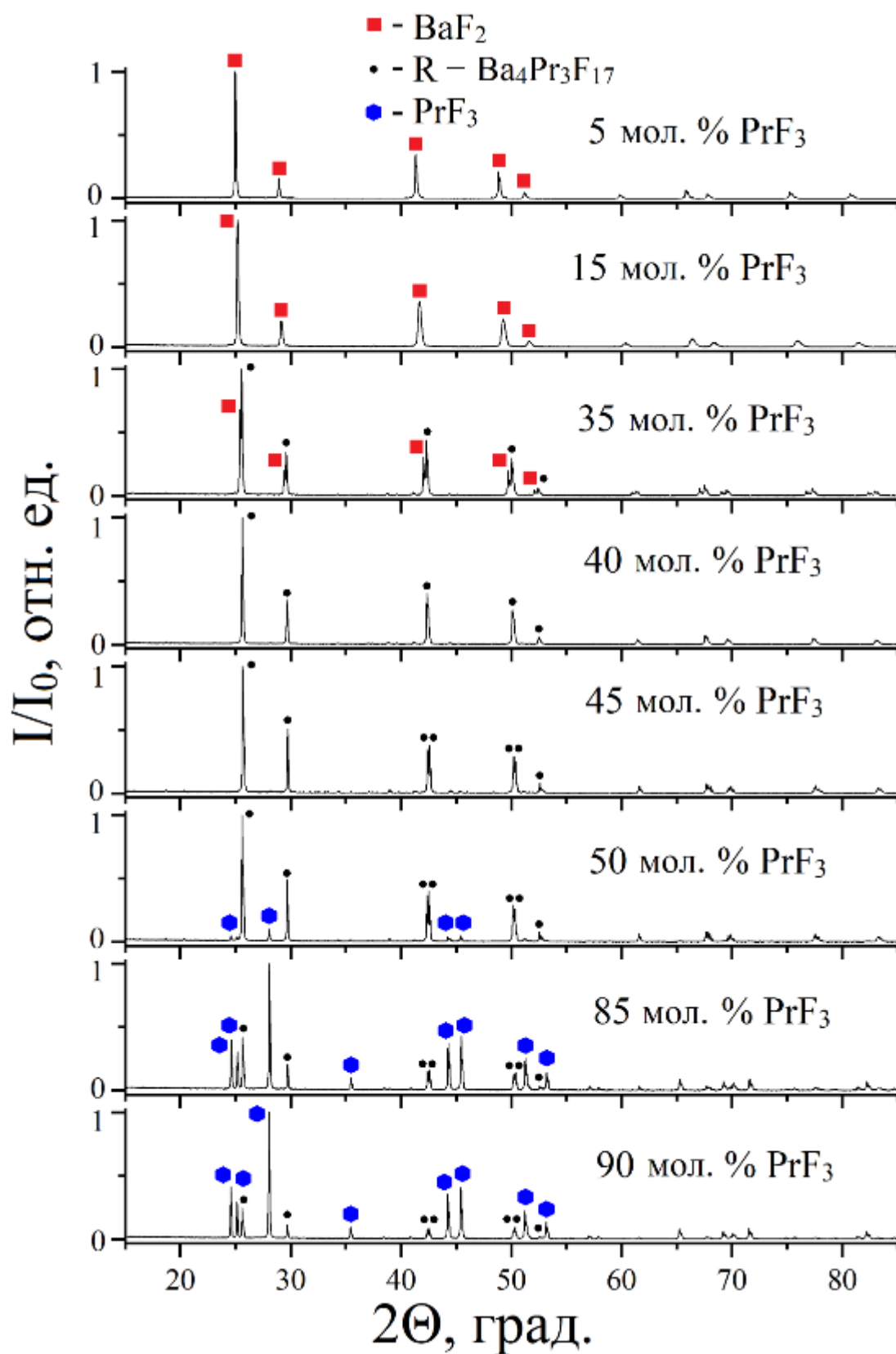


Рис. 42. Дифрактограммы образцов в системе $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$, полученных последовательным отжигом твердофазных образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$, где $x = 0.05\text{--}0.90$ при 750°C .

Табл. 15. Фазовый состав и параметры ячейки твердофазных образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.05\text{--}0.95$), полученных методом последовательного отжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 672 ч.

Номинальный состав	Фазовый состав	a , Å	c , Å
$\text{Ba}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{F}_{2.05}$	фаза F	6.183(1)	-
$\text{Ba}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{F}_{2.10}$	фаза F	6.161(1)	-
$\text{Ba}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{F}_{2.15}$	фаза F	6.138(1)	-
$\text{Ba}_{0.80}\text{Pr}_{0.20}\text{F}_{2.20}$	фаза F	6.119(1)	-
$\text{Ba}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	фаза F	6.096(1)	-
$\text{Ba}_{0.70}\text{Pr}_{0.30}\text{F}_{2.30}$	фаза F	6.085(1)	-
$\text{Ba}_{0.65}\text{Pr}_{0.35}\text{F}_{2.35}$	фаза F	6.080(1)	-
	фаза R	11.314(1)	20.773(1)
$\text{Ba}_{0.60}\text{Pr}_{0.40}\text{F}_{2.40}$	фаза R	11.315(1)	20.896(1)
$\text{Ba}_{0.55}\text{Pr}_{0.45}\text{F}_{2.45}$	фаза R	11.296(1)	20.799(1)
$\text{Ba}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}\text{F}_{2.50}$	фаза R	11.294(1)	20.793(1)
	фаза T	7.092(1)	7.249(1)
$\text{Ba}_{0.45}\text{Pr}_{0.55}\text{F}_{2.55}$	фаза R	11.293(1)	20.793(1)
	фаза T	7.092(1)	7.249(1)
$\text{Ba}_{0.40}\text{Pr}_{0.60}\text{F}_{2.60}$	фаза R	11.292(1)	20.792(1)
	фаза T	7.092(1)	7.250(1)
$\text{Ba}_{0.15}\text{Pr}_{0.85}\text{F}_{2.85}$	фаза R	11.292(1)	20.794(1)
	фаза T	7.093(1)	7.251(1)
$\text{Ba}_{0.10}\text{Pr}_{0.90}\text{F}_{2.90}$	фаза R	11.291(1)	20.795(1)
	фаза T	7.093(1)	7.251(1)
$\text{Ba}_{0.05}\text{Pr}_{0.95}\text{F}_{2.95}$	фаза R	11.290(1)	20.674(1)
	фаза T	7.093(1)	7.251(1)

На изотермическом сечении системы $\text{BaF}_2\text{--PrF}_3$ можно выделить следующие области: при содержании PrF_3 до 30 мол. % в системе существует твердый раствор

$Ba_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ со структурой флюорита (фаза F). При содержании PrF_3 35 мол. % получен двухфазный образец, состоящий из фазы F и фазы со структурой $Ba_4Ln_3F_{17}$ [41] (фаза R). Фаза R обладает заметной областью гомогенности – однофазными являются образцы с содержанием PrF_3 40 и 45 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания PrF_3 , вплоть до 95 мол. % в системе существуют две фазы: фаза R и твердый раствор на основе PrF_3 со структурой тисонита (фаза T). Однофазный образец фазы T получен не был, что указывает на малую область гомогенности тисонитового твердого раствора (менее 5 мол. % PrF_3) при 750 °С.

В ходе термического анализа образца $Ba_{0.55}Pr_{0.45}F_{2.45}$ была определена температура разупорядочения фазы R , которая составляет 883 ± 5 °С, рис. 43, эндотермический эффект на первой кривой нагрева. Этот фазовый переход необратим, дифрактограмма образца, после охлаждения до комнатной температуры, соответствует флюоритовому твердому раствору с параметром элементарной ячейки $a = 6.029(1)$ Å, что хорошо согласуется с зависимостью параметра элементарной ячейки от концентрации PrF_3 в системе BaF_2 - PrF_3 [37].

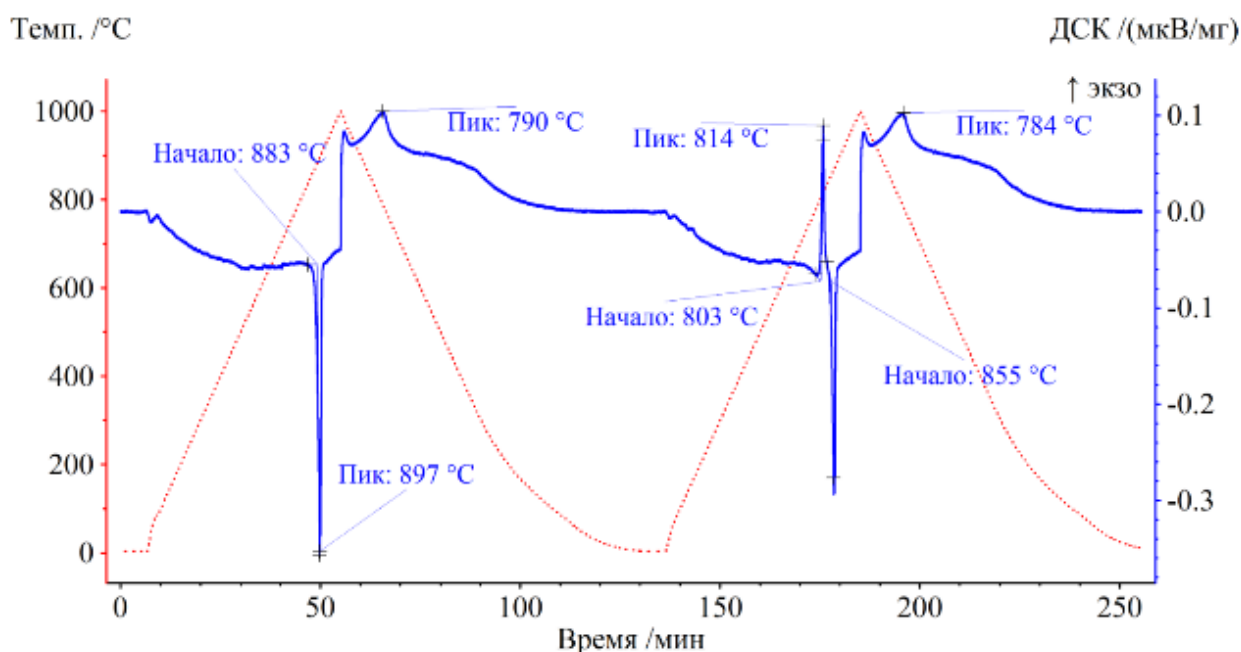


Рис. 43. Данные ДСК образца $Ba_{0.55}Pr_{0.45}F_{2.45}$, полученного последовательным отжигом твердофазного образца при 750 °С и 672 ч (два цикла нагрева до 1000 °С и охлаждения до комнатной температуры с скоростью 20 °С $\times$ мин $^{-1}$ в атмосфере аргона).

Широкий экзотермический эффект с максимумом при 790 °C на кривой охлаждения после первого нагрева, вероятно, соответствует размытому фазовому переходу – разупорядочению анионной подрешетки – характерному для соединений со структурой флюорита [202]. При втором нагреве появляется экзотермический эффект (температура начала эффекта 803 °C), который соответствует упорядочению структуры и формированию фазы R. Последующий эндотермический эффект относится к разупорядочению структуры и аналогичен эндотермическому эффекту на первом нагреве. Кривая второго охлаждения полностью соответствует кривой первого охлаждения.

Также кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO_3 при 500 °C был получен образец номинального состава $\text{Ba}_{0.67}\text{Pr}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, который по данным РФА оказался двухфазным. Основной фазой является твердый раствор со структурой флюорита, $a = 6.043(1) \text{ \AA}$, что соответствует содержанию PrF_3 42 мол. %. Вторая фаза – практически чистый BaF_2 . Образование фазы R при кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 не обнаружено.

Результаты РФА образцов в системе $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ приведены на рис. 44 и в табл. 16.

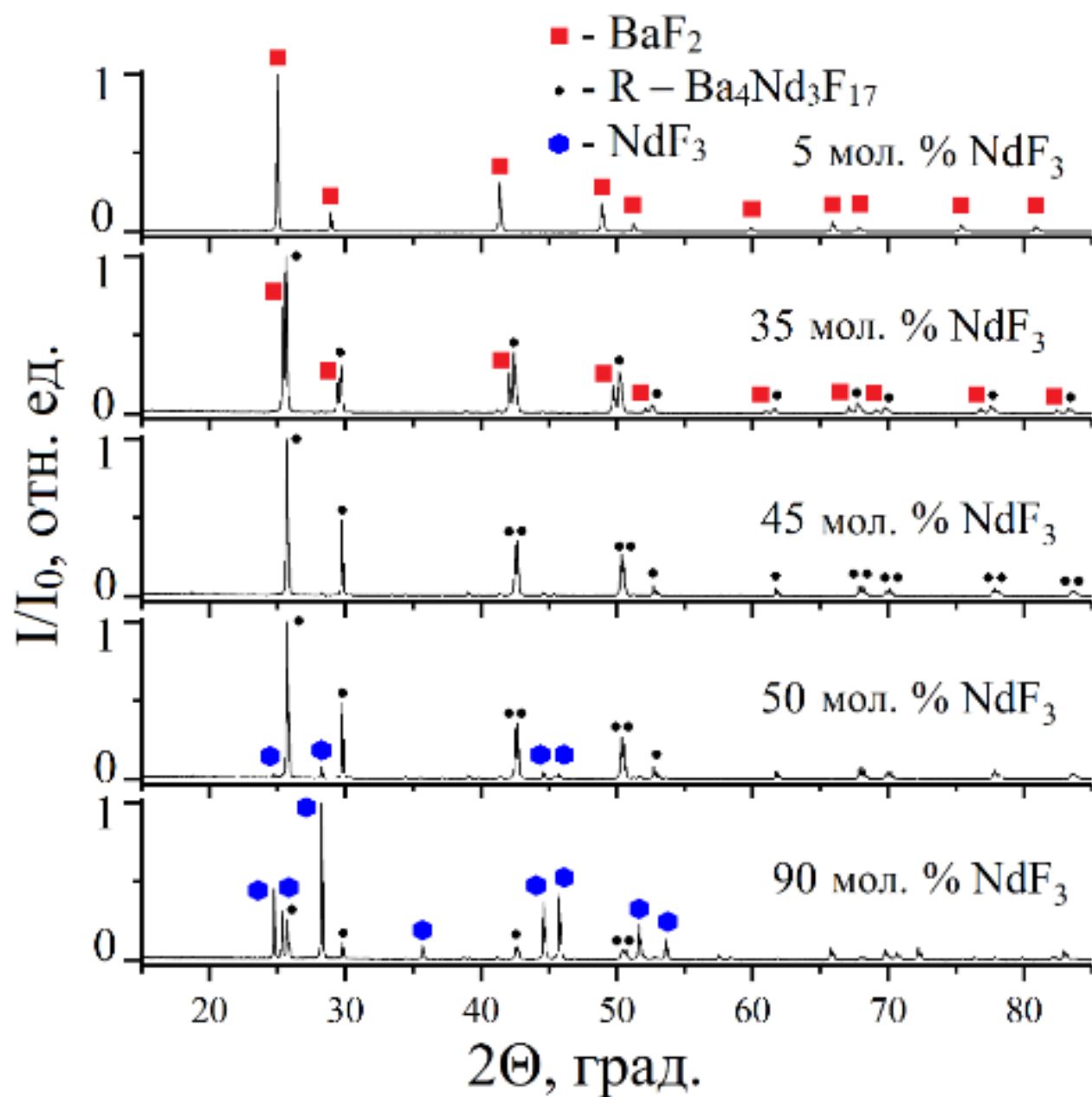


Рис. 44. Дифрактограммы образцов в системе $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$, полученных последовательным отжигом твердофазного образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0.05\text{--}0.90$ при 750°C и 672 ч.

Табл. 16. Фазовый состав и параметры ячейки твердофазных образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.05\text{--}0.95$), полученных методом последовательного отжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 672 ч.

Номинальный состав	Фазовый состав	a , Å	c , Å
$\text{Ba}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$	фаза, F	6.179(1)	
$\text{Ba}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{F}_{2.15}$	фаза, F	6.132(1)	
$\text{Ba}_{0.80}\text{Nd}_{0.20}\text{F}_{2.20}$	фаза, F	6.112(1)	
$\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	фаза, F	6.092(1)	
	фаза, R	11.280(1)	20.782(3)
$\text{Ba}_{0.70}\text{Nd}_{0.30}\text{F}_{2.30}$	фаза, F	6.090(1)	
	фаза, R	11.280(1)	20.800(2)
$\text{Ba}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{F}_{2.35}$	фаза, F	6.079(1)	
	фаза, R	11.279(1)	20.823(1)
$\text{Ba}_{0.60}\text{Nd}_{0.40}\text{F}_{2.40}$	фаза, R	11.274(1)	20.793(1)
$\text{Ba}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{F}_{2.45}$	фаза, R	11.263(1)	20.728(1)
$\text{Ba}_{0.50}\text{Nd}_{0.50}\text{F}_{2.50}$	фаза, R	11.261(1)	20.723(1)
	фаза, T	7.041(1)	7.205(1)
$\text{Ba}_{0.45}\text{Nd}_{0.55}\text{F}_{2.55}$	фаза, R	11.261(1)	20.722(1)
	фаза, T	7.042(1)	7.206(1)
$\text{Ba}_{0.40}\text{Nd}_{0.60}\text{F}_{2.60}$	фаза, R	11.260(1)	20.721(1)
	фаза, T	7.041(1)	7.206(1)
$\text{Ba}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{F}_{2.85}$	фаза, R	11.26(1)	20.720(1)
	фаза, T	7.042(1)	7.207(1)
$\text{Ba}_{0.10}\text{Nd}_{0.90}\text{F}_{2.90}$	фаза, R	11.257(1)	20.714(1)
	фаза, T	7.041(1)	7.206(1)
$\text{Ba}_{0.05}\text{Nd}_{0.95}\text{F}_{2.95}$	фаза, R	11.254(1)	20.721(5)
	Фаза, T	7.041(1)	7.206(1)

На изотермическом сечении системы $\text{BaF}_2\text{--NdF}_3$ можно выделить 5 областей. При содержании NdF_3 до 20 мол. % в системе существует твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита (фаза F). При содержании NdF_3 от 25 до

35 мол. % получены двухфазные образцы, состоящие из фаз F и R . Фаза R в этой системе, обладает достаточно широкой областью гомогенности – однофазными являются образцы с содержанием NdF_3 40 и 45 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания NdF_3 вплоть до 95 мол. % в системе существуют две фазы: фаза R и твердый раствор на основе NdF_3 со структурой тисонита (фаза T). Однофазный образец фазы T получен не был, что указывает на малую область гомогенности тисонитового твердого раствора (менее 5 мол. % NdF_3) при 750 °С.

Сравнение зависимости параметров решетки фазы F от состава с литературными данными, рис. 45, выявило некоторые расхождения, которые могут быть связаны с разной скоростью охлаждения образцов, а также с различием в других параметрах экспериментов. Такое расхождение обусловлено сложной дефектной структурой гетеровалентного твердого раствора, который характеризуется кластерной структурой, зависящей от термической истории образца [203].

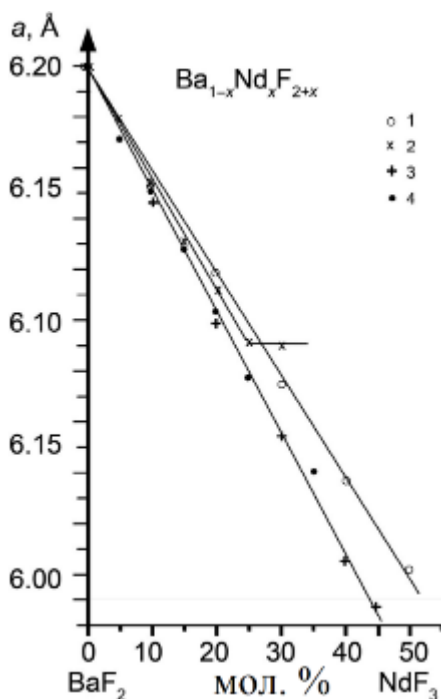


Рис. 45. Зависимость параметров решетки от состава фазы F . 1 – [1,37], 2 – данные из табл. 16, 3 – [204], 4 – [205].

Термический анализ образца $\text{Ba}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ показал, что разупорядочение фазы R происходит при 920 ± 5 °С. В отличие от фазы R в системе $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$, фазовый переход фаза $R \leftrightarrow$ фаза F обратим. На кривых охлаждения температура термического эффекта несколько ниже – 865 °С, что может быть связано с высокой скоростью охлаждения 20 °С $\times$ мин $^{-1}$.

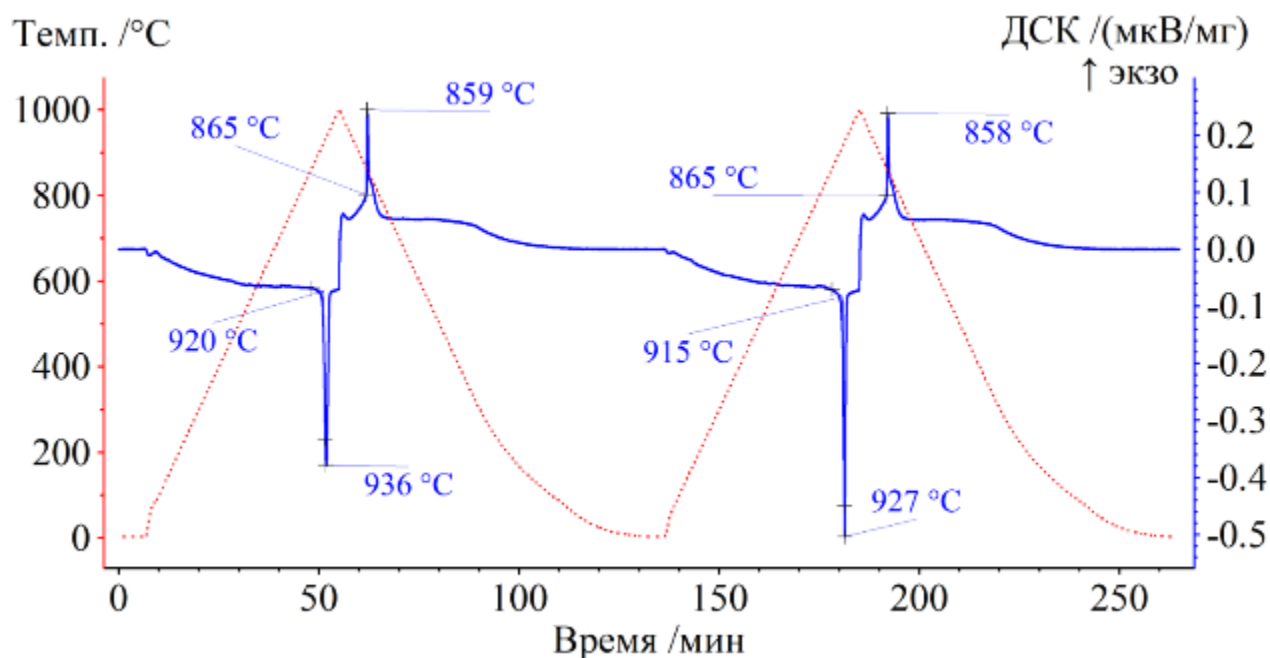


Рис. 46. Данные ДСК для образца $\text{Ba}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{F}_{2.45}$, полученного последовательным отжигом твердофазного образца при 750 °С и 672 ч (два цикла нагрева до 1000 °С и охлаждения до комнатной температуры с скоростью 20 °С $\times$ мин $^{-1}$ в атмосфере аргона).

Аналогично системе $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$, кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO_3 при 500 °С был получен образец номинального состава $\text{Ba}_{0.67}\text{Nd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, который, по данным РФА, оказался двухфазным. Основной фазой является твердый раствор со структурой флюорита, $a = 6.025(1)$ Å, что соответствует содержанию NdF_3 43 мол. %. Вторая фаза – практически чистый BaF_2 . Образование фазы R при кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 не зафиксировано.

Фазовые диаграммы систем $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ в сопоставлении с литературными данными представлены на рис. 47.

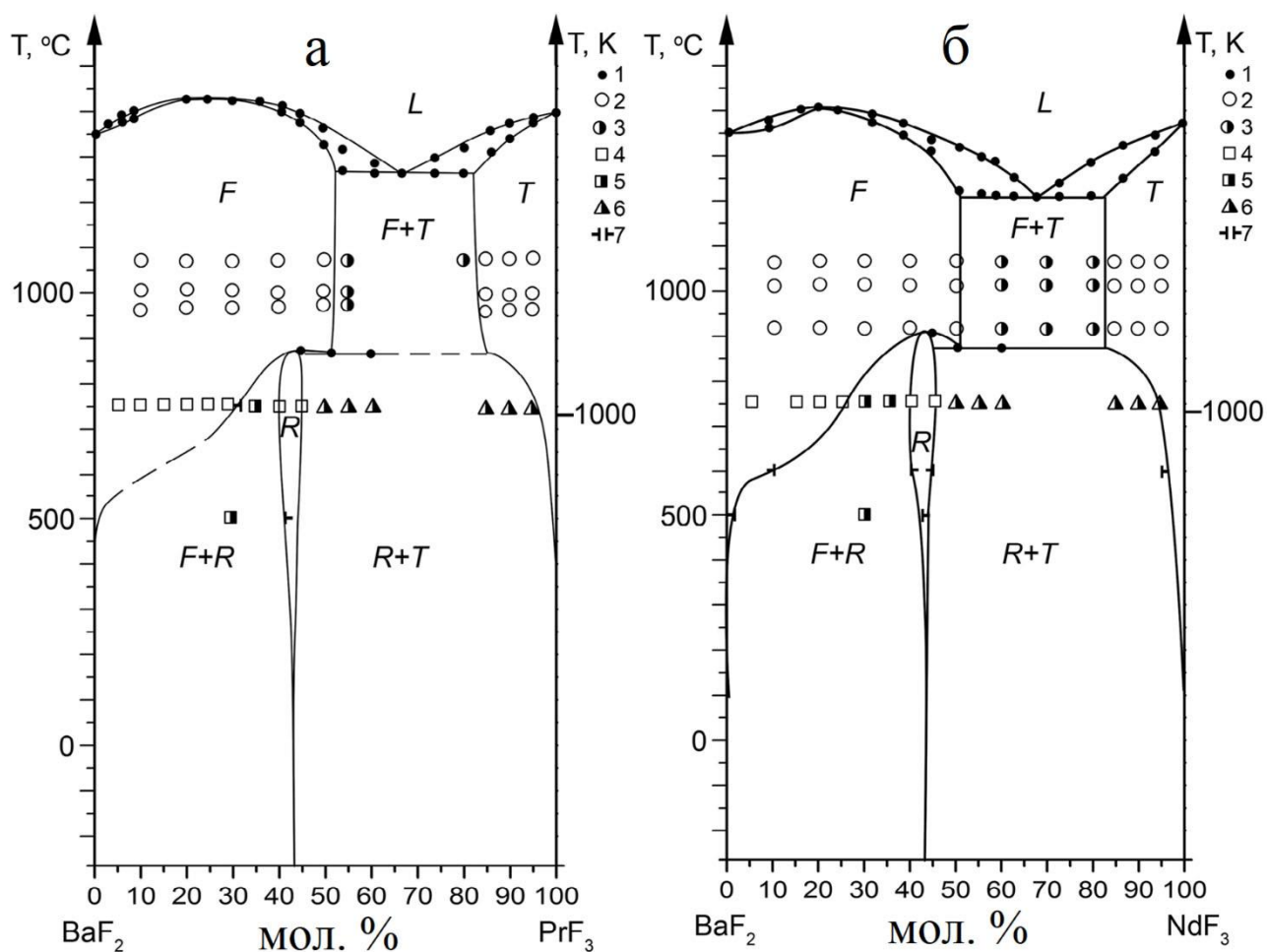


Рис. 47. Фазовые диаграммы: а) $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$: 1 – данные ДТА (температуры плавления – [1,37], температуры упорядочения – наши данные), 2 – однофазные образцы, 3 – двухфазные образцы (данные – [1,37]) 4 – однофазные образцы, фаза F , 5 – двухфазные образцы (фазы F и R), 6 – двухфазные образцы (фазы R и T), 7 – граница твердого раствора; б) $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$: 1 – данные ДТА (температуры плавления – [1,37], температуры упорядочения наши данные), 2 – однофазные образцы, 3 – двухфазные образцы (данные – [1,37]), 4 – однофазные образцы, фаза F , 5 – двухфазные образцы (фазы F и R), 6 – двухфазные образцы (фазы R и T), 7 – границы твердых растворов [39].

Таким образом, подтверждено существование фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd , со структурой тригонально-искаженного флюорита (фаза R), области гомогенности которых лежат в интервале от 40 до 45 мол. % LnF_3 . Однофазные образцы твердого

раствора на основе BaF_2 со структурой флюорита образуются в диапазоне до 30 мол. % PrF_3 и до 25 мол. % NdF_3 . Образцы твердого раствора на основе LnF_3 не были получены, область гомогенности твердого раствора со структурой тисонита в данных системах при температуре 750 °C составляет менее 5 мол. % BaF_2 .

3.2.5. Условия получения флюоритоподобных фаз на основе BaF_2 методом кристаллизации фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия

Нами была предпринята попытка получения твердых растворов со структурой флюорита $\text{Ba}_{0.67}\text{Ln}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, где $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$, путем кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия. Для синтеза образцов при температуре 500 °C и продолжительности изотермической выдержки 1 ч использовали стехиометрическое количество NaF и десятикратный мольный избыток NaNO_3 относительно продукта реакции.

По данным РФА в образце F3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$) до промывок содержится фаза BaF_2 и фаза $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$, остальные рефлексы относятся к NaNO_3 , рис. 48. Следов разложения NaNO_3 с образованием NaNO_2 не обнаружено.

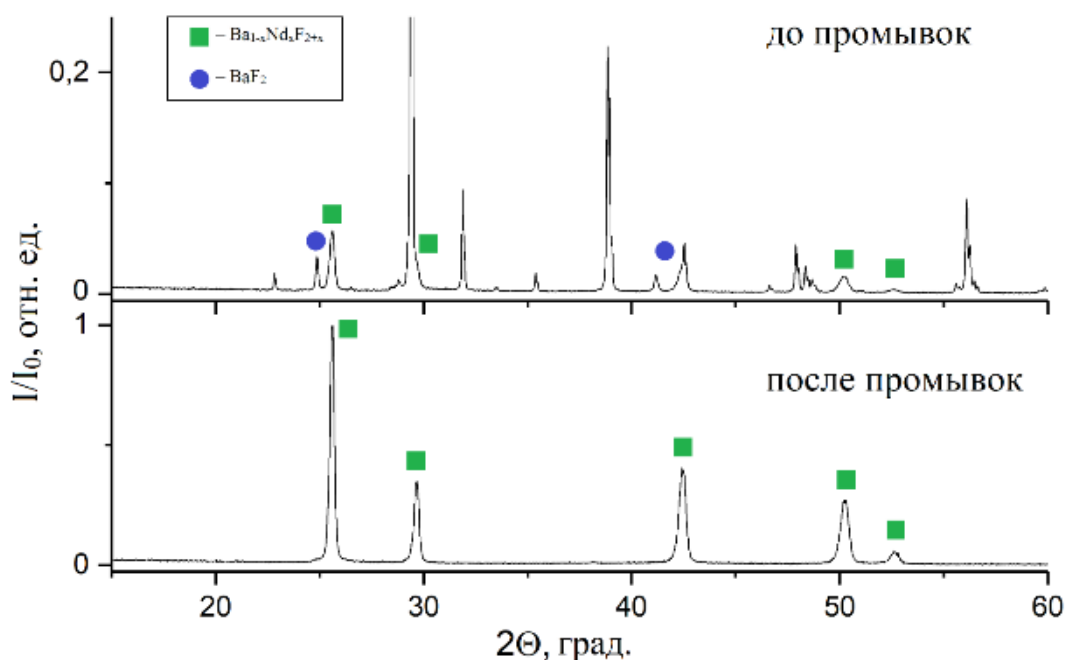


Рис. 48. Дифрактограммы образца с номинальным составом $\text{Ba}_{0.67}\text{Nd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 500 °C и 1 ч (F3) до и после промывки.

При этом содержание содержание NdF_3 в твердом растворе, по данным РСМА, больше, чем номинальное содержание, и составляет 36 мол. %. Это указывает на удаление BaF_2 из системы в ходе промывок, табл. 17. Для образцов с другими РЗЭ наблюдается аналогичный эффект.

Табл. 17. Пространственная группа, рассчитанные параметры элементарной ячейки фаз и составы по данным РСМА образцов $\text{Ba}_{0.67}\text{Ln}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F1-F8), полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия.

№ образца	РЗЭ	Пр. гр.	a , Å	c , Å	Состав по данным РСМА
F1	La	$Fm\bar{3}m$	6.082(1)	-	-
F2	Pr	$Fm\bar{3}m$	6.043(1)	-	$\text{Ba}_{0.63}\text{Pr}_{0.37}\text{F}_{2.37}$
F3	Nd	$Fm\bar{3}m$	6.025(1)	-	$\text{Ba}_{0.64}\text{Nd}_{0.36}\text{F}_{2.36}$
F4	Gd	$I4$	4.164(1)	5.946(1)	$\text{Ba}_{0.52}\text{Gd}_{0.44}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.40}$
F5	Tb	$I4$	4.146(1)	17.792(2)	$\text{Ba}_{0.49}\text{Tb}_{0.45}\text{Na}_{0.06}\text{F}_{2.39}$
F6	Ho	$I4$	4.113(1)	17.701(1)	$\text{Ba}_{0.48}\text{Ho}_{0.48}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.44}$
F7	Tm	$R3$	11.035(1)	20.334(1)	$\text{Ba}_{0.56}\text{Tm}_{0.42}\text{Na}_{0.02}\text{F}_{2.40}$
F8	Yb	$R3$	11.002(1)	20.296(1)	$\text{Ba}_{0.45}\text{Yb}_{0.52}\text{Na}_{0.03}\text{F}_{2.49}$
F9	Lu	$R3$	11.014(1)	20.197(2)	$\text{Ba}_{0.46}\text{Lu}_{0.50}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.46}$

Непосредственно после синтеза в исследованных системах существуют: фаза BaF_2 , флюоритоподобная фаза на основе BaF_2 , и избыток NaNO_3 . В процессе промывки бидистиллированной водой BaF_2 и NaNO_3 растворяются и удаляются декантацией. В образцах, содержащих La и Nd, после промывки остается только фаза твердого раствора со структурой флюорита с увеличенным, относительно номинального, содержанием РЗЭ, рис. 49.

В образцах, содержащих Gd-Lu, в состав осадка входит натрий, формула твердого раствора может быть записана как $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$. Происходит изменение кристаллической структуры твердого раствора, в частности тетрагональные искажения кубической решетки ($\text{Ln} = \text{Gd-Ho}$), аналогичные тем, что наблюдаются в фазе T в тройной системе $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ (см. рис. 12). В литературных источниках отсутствуют сведения о подобных твердых растворах с

натрием. Отметим, что тетрагональные искажения решетки флюорита для соединений, содержащих BaF_2 и HoF_3 наблюдаются впервые [1]. В ряду $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$ происходит упорядочение кристаллической структуры и образование соединения со структурой $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ тригональной сингонии [51].

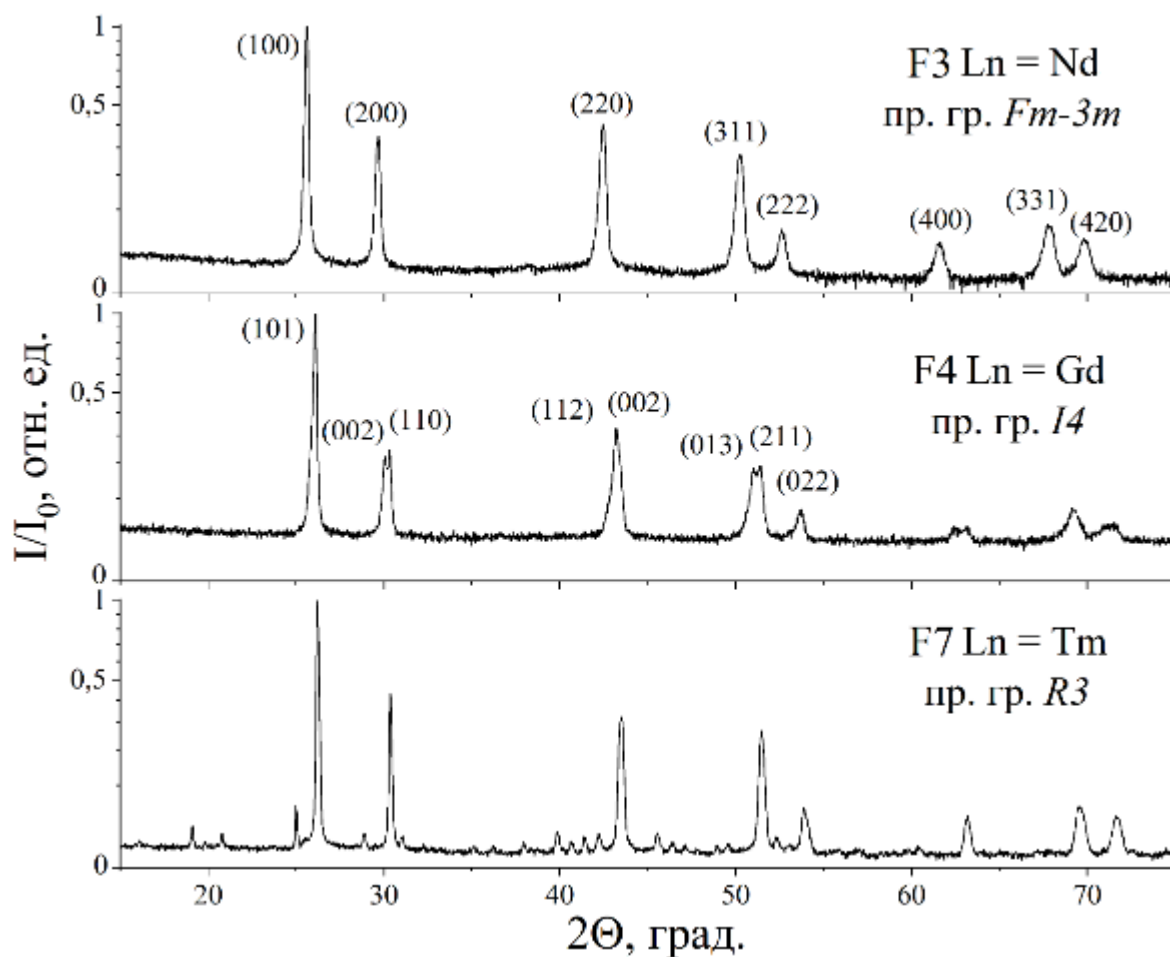


Рис. 49. Дифрактограммы образцов с номинальным составом $\text{Ba}_{0.67}\text{Nd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F3), $\text{Ba}_{0.67}\text{Gd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F4) и $\text{Ba}_{0.67}\text{Tm}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F7), полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 500°C и 1 ч.

На микрофотографиях РЭМ, рис. 50, можно увидеть, что порошки $\text{Ba}_{0.67}\text{Nd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F3), $\text{Ba}_{0.67}\text{Gd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F4) и $\text{Ba}_{0.67}\text{Tm}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (F7) состоят из хорошо закристаллизованных частиц с четкой огранкой микронных и субмикронных размеров. В образцах F3 и F4 наблюдается бимодальное распределение частиц по

размерам с максимумами около 100 и 500 нм. Частицы образца F7 представляют собой ромбоэдри субмикронных размеров.

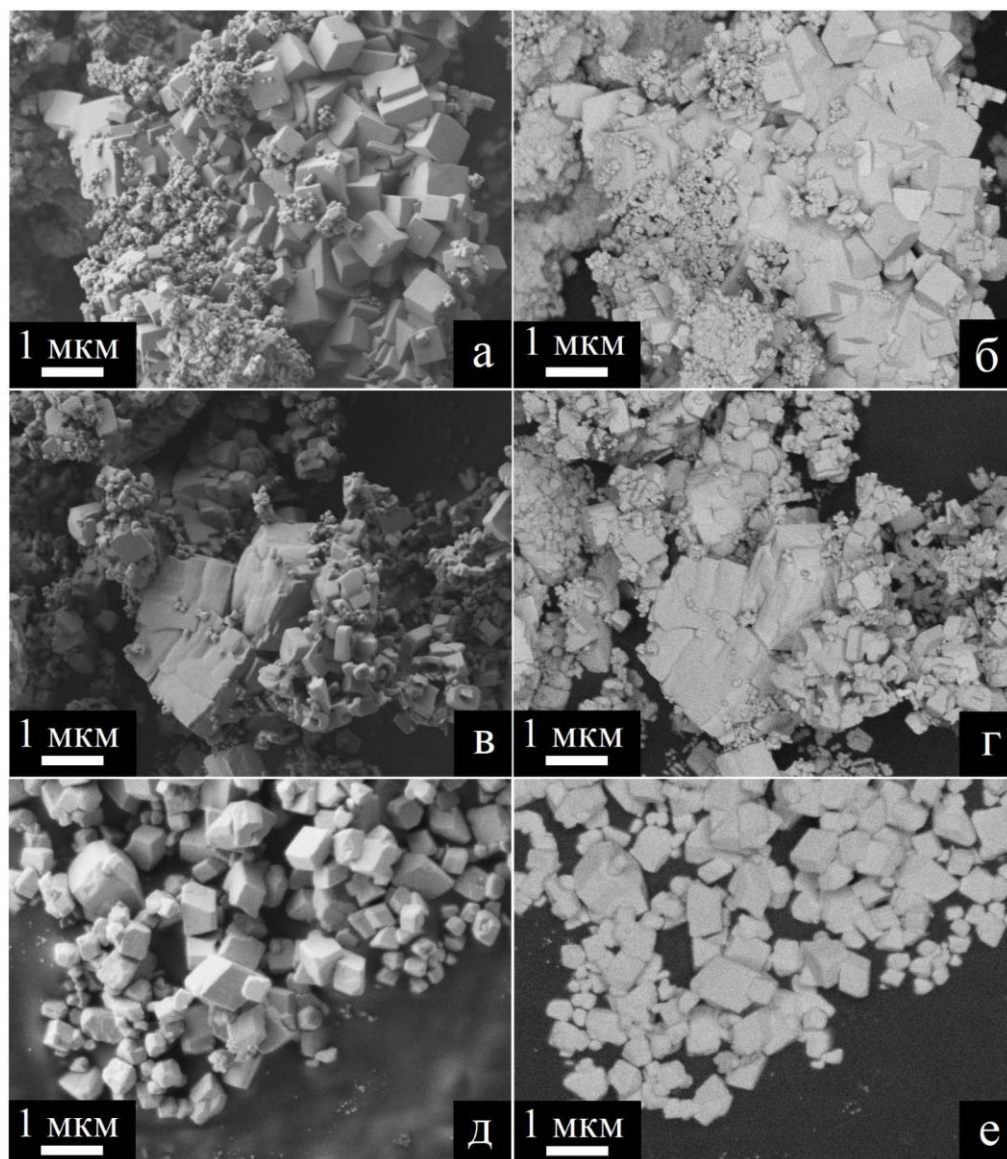
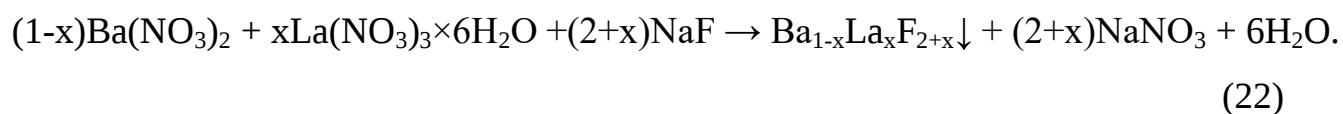


Рис. 50 Микрофотографии РЭМ: а) образец F3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$) в режиме топографического контраста (с использованием детектора вторичных электронов SE2), б) образец F3 с использованием детектора обратно-рассеянных электронов BSE, в) образец F4 ($\text{Ln} = \text{Gd}$) в режиме топографического контраста, г) образец F4 с использованием детектора обратно-рассеянных электронов BSE, д) образец F7 ($\text{Ln} = \text{Tm}$) в режиме топографического контраста, е) образец F7 с использованием детектора обратно-рассеянных электронов BSE.

Таким образом, методом кристаллизации фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия получены образцы, содержащие BaF_2 и флюоритоподобные фазы с содержанием LnF_3 порядка 50 мол. %. Фторид бария в процессе промывок растворяется и удаляется из системы. В результате проведенного исследования обнаружено упорядочение флюоритоподобных фаз в ряду РЗЭ, начиная с Gd, которое проявляется на дифрактограммах образцов в появлении сверхструктурных отражений и щеплении основных рефлексов. С уменьшением ионного радиуса РЗЭ степень упорядочения увеличивается, что сопровождается расщеплением основных линий на дифрактограммах и появлением сверхструктурных рефлексов.

3.3. Получение фтор-проводящего электролита в системе BaF_2-LaF_3

Методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при различных температурах получена серия образцов с номинальным содержанием 30 мол. % LaF_3 . Фторирующий агент (NaF) был взят в пятикратном мольном избытке, а $NaNO_3$ – в десятикратном мольном избытке относительно продукта реакции. Синтез осуществляли в диапазоне температур от 350 до 500 °C с шагом 50 °C, при продолжительности изотермической выдержки 2 ч. Уравнение реакции в общем виде:



Дифрактограммы образцов после промывок представлены на рис. 51.

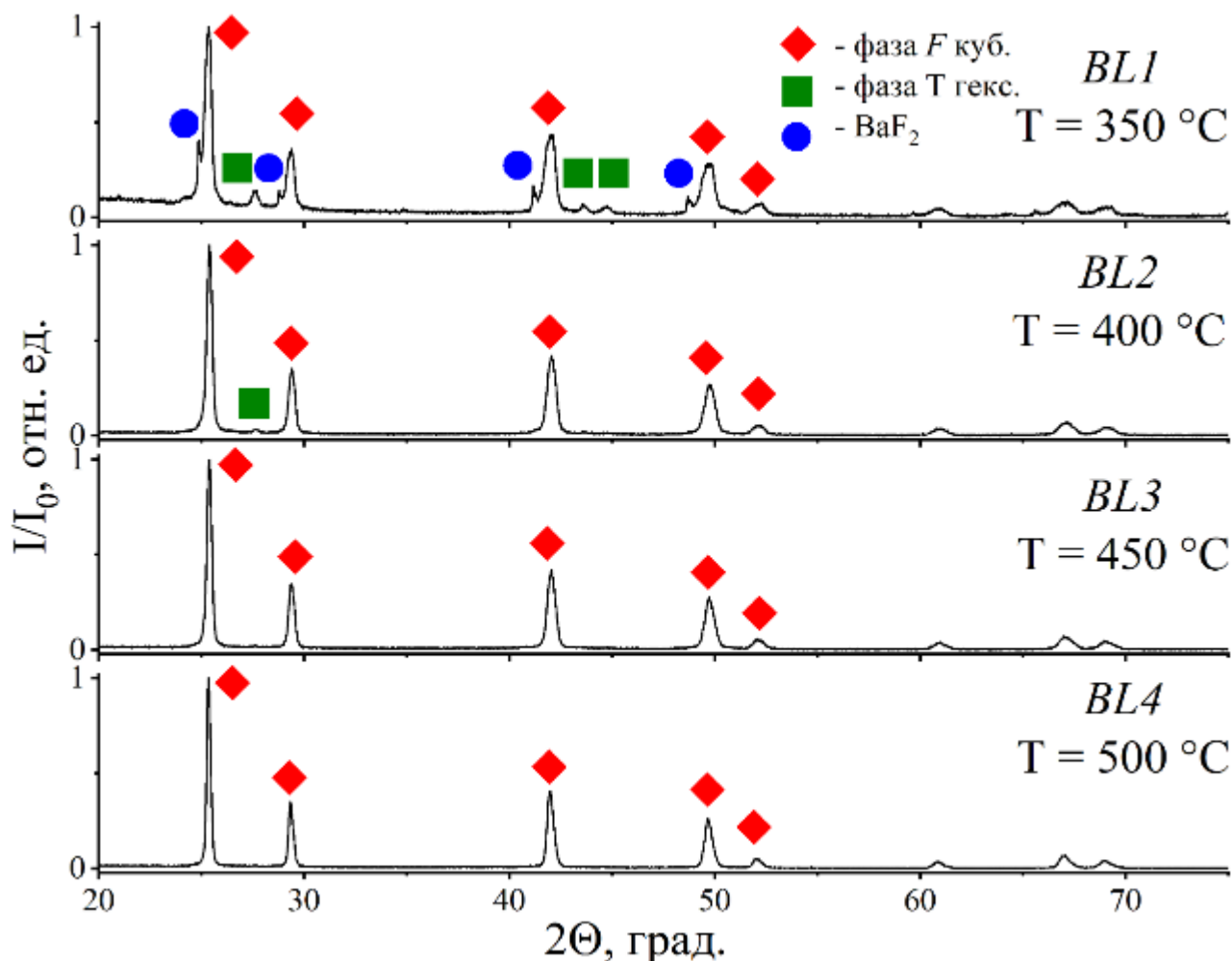


Рис. 51. Дифрактограммы образцов с номинальным содержанием 30 мол. % LaF_3 , синтезированных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при температурах: BL1 – 350 °C, BL2 – 400 °C, BL3 – 450 °C, BL4 – 500 °C.

На дифрактограмме образца BL1, синтезированного при температуре 350 °C, присутствуют пики, относящиеся к трем фазам: BaF_2 , фазе F – твердому раствору ($Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$) на основе BaF_2 со структурой флюорита, а также к фазе T – твердому раствору ($La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$) на основе LaF_3 со структурой тисонита. При повышении температуры синтеза до 400 °C (BL2), пики, относящиеся ко фториду бария, пропадают, а интенсивность отражений фазы T заметно снижается. Образцы BL3 и BL4, синтезированные при температурах 450 и 500 °C, однофазные.

В табл. 18 приведены рассчитанные параметры элементарной ячейки фаз F , T и BaF_2 , и содержание LaF_3 , определенное по зависимости параметра элементарной ячейки от состава твердого раствора [37]:

$$a = a_0 - kx, \quad (23)$$

где a – рассчитанный параметр элементарной ячейки, a_0 – параметр ячейки BaF_2 равный 6.2 Å, k – коэффициент зависимости параметра ячейки от содержания LaF_3 , x – содержание LaF_3 в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.

Табл. 18. Рассчитанные параметры элементарной ячейки фаз F , T , BaF_2 и содержание фторида лантана в фазе F для образцов $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{F}_{2.7}$, синтезированных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при различных температурах.

№ образца	Температура синтеза, °C	Параметр элементарной ячейки, Å				Содержание LaF_3 в фазе F , мол. %
		Фаза T		Фаза BaF_2	Фаза F	
		a	c	a	a	
BL1	350	7.195(1)	7.361(1)	6.1997(6)	6.072(1)	42(1)
BL2	400	Есть следы		-	6.082(1)	39(1)
BL3	450	-	-	-	6.081(2)	39(1)
BL4	500	-	-	-	6.086(1)	38(1)

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что температура синтеза 350 °C является недостаточной для завершения процесса при продолжительности выдержки 2 ч. Параметры элементарной ячейки фазы T образца BL1 близки к параметрам чистого LaF_3 ($a = 7.1781(4)$ Å, $c = 7.3501(5)$ Å, JCPDS карточка #32-0483). Содержание LaF_3 в фазе F в однофазных образцах BL3 и BL4 не соответствует номинальному составу $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{F}_{2.3}$, поскольку из системы удаляется BaF_2 в ходе промывок образцов бидистиллированной водой.

На рис. 52 представлены дифрактограммы образца BL5 с номинальным содержанием LaF_3 33 мол. % до и после проведения промывок. Температура и время выдержки аналогичны образцу BL3 – 450 °C и 2 ч. На дифрактограмме до промывок присутствуют рефлексы фазы F и фторида бария, а также рефлексы нитрата натрия (карточка JCPDS #36-1474). На дифрактограмме образца BL5 после промывок пики, относящиеся к BaF_2 , отсутствуют.

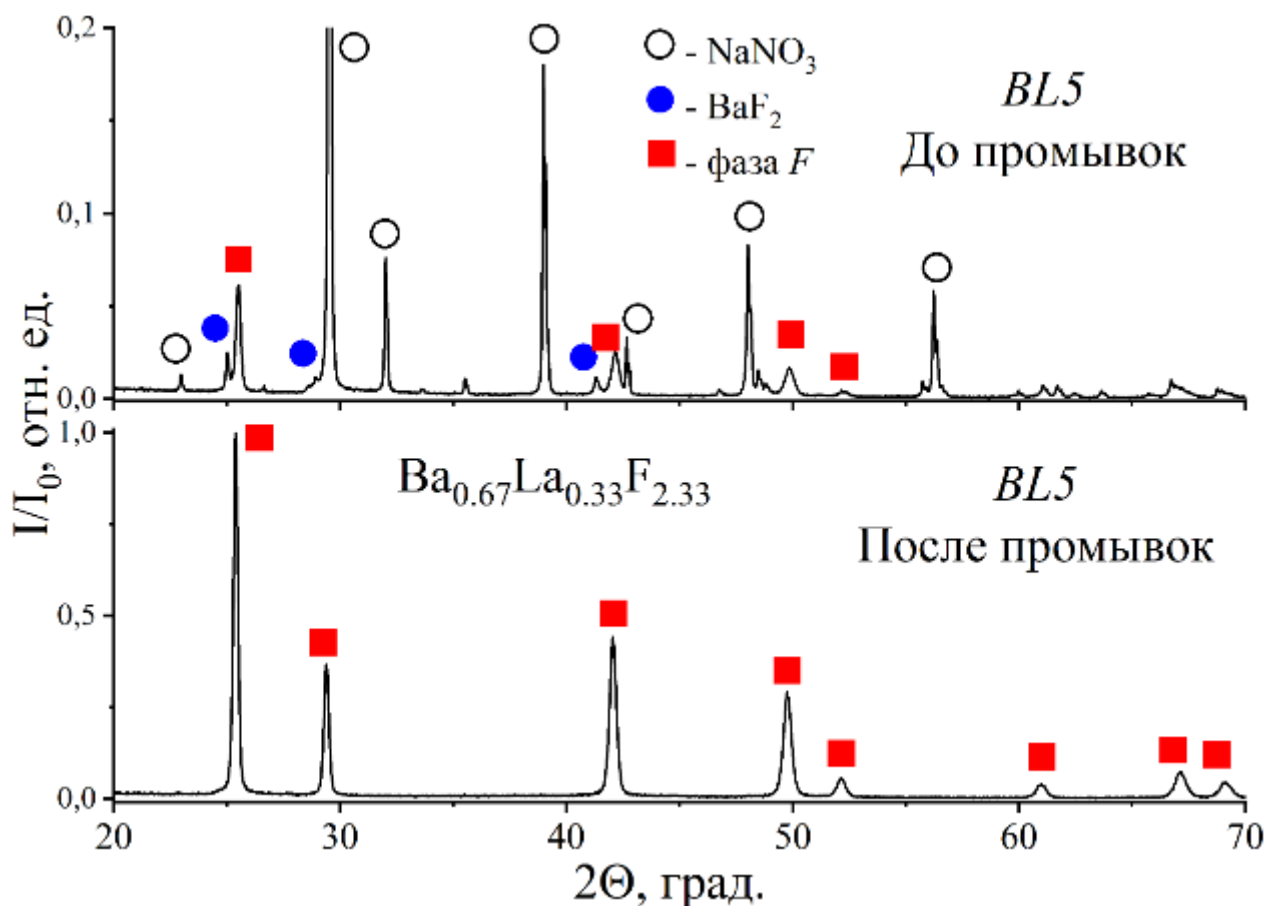


Рис. 52. Дифрактограммы образца с номинальным содержанием LaF_3 33 мол. %, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при температуре 450°C и продолжительности выдержки 120 мин до промывки и после промывки бидистиллированной водой.

Очевидно, что при промывках бидистиллированной водой происходит растворение фторида бария и удаление его из системы при декантации. Поскольку фаза твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ не растворяется при промывках, можно сделать вывод о том, что резкое понижение растворимости фазы F в воде связано с вхождением лантана в ее состав.

Для образца BL3 был проведен химический анализ содержания микропримесных элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Самое большое содержание среди микропримесных элементов отмечено у Na, который присутствует во фторирующем агенте (NaF) и флюсе (NaNO_3), однако его количество достаточно

мало, и для целей изучения фазообразования в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ им можно пренебречь. Следующим по содержанию является кремний, который, вероятно, попадает в образцы из глазури, покрывающей тигли, в которых проводят синтезы. Подбору материала тигля для синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия уделено внимание в работах [124,206]. Данные АЭС с ИСП образца BL3 приведены в табл. 19.

Табл. 19. Содержание микропримесных элементов в образце $\text{Ba}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ (BL3), полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450 °С и 2 ч.

Элементы	Содержание, масс. %
Li, Be, B, Al, P, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, РЗЭ (кроме Pm), Hf, Hg, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U	<0.0005(1)
Ca, Sr, Pr	0.001(1)
Fe, Mg	0.005(1)
Si	0.006(1)
Na	0.05(1)

С целью установления минимально необходимого времени для завершения протекания синтеза были проведены две серии экспериментов при температурах 350 и 450 °С с варьированием продолжительности изотермической выдержки образцов номинального состава $\text{Ba}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ в муфельной печи. В первой серии образцы были одновременно помещены в муфельную печь. Нагрев вели до 350 °С с последующим поочередным удалением образцов из горячей зоны через 1, 3, 6, 24, 48, 100 ч. Во второй серии образцы с таким же номинальным составом были помещены в печь, которую затем нагрели до 450 °С, а образцы поочередно удаляли из печи через 10, 20, 40, 60, 120, 360 мин. Условия синтеза, фазовый состав образцов, результаты расчетов параметра решетки, средних размеров ОКР и

величин микродеформаций для образцов BL6-BL11, полученных при 350 °С, приведены в табл. 20. Для серии образцов BL12-BL17, полученных при 450 °С, аналогичные сведения указаны в табл. 21.

Табл. 20. Условия синтеза образцов $Ba_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при различной продолжительности синтеза (BL6-BL11) при 350 °С, параметры ячейки, содержание лантана в фазе F , средние размеры ОКР (D) и величины микродеформаций (e_0).

№ образца	Время, ч	a , Å	Рассчитанное содержание лантана в фазе F , мол. %	D , нм	e_0
BL6	1	6.0751(5)	41(1)	61(5)	0.214(7)
BL7	3	6.081(1)	39(1)	87(6)	0.172(4)
BL8	6	6.082(1)	39(1)	95(8)	0.174(4)
BL9	24	6.082(1)	39(1)	107(9)	0.142(3)
BL10	48	6.082(1)	39(1)	134(12)	0.141(3)
BL11	100	6.083(1)	39(1)	142(13)	0.128(3)

Табл. 21. Условия синтеза образцов $Ba_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при различной продолжительности синтеза (BL12-BL17) при 450 °С, параметры ячейки, содержание лантана в фазе *F*, средние размеры ОКР (*D*) и величины микродеформаций (e_0).

№ образца	Время, мин	<i>a</i> , Å	Рассчитанное содержание LaF_3 в фазе <i>F</i> , мол. %	<i>D</i> , нм	e_0
BL12	10	6.063(3)	45(1)	64(4)	0.271(8)
№ образца	Время, мин	<i>a</i> , Å	Рассчитанное содержание LaF_3 в фазе <i>F</i> , мол. %	<i>D</i> , нм	e_0
BL13	20	6.073(2)	42(1)	77(6)	0.228(5)
BL14	40	6.076(1)	41(1)	75(5)	0.205(3)
BL15	60	6.078(1)	40(1)	80(4)	0.191(3)
BL16	120	6.079(1)	40(1)	91(6)	0.186(3)
BL17	360	6.080(1)	40(1)	97(5)	0.176(3)

Следует отметить, что на дифрактограммах образцов BL6, BL12 и BL13 обнаружены слабоинтенсивные рефлексы, относящиеся к фазе *T*. Рефлексы фазы *T* при продолжительности выдержки более 3 ч при температуре 350 °С и более 40 мин продолжительности выдержки при 450 °С исчезают. Содержание LaF_3 в фазе твердого раствора со структурой флюорита увеличено по сравнению с номинальным составом в связи с растворением фторида бария, образующегося непосредственно после синтеза. На рис. 53 представлены зависимости рассчитанных средних размеров ОКР и величин микродеформаций от времени. Как видно из графиков, скорость протекания процесса при 350 °С (часы) практически на два порядка ниже, чем при 450 °С (минуты).

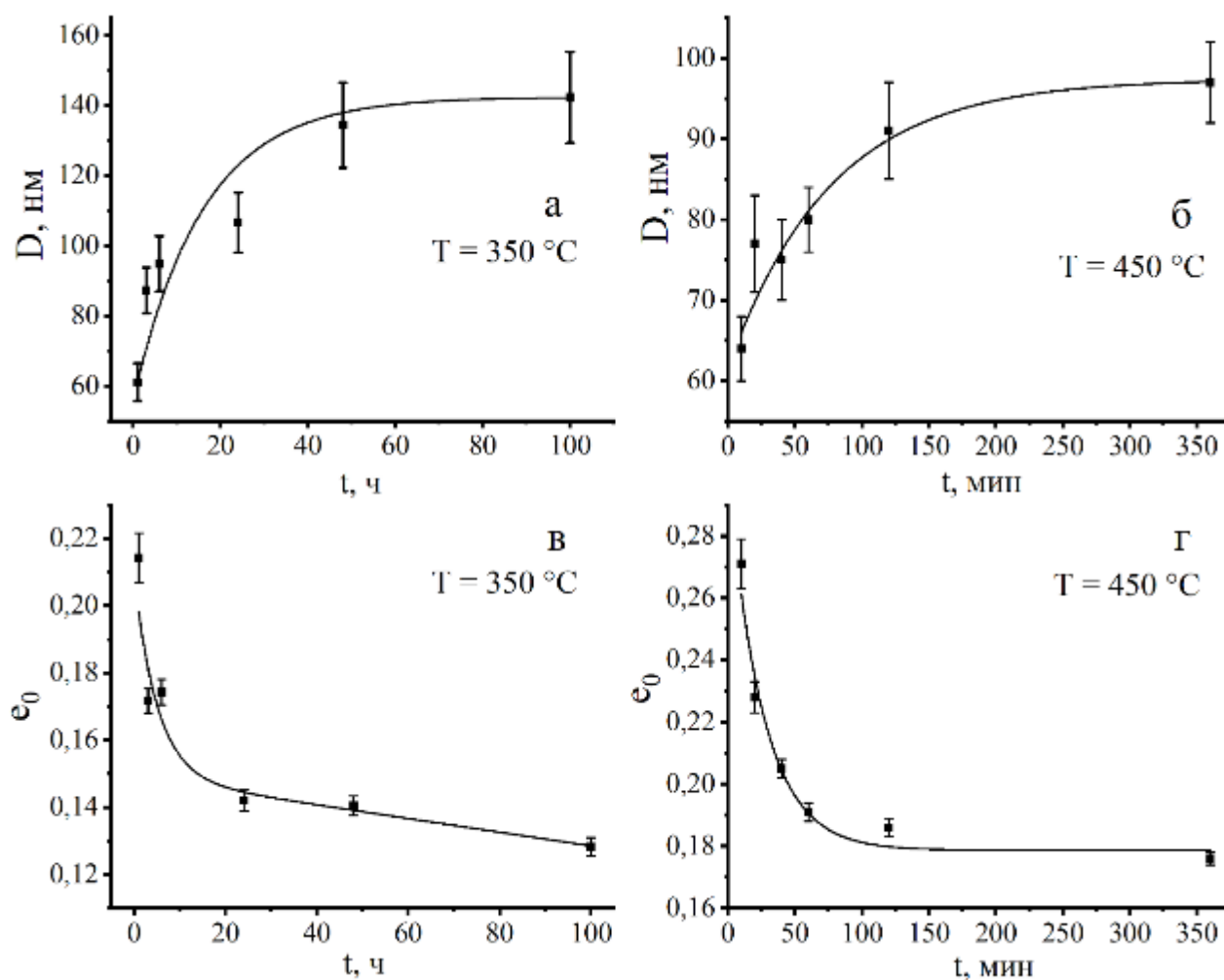


Рис. 53. Зависимости ОКР (D) от времени синтеза: а – при $T = 350\text{ °C}$, б – при $T = 450\text{ °C}$ и зависимости величины микродеформаций (e_0) от времени синтеза: в – при $T = 350\text{ °C}$, г – при $T = 450\text{ °C}$. Кривые представлены для наглядности.

Химический анализ образца BL16 показал, что содержание LaF_3 в твердом растворе находится на уровне 40 ± 1 мол. %, что хорошо согласуется с результатами расчета содержания по концентрационной зависимости параметра решетки – 40 ± 1 мол. %, и с данными РСМА – 39 ± 2 мол. %. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции не выявили признаков упорядочения фазы F , рис. 54.

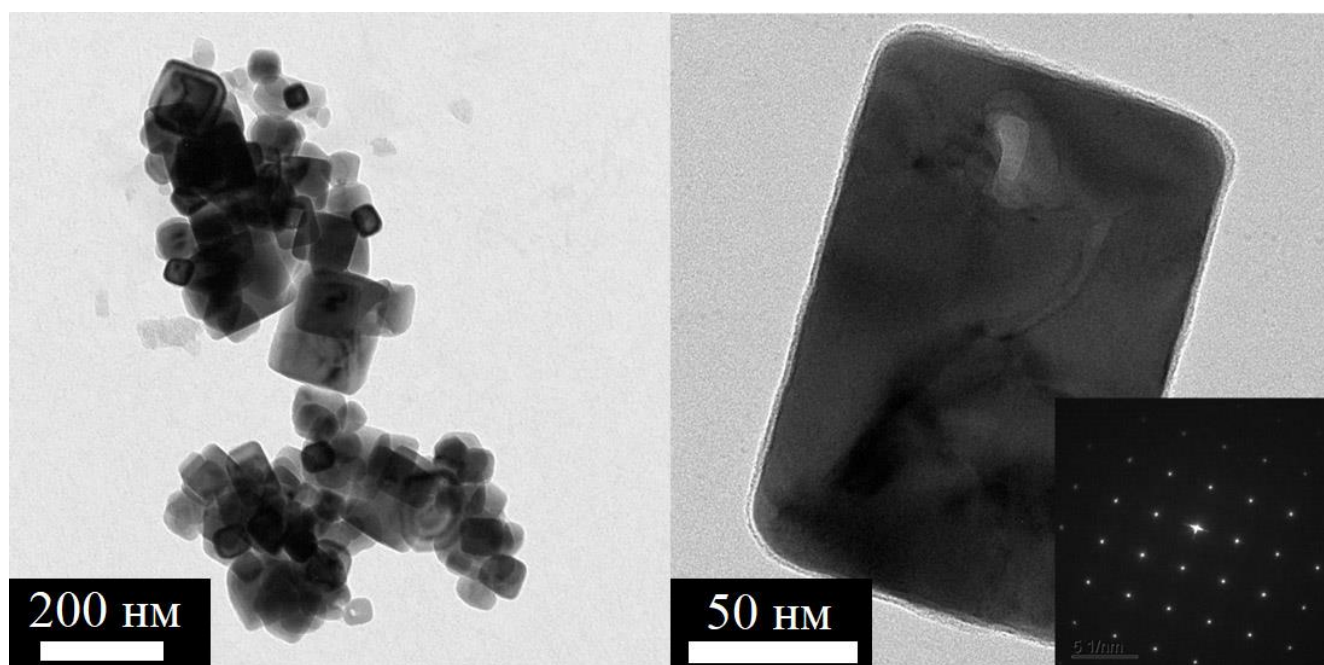


Рис. 54. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения и электронной дифракции образца $\text{Ba}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 60 мин (BL15).

Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия был получен однофазный образец твердого раствора состава $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$. При температуре синтеза $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ минимально необходимая продолжительность выдержки составляет 40 мин, а при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 ч.

Поликристаллические образцы для измерения фтор-ионной проводимости методом спектроскопии импеданса были получены прессованием при комнатной температуре. Полученные зависимости приведены на рис. 55.

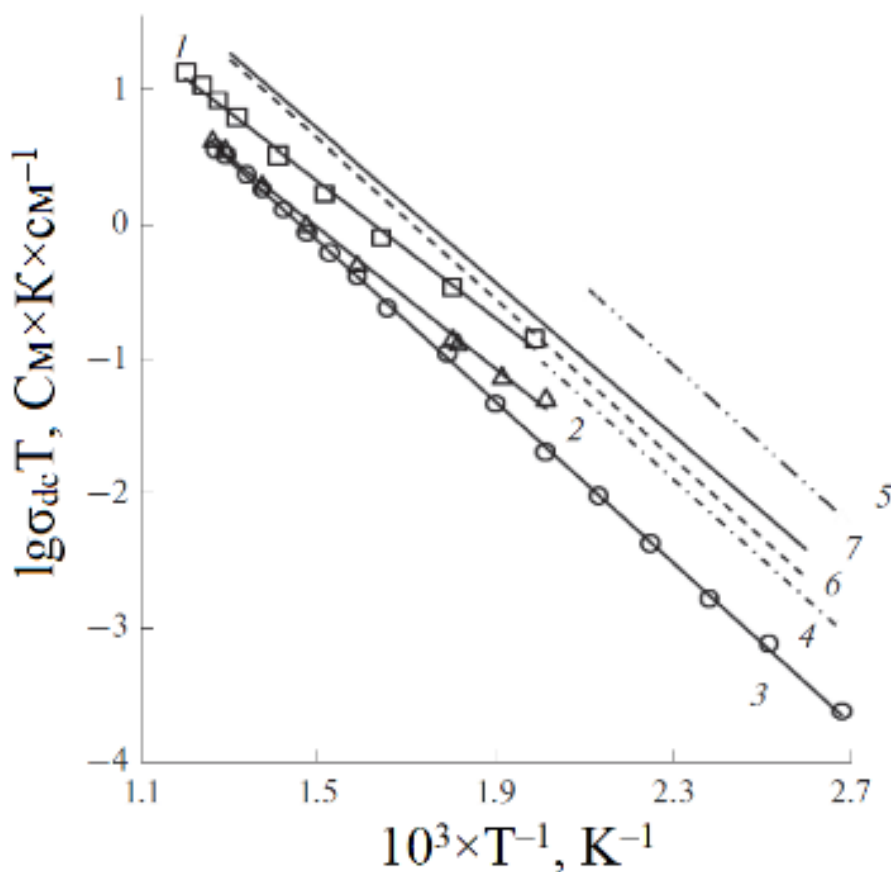


Рис. 55. Температурные зависимости удельной ионной проводимости твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$: 1 – образец BL15, полученный кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 60 мин ($d = 13\text{ мм}$, $l = 7\text{ мм}$, $P = 7\text{ МПа}$), 2 – образец BL16, полученный кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 120 мин ($d = 3\text{ мм}$ и $l = 1.5\text{ мм}$, $P = 500\text{ МПа}$), 3 – образец BL17, полученный кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 360 мин ($d = 3\text{ мм}$ и $l = 1.5\text{ мм}$, $P = 500\text{ МПа}$), 4 – керамика, полученная на основе порошка, синтезированного механохимическим методом [95], 5 – керамика в виде многослойных структур [179], 6 – монокристалл [207], 7 – монокристалл [208].

Из приведенных зависимостей видно, что проводимость образца BL16 несколько выше, чем BL17. При этом образец BL15 демонстрирует проводимость практически на половину порядка выше, чем образцы BL16 и BL17. Параметры уравнения Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (24)$$

где σ_{dc} – удельная ионная проводимость, T – температура, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации ионного переноса, k – постоянная Больцмана, приведены в табл. 22.

Табл. 22. Параметры уравнения Аррениуса-Френкеля для поликристаллических образцов $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450°C и 60 мин (BL15), 120 мин (BL16) и 360 мин (BL17).

Образец	$A, \text{См} \times \text{К} \times \text{см}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$\sigma_{dc}, \text{См} \times \text{см}^{-1}$ (при 500 К)
BL15	1.37×10^4	0.50 (833–503 К)	2.3×10^{-4}
BL16	9.94×10^3	0.53 (794–522 К)	8.9×10^{-5}
BL17	2.19×10^4	0.59 (790–397 К)	5.1×10^{-5}

Сравнение удельной ионной проводимости образца $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450°C и 60 мин (BL15) с литературными аналогами приведено в табл. 23.

Табл. 23. Тип образца, метод получения и ионная проводимость (σ_{dc}) твердого раствора $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ со структурой флюорита.

Вид образца	Метод получения	$\sigma_{dc} \times 10^4$, $См \times см^{-1}$	T, К	Источник
Поликристаллический	Кристаллизация из раствора в расплаве $NaNO_3$	2.3	500	Настоящая работа
Поликристаллический	Механохимический синтез	2.0	500	[95]
Поликристаллический	Механохимический синтез	6.9	473	[100]
Поликристаллический	Механохимический синтез	5.0	500	[209]
Поликристаллический	Механохимический синтез	4.0	500	[98]
Монокристалл	Метод Бриджмена	2.5	500	[207]
Монокристалл	Метод Бриджмена	3.9	500	[208]

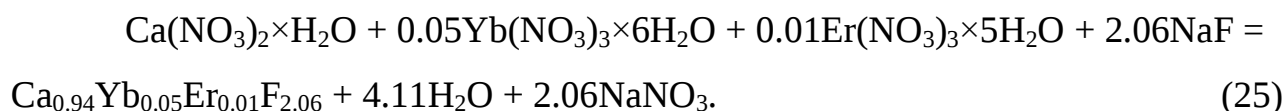
Как видно из табл. 23, удельная ионная проводимость при 500 К образца $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, полученного в настоящей работе, составляет $2.3 \times 10^{-4} См \times см^{-1}$, что соответствует по порядку величины удельной проводимости аналогичных поликристаллических образцов, полученных другими способами. Можно заключить, что методом кристаллизации из раствора в расплаве возможно получать фтор-ионные электролиты на основе флюоритового твердого раствора.

3.4. Ап-конверсионные люминофоры на основе фторидных матриц

В данном разделе рассмотрены возможности метода синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия по получению антистоксовых люминофоров, состоящих из фторидной матрицы и РЗЭ ионов-активаторов. Обсуждается получение люминофоров $CaF_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$, $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$, а также создание нового люминесцентного датчика температуры на основе BaF_2 .

3.4.1. Синтез ап-конверсионного люминофора $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Для установления условий формирования однофазного люминофора $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$ были проведены синтезы методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при температурах 300 и 400 °C. Соотношение РЗЭ ионов-активаторов выбрано на основе результатов исследований, проведенных ранее в нашей лаборатории [151]. Уравнение реакции:



Навески исходных реагентов брали из расчета на 5 г продукта. Условия синтеза приведены в табл. 24.

Табл. 24. Условия синтеза высокодисперсных люминофоров номинального состава $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$.

Номер образца	T, °C	τ , ч	Мольный избыток NaF	Мольный избыток NaNO_3
C1	300	1	3	2
C2	300	3	3	2
C3	400	1	3	10
C4	400	3	3	2

Образцы $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, полученные при 300 °C, являются двухфазными. На дифрактограммах, приведенных на рис. 56, рефлексы второй фазы соответствуют гексагональной фазе $\beta\text{-Na}(\text{Yb}, \text{Er})\text{F}_4$. Квадратами указаны рефлексы, относящиеся к кубической фазе твердого раствора на основе CaF_2 (база данных JCPDS карточка #35-0816), ромбами – к гексагональной фазе на основе $\beta\text{-NaYbF}_4$, пр. гр. $P6_3/m$, $a = 5.929 \text{ \AA}$, $c = 3.471 \text{ \AA}$ (база данных JCPDS карточка #27-1427).

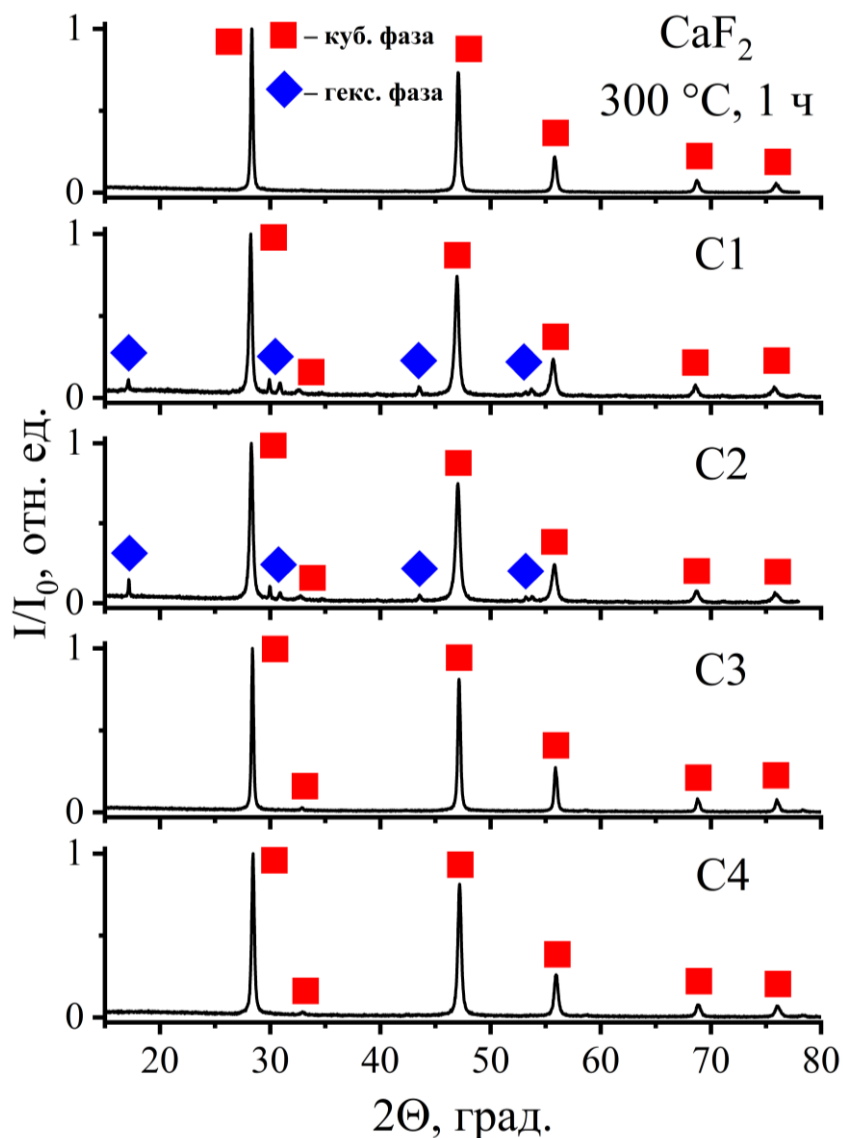


Рис. 56. Дифрактограммы образца CaF_2 и образцов твердого раствора номинального состава $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 300 °C и 1 ч (C1), при 300 °C и 3 ч (C2), при 400 °C и 1 ч (C3), при 400 °C и 3 ч (C4).

Из данных, приведенных в табл. 25 видно, что параметры ячейки гексагональной фазы немного увеличены по сравнению с NaYbF_4 , в связи с присутствием эрбия, который имеет больший ионный радиус, чем иттербий [53]. Параметры решетки кубической фазы для образцов C1 и C2 близки к параметру ячейки нелегированного CaF_2 . Это может означать, что при низкой температуре синтеза (300 °C) РЗЭ лишь частично входят в состав твердого раствора со

структурой флюорита и в присутствии избытка фторирующего агента (NaF) образуют соединение $\beta\text{-NaLnF}_4$ с гексагональной структурой.

Образцы, синтез которых проводили при температуре 400 °С, по данным РФА являются однофазными. Можно отметить, что на дифрактограммах появляется рефлекс (200), который отсутствует в нелегированном CaF_2 , что косвенно указывает на образование твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$. Практический выход реакции во всех синтезах более 75%, основные потери связаны со стадией промывки образцов, так как в процессе декантации может происходить частичная потеря осадка.

Табл. 25. Масса, практический выход, рассчитанные параметры элементарных ячеек фаз и средние размеры ОКР образцов люминофоров $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия.

Номер образца	Масса образца, г	Практический выход, %	a (куб.), Å	a ($\beta\text{-NaLnF}_4$), Å (5.929 Å)	c ($\beta\text{-NaLnF}_4$), Å (3.471 Å)	Средний размер ОКР, нм
C1	4.31	86.2	5.463(2)	5.957(2)	3.491(1)	—
C2	4.56	91.2	5.464(1)	5.962(1)	3.496(2)	—
C3	3.86	77.2	5.452(1)	—	—	32(1)
C4	3.80	76.0	5.455(1)	—	—	41(1)

Твердый раствор на основе CaF_2 характеризуется положительным коэффициентом корреляции параметра элементарной ячейки и концентрации РЗЭ [210]. Однако рассчитанные параметры элементарной ячейки образцов C3 и C4 меньше, чем $a(\text{CaF}_2)$. В связи с этим можно предположить, что ионы натрия, которые содержатся во фторирующем агенте и растворителе, внедряются в кристаллическую решетку люминофора. Это согласуется с представлениями об электронейтральности кристалла при образовании твердых растворов:



Данные РСМА подтверждают данное предположение, причем количество натрия соизмеримо с количеством РЗЭ в пределах погрешности. Таким образом, состав люминофора может быть записан как $\text{Ca}_{0.88}\text{Na}_{0.06}(\text{Yb},\text{Er})_{0.06}\text{F}_2$.

На микрофотографиях, рис. 57, видно, что частицы образца С4 меньше агломерированы, чем частицы образца С3, а сами частицы обладают огранкой. В первую очередь это связано с бóльшей продолжительностью синтеза, из-за чего частицы успевают сформироваться.

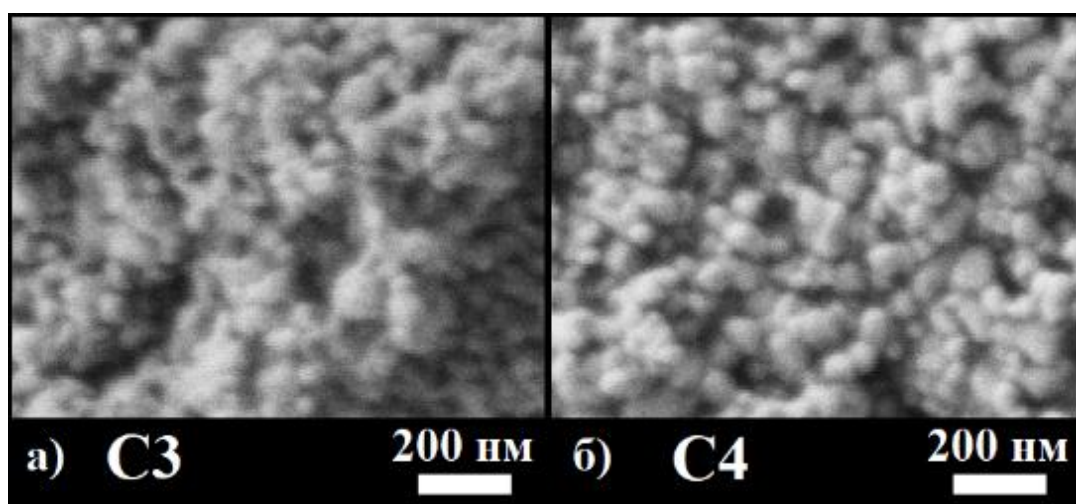


Рис. 57. Микрофотография образцов $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 400 °С: а – при продолжительности изотермической выдержки 1 ч (С3) и б – при продолжительности изотермической выдержки 3 ч (С4).

При сравнении морфологии частиц люминофоров, см. рис. 57, с морфологией частиц CaF_2 , см. рис. 23б, видно, что легирование матрицы CaF_2 РЗЭ приводит к получению ограненных частиц меньшего размера. Размеры частиц образцов С3 и С4 лежат в диапазоне от 40 до 120 нм.

В спектре люминесценции образца С4, рис. 58, присутствуют две полосы излучения. Одна лежит в красной области (625-700 нм), ей соответствует электронный переход в ионах $\text{Er}^{3+} {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Вторая полоса находится в зеленой

области спектра (500-575 нм), ей соответствуют два излучательных перехода в ионах Er^{3+} $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

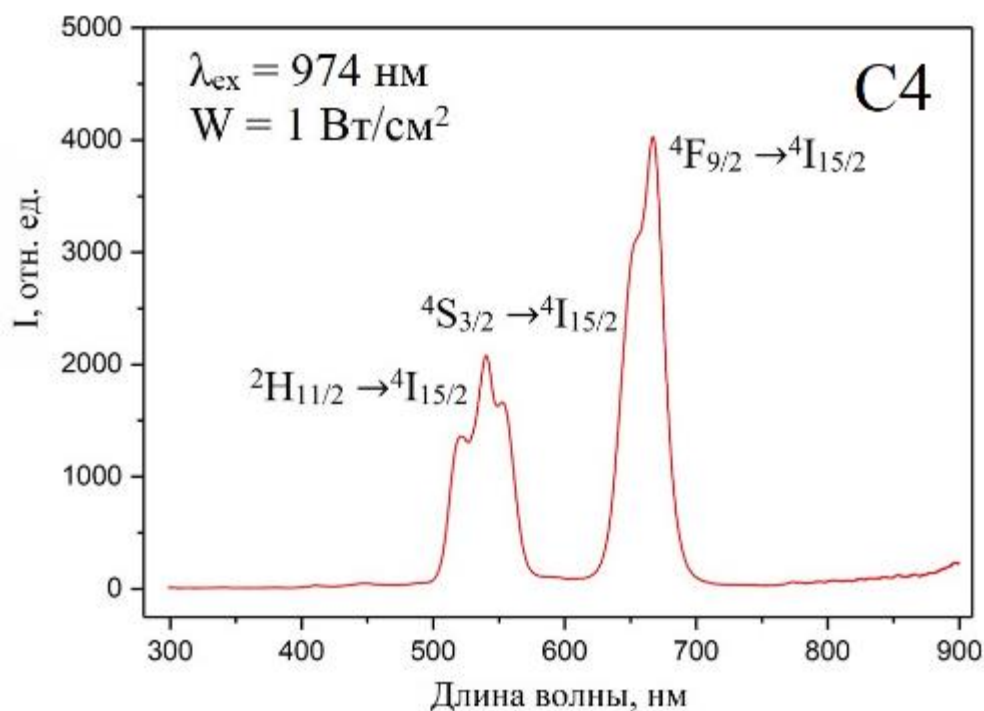


Рис. 58. Спектр люминесценции образца $\text{Ca}_{0.88}\text{Na}_{0.06}(\text{Yb},\text{Er})_{0.06}\text{F}_2$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 400 °С и 3 ч (C4) при накачке лазером с длиной волны 974 нм и плотностью мощности энергии 1 Вт/см².

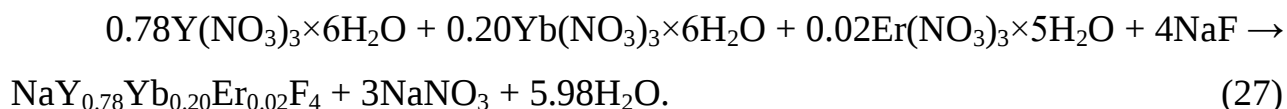
Люминесцентные характеристики образца C4 несколько хуже, чем у аналога, полученного методом соосаждения [151]. ЭВЛ образца C4 составляет 1.21%, в то время как ЭВЛ литературного аналога – 3.11%. Объяснить такой результат можно тем, что в кристаллическую решетку образцов входят ионы натрия. При этом частично реализуется механизм гетеровалентного замещения катионов по уравнению 27. Происходит уменьшение количества кластеров дефектов R_6F_{37} и увеличение среднего расстояния между ионами РЗЭ, см. раздел 1.4.2. Это приводит к нарушению обмена энергией между ионами-активаторами, что закономерно вызывает уменьшение энергетического выхода люминесценции.

Таким образом, в настоящей работе кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия был получен высокодисперсный антистоксов люминофор на основе

CaF₂, легированный Yb³⁺ и Er³⁺, с энергетическим выходом люминесценции 1.21%, а также предложен механизм его формирования. Показано, что в кристаллическую решетку входят ионы натрия, которые вызывают уменьшение энергетического выхода люминесценции относительно известного литературного аналога.

3.4.2. Особенности синтеза ап-конверсионного люминофора NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺

Проведенные в работе исследования позволили разработать методику синтеза кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия однофазных люминофоров состава NaY_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}F₄, а также установлено влияние температуры и продолжительности выдержки на ЭВЛ. Состав люминофоров по данным РСМА соответствует номинальному. Концентрации легирующих компонентов были выбраны на основании литературных данных [166]. В проведенных синтезах варьировали температуру (Т) и продолжительность синтеза (t). Уравнение реакции:



Условия получения образцов, рассчитанные параметры элементарной ячейки, средний размер ОКР и величина микродеформаций, а также ЭВЛ приведены в табл. 26. В синтезе был использован семикратный мольный избыток фторирующего агента (NaF) и десятикратный мольный избыток растворителя (NaNO₃) из расчета на 3 г продукта. В данной серии опытов образцы «закачивали», т.е. тигли были изъяты из горячей зоны печи после указанного в таблице времени.

Табл. 26. Условия синтеза, рассчитанные параметры элементарной ячейки (a и c), средние размеры областей когерентного рассеяния, величина микродеформаций (e_0) и величина энергетического выхода люминесценции (ЭВЛ) образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$.

Образец	T, °C	t, мин	a , Å	c , Å	Средние размеры ОКР, нм	e_0	ЭВЛ, %
N1	320	15	5.997(1)	3.513(1)	67(5)	0.046(8)	0.73
			5.473(1)				
			(куб.)				
N2	330	30	5.976(1)	3.514(1)	72(1)	0.079(7)	0.85
N3	340	45	5.960(1)	3.512(1)	102(3)	0.099(3)	0.50
N4	350	60	5.971(1)	3.516(1)	119(5)	0.084(3)	0.68
N5	350	180	5.971(1)	3.518(1)	135(3)	0.088(2)	0.57
N6	350	500	5.973(1)	3.517(1)	>200 нм	0.067(2)	2.25
N7	450	120	5.967(1)	3.519(1)	>200 нм	0.039(1)	4.76

Образец N1 не является однофазным, при $T = 320$ °C и $t = 15$ мин образуются две фазы NaYF_4 : высокотемпературная кубическая и низкотемпературная гексагональная. При увеличении температуры и продолжительности выдержки формируются однофазные образцы с гексагональной сингонией пр.гр. $R\bar{6}_3/m$, рис. 59. При низкой температуре и малой продолжительности выдержки первоначально образуются кубические частицы, $\alpha\text{-NaYF}_4$, а затем формируются гексагональные частицы $\beta\text{-NaYF}_4$. Вывод о первоначальном формировании высокотемпературной модификации согласуется с литературными данными о синтезе NaYF_4 различными способами [26,89,146,211].

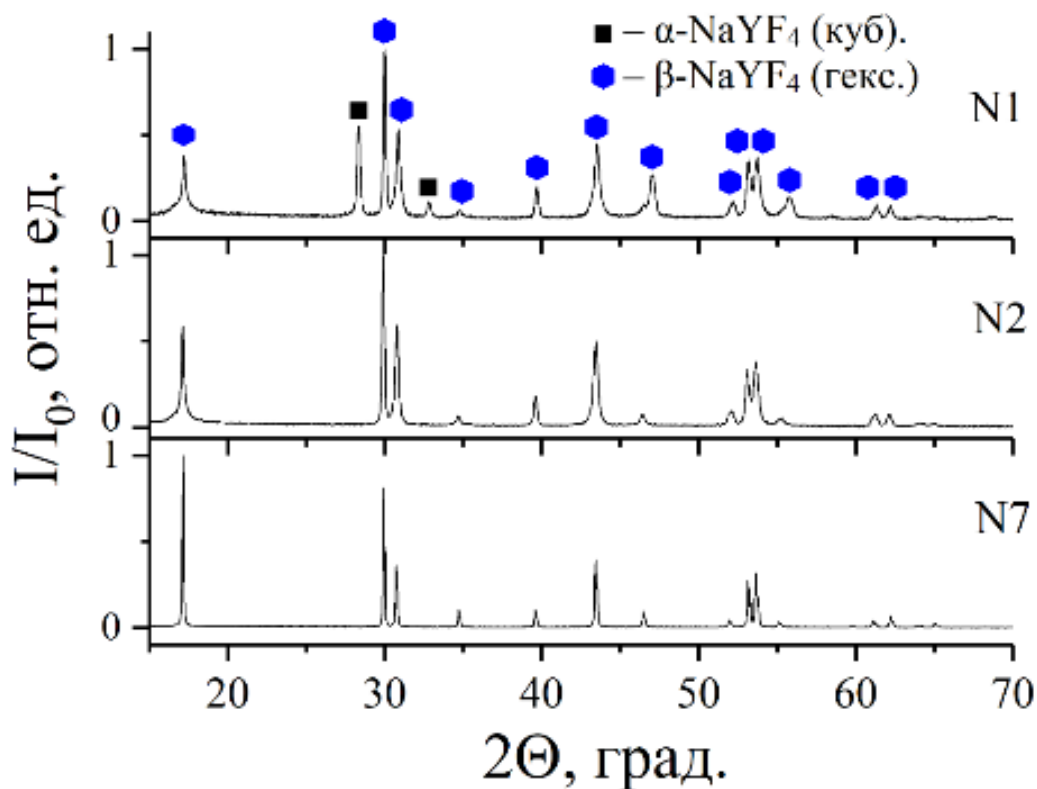


Рис. 59. Дифрактограммы образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 320 °С и 15 мин (N1), при 330 °С и 30 мин (N2) и при 450 °С и 120 мин (N7).

Размеры ОКР, рассчитанные с помощью программного обеспечения TOPAS, закономерно увеличиваются с увеличением температуры и продолжительности синтеза, см. в табл. 26. Однако эти расчеты носят условный характер, поскольку из микрофотографий видно, что частицы неоднородны по размерам и имеется фракция микронных размеров.

При повышении температуры и времени выдержки, рост частиц происходит в том числе по механизму ориентированного сращивания [146,212], т.е. формированием крупных частиц из частиц меньшего размера, которые ориентированно присоединяются друг к другу. Частицы образца, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 350 °С и 180 мин (N5), имеют субмикронные размеры, см рис. 60а. На рис. 60б можно видеть формирование гексагонального стержня длиной около 5 мкм из частиц меньшего размера.

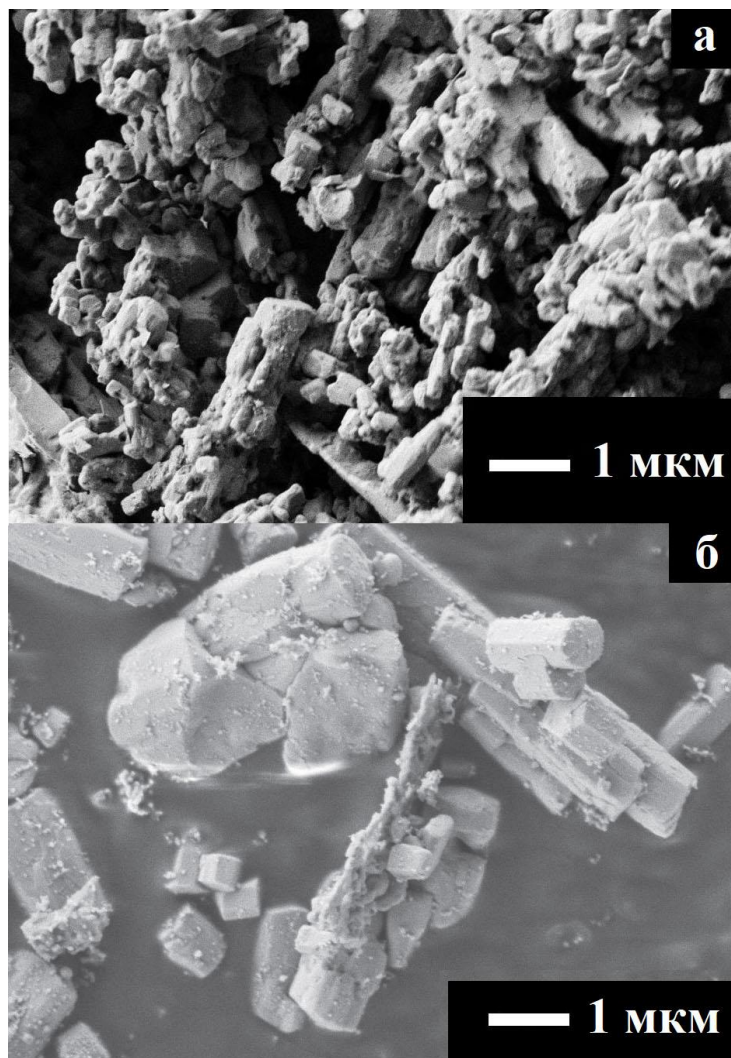


Рис. 60. Микрофотографии РЭМ образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия: а) при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 180 мин (N5) б) при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 120 мин (N7).

Для количественной оценки влияния совершенства кристаллической структуры частиц люминофора на ЭВЛ в работе предложено использовать величину микродеформаций e_0 , рис. 61. Из рисунка следует, что при уменьшении e_0 происходит увеличение значения ЭВЛ.

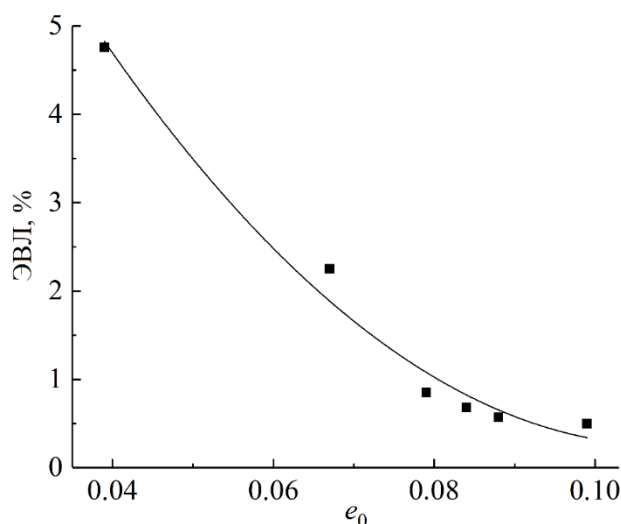


Рис. 61. Зависимость величины энергетического выхода люминесценции (ЭВЛ) образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ от величины микродеформаций (e_0).

Помимо влияния величины микродеформаций на совершенство порошка люминофора, необходимо отметить вклад размеров частиц, которые увеличиваются с ростом температуры и продолжительности синтеза. Что приводит к увеличению отношения объема частиц к их поверхности, а значит к уменьшению поверхностного тушения люминесценции. Следует отметить, что энергетический выход люминесценции для образца $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$, полученного кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 450 °С и 120 мин (N7) достаточно высок при плотности мощности накачки 1 Вт/см² [166]. Материал может найти практическое применение, не требующее получения нанокристаллических люминофоров, например, в создании термосенсоров и защите от подделок.

3.4.3. Создание двухдиапазонного оптического термометра

С помощью оптических термометров определяют температуру объектов в медицине, катализе, микрофлюидике и микроэлектронике. Создание оптического термометра, работающего в двух оптических диапазонах, позволяет решать две исследовательские задачи одновременно: визуализация ИК-излучения и измерение термического отклика. Люминесценция в двух оптических диапазонах (видимом и

БИК) возможна благодаря тройному легированию матрицы ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} [213]. Накачка энергии в полосу поглощения Yb^{3+} (${}^7\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{5/2}$) происходит на длине волны 974-980 нм с последующим перераспределением энергии между ионами Ho^{3+} и Er^{3+} в результате безызлучательной передачи энергии. Процесс передачи энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ является нерезонансным, поэтому интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} при переходе ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ будет зависеть от температуры, а в случае $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ является резонансным, в результате чего люминесценция ионов Er^{3+} при переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ от температуры зависит слабо. Измерение температуры основано на расчете коэффициента относительной температурной чувствительности S_T по соотношению интегральных интенсивностей полос люминесценции [159].

При синтезе флюоритового твердого раствора $\text{Ba}_{0.67}\text{Gd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при температуре 500 °С и продолжительности изотермической выдержки 1 ч был получен образец состава $\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$ (по данным РСМА). Содержание фтора рассчитано из предположения об электронейтральности материала. Дифрактограмма образца твердого раствора (Т1) индифицирована для тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4$, параметры элементарной ячейки составили $a = 4.164 (1) \text{ \AA}$ и $c = 5.946 (1) \text{ \AA}$, рис. 62.

Частичная замена Gd^{3+} на РЗЭ ионы-активаторы – Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} – привела к появлению упорядочения в структуре фазы T . Это упорядочение проявляется в появлении сверхструктурных отражений (рис. 62, обозначены точками), которые достаточно хорошо описываются при утроении параметра c элементарной ячейки.

Табл. 27. Составы образцов $\text{BaF}_2\text{:Gd, Yb, Ho, Er}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 ч, по данным РСМА, параметры и объем элементарной ячейки и рентгенографическая плотность (D_x).

Образец	Ном. содержание, мол %			Состав по данным РСМА, Ln = Yb, Ho, Er	a, Å	c, Å	V, Å ³	D _x , г/см ³
	Yb	Ho	Er					
T1	-	-	-	$\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$	4.164(1)	5.946(1)	103.09(2)	6.039
T2	20	3	1	$\text{Ba}_{0.44(1)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Ln}_{0.11(1)}\text{Na}_{0.05(2)}\text{F}_{2.46}$	4.122(1)	17.672(1)	300.30(3)	6.310
T3	20	3	2	$\text{Ba}_{0.43(1)}\text{Gd}_{0.38(1)}\text{Ln}_{0.11(1)}\text{Na}_{0.08(2)}\text{F}_{2.41}$	4.122(1)	17.674(1)	300.37(1)	6.150
T4	20	2.5	1	$\text{Ba}_{0.42(1)}\text{Gd}_{0.37(2)}\text{Ln}_{0.13(2)}\text{Na}_{0.08(1)}\text{F}_{2.42}$	4.124(1)	17.682(1)	300.69(1)	6.167
T5	20	2	2	$\text{Ba}_{0.40(1)}\text{Gd}_{0.30(4)}\text{Ln}_{0.22(5)}\text{Na}_{0.08(2)}\text{F}_{2.44}$	4.123(1)	17.683(1)	300.61(1)	6.242

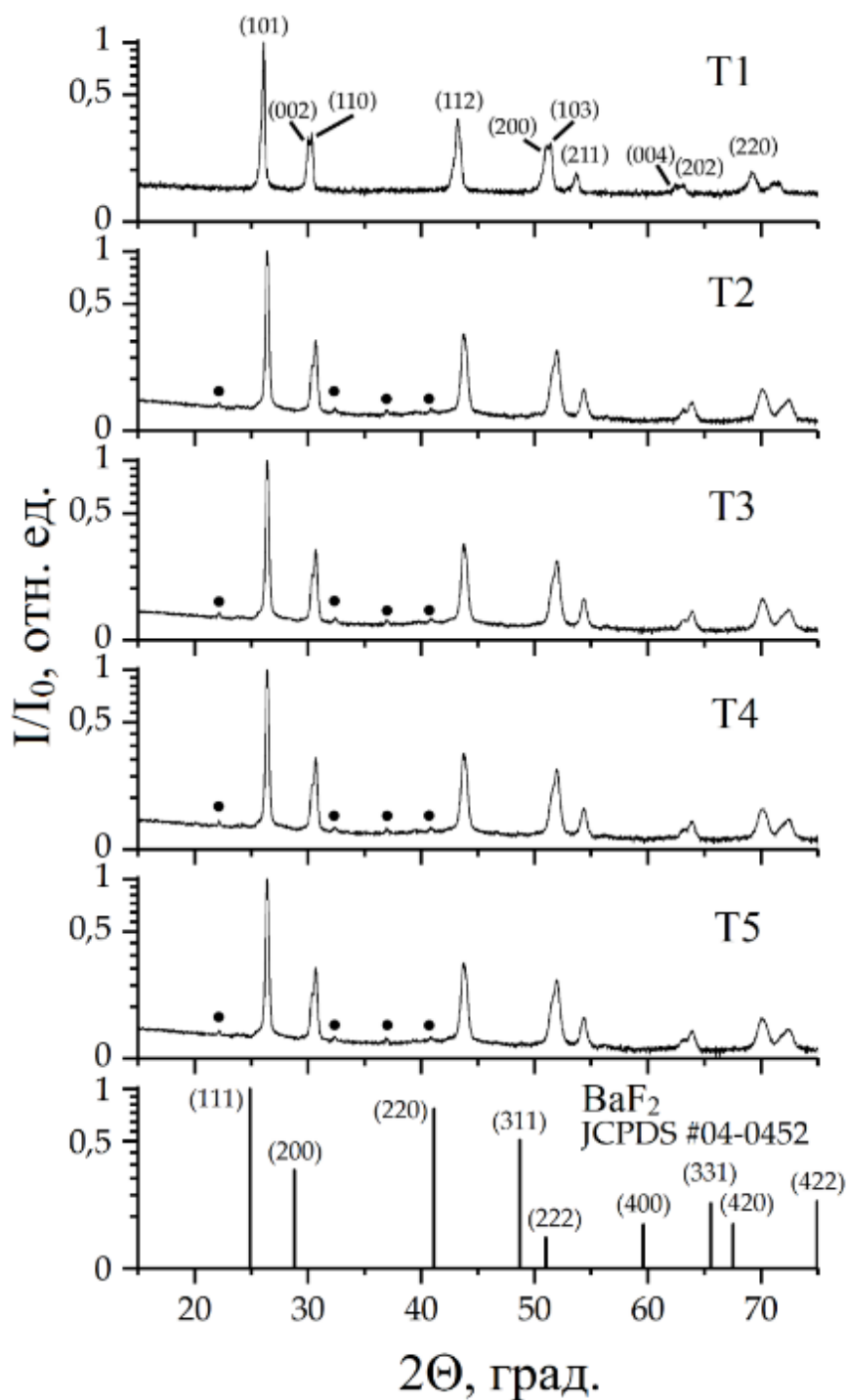


Рис. 62. Дифрактограммы образцов, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 500 °С и 1 ч: матрицы $\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$ (T1) и образцов люминофоров на основе матрицы, легированной ионами Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 1 мол. % (T2), Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 2 мол. % (T3), Yb 20 мол. %, Ho 2.5 мол. % и Er 1 мол. % (T4), Yb 20 мол. %, Ho 2 мол. % и Er 2 мол. % (T5).

Полученные люминофоры имеют кристаллическую структуру, схожую со структурой тетрагональной фазы T в бинарной системе $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$ и фазой T' в тройной системе $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$. Стабилизация фазы матрицы люминофора при температуре синтеза ($500\text{ }^\circ\text{C}$) вероятно происходит из-за вхождения ионов натрия в кристаллическую решетку с образованием твердого раствора $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, где $y = 0.42\text{-}0.52$, $x = 0.02\text{-}0.08$. Следует отметить, что в двойной системе $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$ фаза T устойчива в диапазоне температур от 1068 до $1146\text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Легирование ионами Ho , Er и Yb снижает температуру устойчивости фазы матрицы. По данным ДСК-ТГ, синтезированные образцы люминофоров плавятся с разложением в аргоне при $960\text{ }^\circ\text{C}$. При этом на воздухе они устойчивы до $210\text{ }^\circ\text{C}$, что демонстрирует потенциал их применения в качестве термометров вплоть до этой температуры.

На микрофотографиях видны ограниченные частицы субмикронных размеров, рис. 63а,в. Отсутствие второй фазы в образцах косвенно подтверждается отсутствием Z-контраста на микрофотографиях РЭМ, полученных с использованием детектора обратно-рассеянных электронов, рис. 63б.

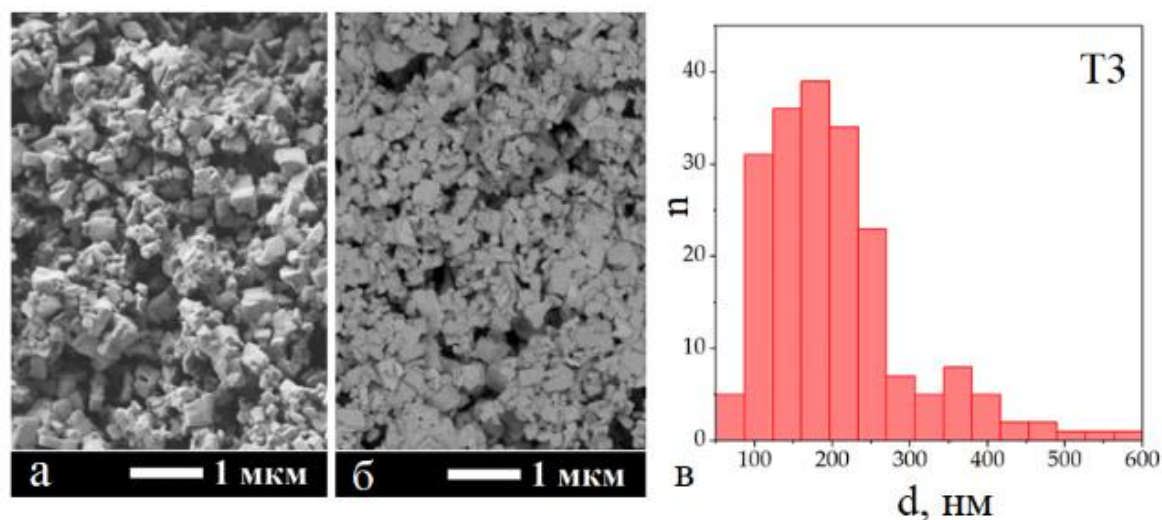


Рис. 63. Микрофотографии РЭМ образца матрицы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированной ионами Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 2 мол. % (Т3): а – в режиме топографического контраста (с использованием детектора вторичных электронов (SE2), б – в режиме Z-контраста (с использованием детектора вторичных электронов (BSE)), и гистограмма распределения частиц по размерам (в).

Кристаллографическая плотность всех люминофоров составляет более 6 г/см^3 , что больше, чем плотность BaF_2 (4.89 г/см^3). Таким образом удалось добиться утяжеления матрицы при ее легировании РЗЭ, что может положительно сказываться на люминесцентных характеристиках. При возбуждении полученных люминофоров лазером с длиной волны излучения 974 нм наблюдаются полосы люминесценции в видимом и БИК диапазонах спектра, рис. 64.

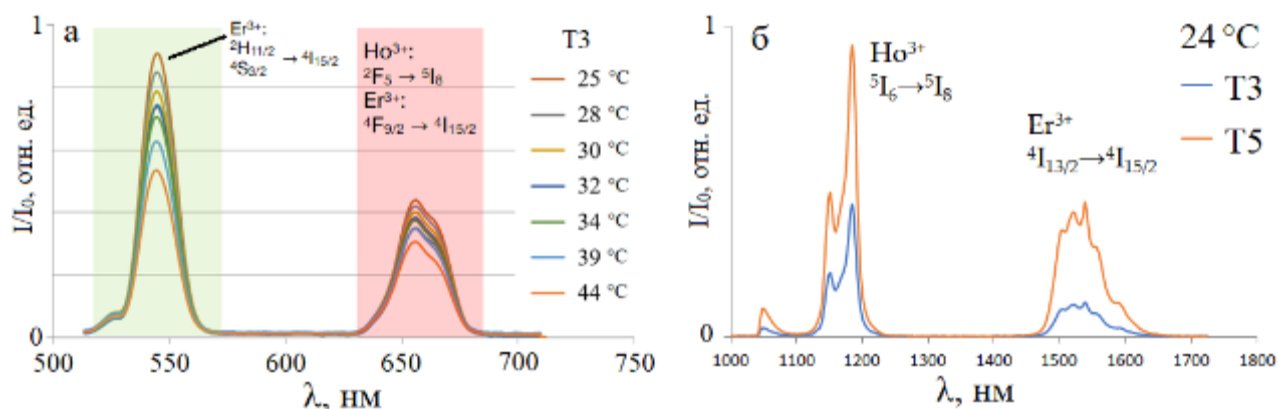


Рис. 64. Спектры люминесценции: *а* – образца матрицы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированной ионами Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 2 мол. % (Т3) в видимой области спектра при температурах 25-44 °С, *б* – образцов матрицы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированной ионами Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 2 мол. % (Т3) и Yb 20 мол. %, Ho 2 мол. % и Er 2 мол. % (Т5) в БИК области спектра при 24 °С.

Полосы спектра в зеленой области (максимумы 525 нм и 550 нм) относятся к переходам ${}^2\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионе Er^{3+} , а полоса люминесценции в красной области спектра 625–675 нм относится к переходам ${}^2\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Ho^{3+} и Er^{3+} , соответственно. В БИК области спектра наблюдаются две полосы люминесценции: 1100–1250 нм и 1450–1650 нм, которые относятся к переходам ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Ho^{3+} и Er^{3+} , соответственно. Полоса на 1050-1100 нм относится к остаточному излучению лазера после использования светофильтра с длиной волны отсечения 1050 нм.

Коэффициент относительной температурной чувствительности S_T обычно рассчитывают по формуле [159]:

$$S_r = \frac{LIR_{T1} - LIR_{T2}}{T_2 - T_1} \times 100\%, \quad (28)$$

где LIR для видимой области спектра рассчитывается как отношение интегральных интенсивностей полос люминесценции в зеленой области спектра:

$$LIR_{GG} = \frac{I_{550 \text{ нм}}}{I_{525 \text{ нм}}} \quad (29)$$

или как отношение интегральных интенсивностей красной и зеленой полос люминесценции

$$LIR_{RG} = \frac{I_{660 \text{ нм}}}{I_{550 \text{ нм}}}, \quad (30)$$

а LIR_{swir} для БИК области спектра рассчитывается как отношение интегральных интенсивностей полосы люминесценции гольмия к полосе люминесценции эрбия

$$LIR_{swir} = \frac{I_{Ho}}{I_{Er}}. \quad (31)$$

Было установлено, что при плотности мощности лазерного излучения 0.3 Вт/см^2 происходит нагрев образца не более чем на 1°C , поэтому саморазогревом образца при определении коэффициента S_r мы пренебрегаем.

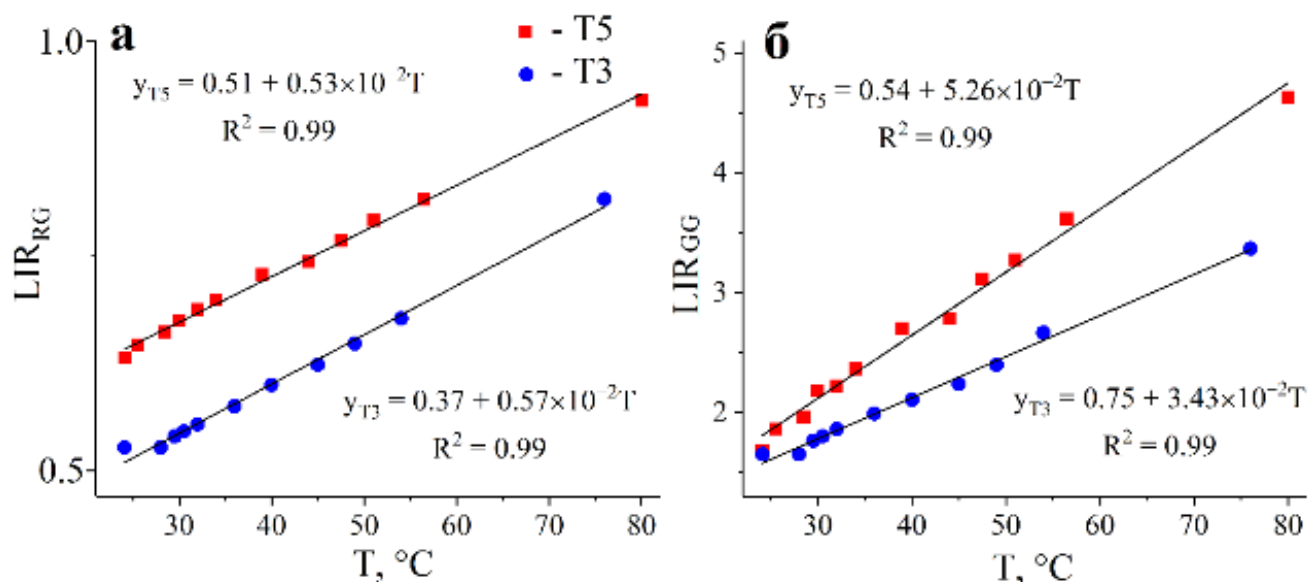


Рис. 65. Зависимости коэффициентов, *а* – LIR_{RG} и *б* – LIR_{GG} от температуры в диапазоне от 24 до 80 °С для образцов матрицы $Ba_{1-x-y}Ln_xNa_yF_{2+x-y}$, легированной ионами Yb 20 мол. %, Ho 3 мол. % и Er 2 мол. % (T3) и Yb 20 мол. %, Ho 2 мол. % и Er 2 мол. % (T5).

Коэффициент относительной температурной чувствительности (S_T) принимают равным тангенсу угла наклона зависимости LIR от T. Использование LIR_{GG} при оценке S_T позволяет добиться увеличения чувствительности на порядок, однако расчет коэффициента относительной температурной чувствительности осложнен близким расположением полос люминесценции Er^{3+} в зеленой области спектра и сложностью в их разрешении.

Из зависимостей LIR_{RG} и LIR_{GG} от температуры (рис. 65) следует, что люминесценция в видимом диапазоне образца $Ba_{1-x-y}Ln_xNa_yF_{2+x-y}$, легированного ионами Yb 20 мол. %, Ho 2 мол. % и Er 2 мол. %, (T5) имеет бóльшую температурную чувствительность. Можно сделать вывод, что увеличение соотношения Er^{3+}/Ho^{3+} приводит к повышению коэффициента относительной температурной чувствительности S_T в видимом диапазоне.

В БИК диапазоне образец $Ba_{1-x-y}Ln_xNa_yF_{2+x-y}$, легированный Yb 20 мол. %, Ho 2 мол. % и Er 2 мол. % (T5) также обладает лучшими спектральными характеристиками: интенсивность люминесценции выше, а значение LIR_{swir} при

24 °С ближе к единице, что позволяет точнее оценивать S_T при повышении температуры, так как интенсивность полосы Ho^{3+} значительно увеличивается при увеличении температуры.

В среднем значения коэффициента S_T , рассчитанного по отношению зеленых полос люминесценции (LIR_{GG}), для фторидных матриц находятся в диапазоне 1.1-3.5 $\% \times \text{K}^{-1}$ [160]. Значения коэффициентов S_T в БИК области спектра сопоставимы с литературными значениями для люминофоров на основе фторидных матриц, см. табл. 28.

Табл. 28. Сравнение коэффициента относительной температурной чувствительности оптического термометра на основе матрицы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$ с литературными аналогами, легированными ионами Yb, Ho и Er.

Матрица, легированная ионами Yb, Ho и Er	Температурный диапазон, К	$S_T, \% \times \text{K}^{-1}$	Ссылка
NaLuF_4	293–568	0.21	[159]
$\beta\text{-NaYF}_4$	298–323	0.85	[214]
Sr_2LuF_7	293–329	0.80	[215]
$\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$	296–316	0.34	Настоящая работа

Таким образом, в настоящей работе впервые методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия была получена матрица на основе фторида бария, легированная гадолинием, натрием и РЗЭ, со структурой, аналогичной структуре фазы T в двойной системе $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$, и была продемонстрирована возможность применения этой матрицы в качестве оптического двухдиапазонного термометра. Коэффициент относительной температурной чувствительности в видимой области спектра в диапазоне температур от 24 до 80 °С составляет 5.26 $\% \times \text{K}^{-1}$, а в БИК диапазоне при температурах от 24 до 44 °С составляет 0.34 $\% \times \text{K}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения высокодисперсных твердофазных соединений – CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 и NaYF_4 – кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия. Определены условия формирования однофазных порошков CaF_2 (400 °C, 1 ч, трехкратный мольный избыток NaF), SrF_2 (400 °C, 1 ч, трехкратный мольный избыток NaF), BaF_2 (400 °C, 1 ч, пятикратный мольный избыток NaF), LaF_3 (450 °C, 2 ч, пятикратный мольный избыток NaF) и $\beta\text{-NaYF}_4$ (450 °C, 2 ч, двукратный мольный избыток NaF).

2. Установлено, что кристаллизацией из расплава NaNO_3 в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ при температурах выше 450 °C может быть получен непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$. Продемонстрировано, что в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в присутствии расплава нитрата натрия твердые растворы состава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ претерпевают распад на компоненты при температуре ниже 450 °C, а состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ – ниже 400 °C.

3. Проведен анализ изотермического сечения при 750 °C двойных систем $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Подтверждено существование в этих условиях фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd , со структурой тригонально-искаженного флюорита и областью гомогенности в диапазоне от 40 до 45 мол. % LnF_3 . Определены границы области существования однофазных твердых растворов на основе BaF_2 со структурой флюорита: до 30 мол. % PrF_3 и до 25 мол. % NdF_3 . Показано, что в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ область существования соответствующего твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ограничена значениями $x = 0.50\text{-}0.55$.

4. Разработан метод получения высокодисперсных твердых растворов на основе CaF_2 и NaYF_4 , легированных Yb, Er, кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия. Полученные люминофоры обладают высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции – до 4.76%.

5. Разработан способ получения кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора состава $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ с высокой удельной ионной проводимостью (2.3×10^{-4} См/см при 500 K).

6. Методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия получен новый люминесцентный термометр на основе тетрагональной фазы состава $Ba_{1-x-y}Ln_xNa_yF_{2+x-y}$ ($x = 0.42-0.52$, $y = 0.02-0.08$, $Ln = Gd, Yb, Ho, Er$). Полученный материал характеризуется высокими коэффициентами относительной температурной чувствительности в двух спектральных диапазонах при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 974 нм – $5.26 \% \times K^{-1}$ в видимом и $0.34 \% \times K^{-1}$ в ближнем инфракрасном диапазонах.

Благодарности

Автор посвящает диссертацию памяти своего учителя д.х.н., проф. Федорова Павла Павловича, который был его наставником и проводником в мир науки.

Автор искренне благодарит к.х.н. Кузнецова С.В. за всестороннюю поддержку, к.х.н. Лысакову Е.И., к.х.н. Баранчикова А.Е. и д.х.н. Егорышеву А.В. за ценные комментарии и обсуждение, к.х.н. Маякову М.Н. за неоценимую помощь в начале исследовательского пути, к.ф.-м.н. Воронова В.В. за помощь и наставление при выполнении рентгенофазового анализа, к.ф.-м.н. Сорокина Н.И. за проведение импедансной спектроскопии, к.ф.-м.н. Поминову Д.В. за проведение люминесцентной спектроскопии, к.х.н. Лугинину А.А. за помощь и наставление при проведении химического анализа, к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю. за проведение просвечивающей электронной микроскопии, к.х.н. Япрынцева А.Д. за помощь и наставление при проведении растровой электронной микроскопии, к.х.н. Короткову Н.А. за проведение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, к.т.н. Ермакову Ю.А., Пройдакову В.Ю. и Котцова С.Ю. за помощь при проведении ряда экспериментов.

Автор благодарит своих родных и близких за моральную поддержку.

Список сокращений и условных обозначений

БИК – ближний инфракрасный [*диапазон*]

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ИЖ – ионная жидкость

ИК – инфракрасный [*диапазон*]

КПД – коэффициент полезного действия

КЧ – координационное число

ОКР – область когерентного рассеяния

ОС.Ч – особо чистый

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПДК_{мр} – предельно-допустимая максимальная разовая концентрация

ПР – произведение растворимости

Пр. гр. – пространственная группа симметрии

РЗЭ – редкоземельный элемент

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолетовый [*диапазон*]

ФИБ – фторид-ионные батареи

ФТ – фотоакустическая томография

Х.Ч. – химически чистый

Ч. – чистый

Ч.Д.А. – чистый для анализа

ЩЭ – щелочной элемент

ЩЗЭ – щелочноземельный элемент

ЭВЛ – энергетический выход люминесценции

экв. – эквивалентный

ЭМИ – электромагнитное излучение

BSE – обратно-рассеянные электроны

FIR – отношение интегральных интенсивностей полос люминесценции

FWHM – Ширина на половине высоты

HCFC-142b – 1-хлоро-1,1-дифторэтан

HITEC – эвтектическая смесь NaNO_2 - NaNO_3 - KNO_3

ICDD – International Centre for Diffraction Data

JCPDS – Joint Committee on Power Diffraction Standards

VDF – винилиденфторид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Sobolev, B. P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides / B.P. Sobolev. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans: Barcelona, 2000. – 521 p.
- [2] Yoshimura, M.; Kim, K.; Somiya, S. Revised Subsolidus Phase Diagram of the System SrF_2 - LaF_3 . – DOI 10.1016/0167-2738(86)90336-X // Solid State Ionics. – 1986. – V. 18–19. – P. 1211–1215.
- [3] Бацанова, Л. Р.; Куприянова, А. К.; Дорошенко, В. И. Исследование взаимодействия нитратов редкоземельных элементов с фторидом натрия в расплаве NaNO_3 // Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1876–1877.
- [4] Greis, O.; Cader, M. S. R. Polymorphism of High-Purity Rare Earth Trifluorides. – DOI 10.1016/0040-6031(85)85329-6 // Thermochimica Acta. – 1985. – V. 87. – P. 145–150.
- [5] Рабинович, В. А.; Хавин, З. Я. Краткий химический справочник. - изд. 2-е, испр. и доп. – Химия, 1978. – 392 с.
- [6] Mioduski, T.; Gumiński, C.; Zeng, D. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 100. Rare Earth Metal Fluorides in Water and Aqueous Systems. Part 1. Scandium Group (Sc, Y, La). – DOI 10.1063/1.4866773 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2014. – V. 43. – № 1. – 013105.
- [7] Komandin, G. A.; Spector, I. E.; Fedorov, P. P.; Kuznetsov, S. V.; Ushakov, S. N.; Uslamina, M. A.; Nishchev, K. N.; Garibin, E. A. Long-Wavelength Optical Properties of the $\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.33}\text{F}_2$ Solid Solution Single Crystals. – DOI 10.1016/j.optmat.2022.112267 // Optical Materials. – 2022. – V. 127. – 112267.
- [8] Ponader, C. W.; Youngman, R. E.; Smith, C. M. Structural Studies of $(\text{Ca},\text{Sr})_2$ Single Crystals with Raman and NMR Spectroscopies. – DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00273.x // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V. 88. – № 9. – P. 2447–2450.
- [9] Федоров, П. П. Корреляция температур плавления и размытого фазового перехода у дифторидов со структурой флюорита // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70. – № 2. – С. 365–367.
- [10] Rubloff, G. W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.662 // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – № 2. – P. 662–684.
- [11] Verstraete, M.; Gonze, X. First-Principles Calculation of the Electronic, Dielectric, and Dynamical Properties of CaF_2 . – DOI 10.1103/PhysRevB.68.195123 // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – № 19. – P. 195123.
- [12] Andrade, A. B.; Ferreira, N. S.; Valerio, M. E. G. Particle Size Effects on Structural and Optical Properties of BaF_2 Nanoparticles. – DOI 10.1039/C7RA01582H // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – № 43. – P. 26839–26848.

[13] Krupa, J. C.; Queffelec, M. UV and VUV Optical Excitations in Wide Band Gap Materials Doped with Rare Earth Ions: 4f–5d Transitions. – DOI 10.1016/S0925-8388(96)02725-9 // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – V. 250. – № 1–2. – P. 287–292.

[14] Chong, K.; Hirai, T.; Kawai, T.; Hashimoto, S.; Ohno, N. Optical Properties of Bi³⁺ Ions Doped in NaYF₄. – DOI 10.1016/j.jlumin.2006.01.136 // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 122–123. – P. 149–151.

[15] Иванов-Шиц, А. К.; Мурин, И. В. Ионика твердого тела. Т. 2. - СПб.: СПбГУ, 2010. - 1000 с.

[16] Сорокин, Н. И.; Соболев, Б. П. Собственная фтор-ионная проводимость кристаллических матриц фторидных супериоников: BaF₂ (тип флюорита) и LaF₃ (тип тисонита). – DOI 10.21883/FTT.2019.01.46893.181 // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – № 1. – С. 53.

[17] Schröter, W.; Nölting, J. Specific Heats of Crystals with the Fluorite Structure. – DOI 10.1051/jphyscol:1980605 // J. Phys. Colloques. – 1980. – V. 41. – (C6). – P. C6-20-C6-23.

[18] Zalkin, A.; Templeton, D. H. The Crystal Structures of YF₃ and Related Compounds. – DOI 10.1021/ja01106a052 // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – № 10. – P. 2453–2458.

[19] Соболев, Б. П. Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия в трифторидах редкоземельных элементов (R) и системах RF₃ – R'F₃. – DOI 10.31857/S0023476120040220 // Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – № 4. – С. 528–539.

[20] Maguer, J.-J.; Crosnier-Lopez, M. P.; Courbion, G. «Chimie Douce» Synthesis and Ab Initio Structure Determination of (H₃O)Yb₃F₁₀·H₂O: A Diamond Type Stacking of UOA[8]. – DOI 10.1006/jssc.1996.7145 // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 128. – P. 42–51.

[21] Lucier, B. E. G.; Johnston, K. E.; Arnold, D. C.; Lemyre, J.-L.; Beaupré, A.; Blanchette, M.; Ritcey, A. M.; Schurko, R. W. Comprehensive Solid-State Characterization of Rare Earth Fluoride Nanoparticles. – DOI 10.1021/jp408148b // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – № 2. – P. 1213–1228.

[22] Федоров, П. П. Определение продолжительности отжигов при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37. – № 8. – С. 1891–1894.

[23] Yashima, M.; Takashina, H.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable–Stable Phase Diagram in the ZrO₂–CeO₂ System. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07064.x // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77. – № 7. – P. 1869–1874.

[24] Федоров, П. П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – № 11. – С. 1792–1818.

[25] Федоров, П. П.; Кузнецов, С. В.; Воронов, В. В.; Яроцкая, И. В.; Арбенина, В. В. Синтез порошка NaYF_4 методом мягкой химии // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 11. – С. 1802–1806.

[26] Bard, A. B.; Zhou, X.; Xia, X.; Zhu, G.; Lim, M. B.; Kim, S. M.; Johnson, M. C.; Kollman, J. M.; Marcus, M. A.; Spurgeon, S. R.; Perea, D. E.; Devaraj, A.; Chun, J.; De Yoreo, J. J.; Pauzauskie, P. J. A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires. – DOI 10.1021/acs.chemmater.9b04076 // Chemistry of Materials. – 2020. – V. 32. – № 7. – P. 2753–2763.

[27] Fedorov, P. P. Comment on “A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires”. – DOI 10.1021/acs.chemmater.0c01515 // Chemistry of Materials. – 2021. – V. 33. – № 10. – P. 3859–3861.

[28] Bard, A. B.; Zhou, X.; Xia, X.; Zhu, G.; Lim, M. B.; Kim, S. M.; Johnson, M. C.; Kollman, J. M.; Marcus, M. A.; Spurgeon, S. R.; Perea, D. E.; Devaraj, A.; Chun, J.; De Yoreo, J. J.; Pauzauskie, P. J. Reply to Comment on “A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires”. – DOI 10.1021/acs.chemmater.0c04469 // Chemistry of Materials. – 2021. – V. 33. – № 10. – P. 3862–3864.

[29] Liang, X.; Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. Synthesis of NaYF_4 Nanocrystals with Predictable Phase and Shape. – DOI 10.1002/adfm.200600807 // Advanced Functional Materials. – 2007. – V. 17. – № 15. – P. 2757–2765.

[30] Yu, W.; Xu, W.; Song, H.; Zhang, S. Temperature-Dependent Upconversion Luminescence and Dynamics of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanocrystals: Influence of Particle Size and Crystalline Phase. – DOI 10.1039/C3DT53562B // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – № 16. – P. 6139–6147.

[31] Olkhovaya, L. A.; Fedorov, P. P.; Ikrami, D. D.; Sobolev, B. P. Phase Diagrams of $\text{MgF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ Systems. – DOI 10.1007/bf01903660 // Journal of Thermal Analysis. – 1979. – V. 15. – P. 355–360.

[32] Sobolev, B. P.; Fedorov, P. P. Phase Diagrams of the $\text{CaF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ Systems I. Experimental. – DOI 10.1016/0022-5088(78)90087-5 // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – V. 60. – № 1. – P. 33–46.

[33] Švantner, M.; Mariani, E.; Fedorov, P. P.; Sobolev, B. P. Solid Solution with Fluorite Structure in the $\text{CaF}_2\text{–LaF}_3$ System. – DOI 10.1002/crat.19790140319 // Crystal Research and Technology. – 1979. – V. 14. – № 3. – P. 365–369.

[34] Федоров, П. П. Причины появления точек перегиба на кривых распада твердых растворов // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – № 10. – С. 1724–1728.

[35] Sobolev, B. P.; Seiranian, K. B. Phase Diagrams of Systems $\text{SrF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$. II. Fusibility of Systems and Thermal Behavior of Phases. – DOI 10.1016/0022-4596(81)90268-1 // Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – V. 39. – P. 337–344.

[36] Sobolev, B. P.; Seiranian, K. B.; Garashina, L. S.; Fedorov, P. P. Phase Diagrams of the $\text{SrF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ Systems Part I.—X-Ray Characteristics of Phases. – DOI 10.1016/0022-4596(79)90057-4 // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – V. 28. – № 1. – P. 51–58.

[37] Sobolev, B. P.; Tkachenko, N. L. Phase Diagrams of $\text{BaF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ Systems. – DOI 10.1016/0022-5088(82)90067-4 // Journal of the Less Common Metals. – 1982. – V. 85. – P. 155–170.

[38] Greis, O.; Kieser, M. Electron Diffraction from Single Crystals of $\text{Ba}_4\text{Pr}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Nd}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ and $\text{Ba}_4\text{Dy}_3\text{F}_{17}$. – DOI 10.1016/0022-5088(80)90376-8 // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – V. 75. – № 1. – P. 119–123.

[39] Золотова, К. Н.; Колбанев, И. В.; Ардашникова, Е. И.; Абакумов, А. М.; Долгих, В. А. Изучение взаимодействия в системах $\text{NdF}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr}$) // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 10. – С. 1705–1713.

[40] Greis, O.; Haschke, J. M. Rare Earth Fluorides. – DOI 10.1016/S0168-1273(82)05008-9 // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier, 1982. – V. 5. – P. 387–460.

[41] Kieser, M.; Greis, O. Darstellung und Eigenschaften der Fluoritüberstrukturphasen $\text{Ba}_4\text{SE}_3\text{F}_{17}$ mit $\text{SE} = \text{Ce-Nd, Sm-Lu}$ und Y . – DOI 10.1002/zaac.19804690123 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1980. – V. 469. – № 1. – P. 164–171.

[42] Федоров, П. П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 11. – С. 1825–1844.

[43] Гарашина, Л. С. Исследование составов и кристаллической структуры фаз в системах $\text{CaF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$: дис. ... канд. хим. наук: / Гарашина Людмила Соломоновна. - М., 1969. – 208 с.

[44] Попов, П. А.; Федоров, П. П. Теплопроводность фторидных оптических материалов; Брянск: Группа компаний "Десяточка", 2012. - 210 с.

[45] Fedorov, P. P. Association of Point Defects in Non-Stoichiometric $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Fluorite-Type Solid Solutions. // Bulletin de la Société Catalane de Chimie. – 1991. – V. XII. – № 2. – P. 349–381.

[46] Федоров, П. П.; Маякова, М. Н.; Кузнецов, С. В.; Воронов, В. В. Низкотемпературное фазообразование в системе $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$. – DOI 10.7868/S0044457X17090069 // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 9. – С. 1179–1183.

[47] Karbowiak, M.; Cichos, J. Does BaYF_5 Nanocrystals Exist? – The $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ Solid Solution Revisited Using Photoluminescence Spectroscopy. – DOI 10.1016/j.jallcom.2016.02.255 // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 673. – P. 258–264.

[48] Huang, X.; Jiang, L.; Li, X.; He, A. Manipulating Upconversion Emission of Cubic $\text{BaGdF}_5\text{:Ce}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals through Controlling Ce^{3+} Doping. – DOI

10.1016/j.jallcom.2017.05.320 // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 721. – P. 374–382.

[49] Polyakov, V.; Gadzhimagomedova, Z.; Kirsanova, D.; Soldatov, A. Synthesis Optimization of $\text{BaGdF}_5\text{:x}\%\text{Tb}^{3+}$ Nanophosphors for Tunable Particle Size. – DOI 10.3390/ma15238559 // Materials. – 2022. – V. 15. – № 23. – P. 8559.

[50] Pavlova, L. N.; Fedorov, P. P.; Ol'khovaya, L. A.; Ikrami, D. D.; Sobolev, B. P. Ordering of Heterovalent Solid Solution with the Fluorite Structure in the $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ System. // Crystallography Reports. – 1993. – V. 38. – № 2. – P. 221–224.

[51] Максимов, Б. А.; Соланс, Х.; Дудка, А. П.; Генкина, Е. А.; Барда-Фонт, М.; Бучинская, И. И.; Лошманов, А. А.; Голубев, А. М.; Симонов, В. И.; Фонт-Альтаба, М.; Соболев, Б. П. Кристаллическая структура $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$), формирующаяся на основе матрицы флюорита. Упорядочение катионов и особенности анионного мотива. // Кристаллография. – 1996. – Т. 41. – № 1. – С. 51–59.

[52] Fedorov, P. P.; Luginina, A. A.; Kuznetsov, S. V.; Osiko, V. V. Nanofluorides. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2011.06.025 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132. – № 12. – P. 1012–1039.

[53] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. – DOI 10.1107/S0567739476001551 // Acta Crystallographica, Section A. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

[54] Qin, X.; Liu, X. First-Principles Calculations of Strain Engineering in NaYF_4 -Based Nanocrystals with Hydroxyl Impurities. – DOI 10.1039/D1NR06904G // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – № 46. – P. 19561–19567.

[55] Vanetsev, A.; Kaldvee, K.; Puust, L.; Keepend, K.; Nefedova, A.; Fedorenko, S.; Baranchikov, A.; Sildos, I.; Rähn, M.; Sammelselg, V.; Orlovskii, Y. Relation of Crystallinity and Fluorescent Properties of $\text{LaF}_3\text{:Nd}^{3+}$ Nanoparticles Synthesized with Different Water-Based Techniques. – DOI 10.1002/slct.201701075 // ChemistrySelect. – 2017. – V. 2. – № 17. – P. 4874–4881.

[56] Sobolev, B. P.; Fedorov, P. P.; Shteynberg, D. B.; Sinitsyn, B. V.; Shakhkalamian, G. S. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. I. The Influence of Oxygen on Phase Transition Temperatures. – DOI 10.1016/0022-4596(76)90220-6 // Journal of Solid State Chemistry. – 1976. – V. 17. – № 1–2. – P. 191–199.

[57] Федоров, П. П.; Маякова, М. Н. Комментарий к статье “Люминесцентный визуализатор лазерного излучения двухмикрометрового диапазона на основе $\text{BiF}_3\text{:Ho}^{3+}$ ”, авторы А. П. Савикин, А. С. Егоров, А. В. Будруев, И. А. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 10. – С. 1516–1519. – DOI 10.1134/S0044461818100171.

[58] Messier, D. R. Kinetics of Hydrolysis of Single Crystal CaF_2 from 1000° to 1120°C . – DOI 10.1149/1.2411227 // Journal of the Electrochemical Society. – 1968. – V. 115. – № 4. – P. 397–401.

[59] Warf, J. C.; Cline, W. D.; Tevebaugh, R. D. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides. – DOI 10.1021/ac60086a019 // Analytical Chemistry. – 1954. – V. 26. – № 2. – P. 342–346.

[60] Кузнецов, С. В.; Осико, В. В.; Ткаченко, Е. А.; Федоров, П. П. Неорганические нанофториды и наноккомпозиты на их основе. – DOI 10.1070/RC2006v075n12ABEH003637 // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 12. – С. 1193–1211.

[61] Yonezawa, S.; Jae-Ho, K.; Takashima, M. Pyrohydrolysis of Rare-Earth Trifluorides in Moist Air. – DOI 10.1016/S1293-2558(02)00039-0 // Solid State Sciences. – 2002. – V. 4. – № 11–12. – P. 1481–1485.

[62] Banks, C. V.; Burke, K. E.; O’Laughlin, J. W. The Determination of Fluorine in Rare Earth Fluorides by High Temperature Hydrolysis. – DOI 10.1016/S0003-2670(00)88149-0 // Analytica Chimica Acta. – 1958. – V. 19. – P. 239–243.

[63] Zakiryanova, I. D.; Mushnikov, P. N.; Nikolaeva, E. V.; Zaikov, Y. P. Mechanism and Kinetics of Interaction of FLiNaK-CeF_3 Melt with Water Vapors and Oxygen in the Air Atmosphere. – DOI 10.3390/pr11040988 // Processes. – 2023. – V. 11. – № 4. – P. 988.

[64] Федоров, П. П.; Маякова, М. Н.; Кузнецов, С. В.; Воронов, В. В.; Осико, В. В.; Ермаков, Р. П.; Гонтарь, И. В.; Тимофеев, А. А.; Исхакова, Л. Д. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 3–4. – С. 56–60.

[65] Fedorov, P. P.; Osiko, V. V. Crystal Growth of Fluorides. In Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials; Capper, P., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp. 339–355. – DOI 10.1002/9780470012086.ch11.

[66] Bamberger, C. E. Experimental Techniques in Molten Fluoride Chemistry. In Advances in Molten Salt Chemistry; Braunstein, J., Mamantov, G., Smith, G. P., Eds.; Springer US: Boston, MA. – 1975. – с. 177–248. DOI 10.1007/978-1-4615-8270-0_4.

[67] Mayakova, M. N.; Voronov, V. V.; Iskhakova, L. D.; Kuznetsov, S. V.; Fedorov, P. P. Low-Temperature Phase Formation in the $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ System. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2016.05.008 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – V. 187. – P. 33–39.

[68] Маякова, М. Н. Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 05.27.06 / Маякова Мария Николаевна. - М., 2019. - 168 с.

[69] Ermakova, J. A.; Madirov, E. I.; Fedorov, P. P.; Alexandrov, A. A.; Kuznetsov, S. V. Effect of the Fluorinating Agent Type (NH_4F , NaF , KF) on the Particle Size and Emission Properties of $\text{SrF}_2\text{:Yb:Er}$ Luminophores. – DOI

10.1039/D3TC03926A // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – V. 12. – № 4. – P. 1406–1411.

[70] Rozhnova, Yu. A.; Kuznetsov, S. V.; Luginina, A. A.; Voronov, V. V.; Ryabova, A. V.; Pominova, D. V.; Ermakov, R. P.; Usachev, V. A.; Kononenko, N. E.; Baranchikov, A. E.; Ivanov, V. K.; Fedorov, P. P. New $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2-x-z}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Er}$) Solid Solution as Precursor for High Efficiency up-Conversion Luminophor and Optical Ceramics on the Base of Strontium Fluoride. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2016.01.055 // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 172. – P. 150–157.

[71] Ermakova, Yu. A.; Alexandrov, A. A.; Fedorov, P. P.; Ivanov, V. K.; Voronov, V. V.; Pasternak, D. G.; Uvarov, O. V.; Kuznetsov, S. V. Synthesis of Single-Phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ Solid Solutions by Co-Precipitation from Aqueous Solutions. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2022.106932 // Solid State Sciences. – 2022. – V. 130. – P. 106932.

[72] Dai, Q.; Weir, M. D.; Ruan, J.; Liu, J.; Gao, J.; Lynch, C. D.; Oates, T. W.; Li, Y.; Chang, X.; Xu, H. H. K. Effect of Co-Precipitation plus Spray-Drying of Nano- CaF_2 on Mechanical and Fluoride Properties of Nanocomposite. – DOI 10.1016/j.dental.2021.03.020 // Dental Materials. – 2021. – V. 37. – № 6. – P. 1009–1019.

[73] Kuznetsov, S. V.; Kozlova, A. N.; Voronov, V. V.; Pominova, D. V.; Ryabova, A. V.; Ermakov, R. P.; Gavrichev, K. S.; Baranchikov, A. E.; Khoroshilov, A. V.; Fedorov, P. P. Synthesis and Luminescence Characteristics of $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ Powders Produced by Coprecipitation from Aqueous Solutions. – DOI 10.1134/S0036023618030130 // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 63. – № 3. – P. 293–302.

[74] Pudovkin, M. S.; Zelenikhin, P. V.; Shtyreva, V.; Morozov, O. A.; Koryakovtseva, D. A.; Pavlov, V. V.; Osin, Y. N.; Evtugyn, V. G.; Akhmadeev, A. A.; Nizamutdinov, A. S.; Semashko, V. V. Coprecipitation Method of Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ (C Pr = 3, 7, 12, 20, 30%) Nanoparticles. – DOI 10.1155/2018/8516498 // Journal of Nanotechnology. – 2018. – V. 2018. – P. 1–9.

[75] Martínez-Esaín, J.; Ros, J.; Faraudo, J.; Ricart, S.; Yáñez, R. Tailoring the Synthesis of LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$ and Y) Nanocrystals via Mechanistic Study of the Coprecipitation Method. – DOI 10.1021/acs.langmuir.7b03454 // Langmuir. – 2018. – V. 34. – № 22. – P. 6443–6453.

[76] Abiev, R. Sh.; Kudryashova, Y. S.; Zdravkov, A. V.; Fedorenko, N. Yu. Micromixing and Co-Precipitation in Continuous Microreactors with Swirled Flows and Microreactors with Impinging Swirled Flows. – DOI 10.3390/inorganics11020049 // Inorganics. – 2023. – V. 11. – № 2. – P. 49.

[77] Abiev, R. Sh.; Potekhin, D. A. Studying the Quality of Micromixing in a Single-Stage Microreactor with Intensively Swirled Flows. – DOI

10.1134/S0040579523060015 // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2023. – V. 57. – № 6. – P. 1313–1327.

[78] Abiev, R. Sh.; Zdravkov, A. V.; Kudryashova, Yu. S.; Alexandrov, A. A.; Kuznetsov, S. V.; Fedorov, P. P. Synthesis of Strontium Fluoride Nanoparticles in a Microreactor with Intensely Swirling Flows. – DOI 10.17586/2220-8054-2024-15-1-115-121 // Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2024. – V. 15. – № 1. – С. 115–121.

[79] Абиев Р. Ш. Патент на изобретение №2736287 «Микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов» // Приоритет от 01 ноября 2019. Оpubл. 13 ноября 2020.

[80] Абиев, Р. Ш.; Здравков, А. В.; Кудряшова, Ю. С.; Александров, А. А.; Кузнецов, С. В.; Федоров, П. П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками. – DOI 10.31857/S0044457X21070023 // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 7. – С. 929–934.

[81] Razumkova, I. A.; Sedykh, A. E.; Denisenko, Y. G.; Müller-Buschbaum, K. Synthesis and Luminescence Properties of β -NaRE_{0.95}Eu_{0.05}F₄ (RE = Y, Lu). – DOI 10.1016/j.jiec.2020.09.008 // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – V. 92. – P. 218–225.

[82] Li, C.; Yang, J.; Yang, P.; Lian, H.; Lin, J. Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides LnF₃ (Ln = La to Lu) Nano-/Microcrystals with Multiform Structures and Morphologies. – DOI 10.1021/cm800279h // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – № 13. – P. 4317–4326.

[83] Булатова Т. С.; Бетина А. А.; Носов В. Г.; Колесников И. Е.; Богачев Н. А.; Скрипкин М. Ю.; Хайруллина Е. М.; Мерещенко А. С. Морфология и люминесцентные свойства микрокристаллических антистоксовых люминофоров NaYF₄, легированных ионами иттербия(III) и гольмия(III). – DOI 10.31857/S0044460X23080140 // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93. – № 8. – С. 1292–1299.

[84] Видякина, А. А.; Жеглов, Д. А.; Олейник, А. В.; Фрейнкман, О. В.; Колесников, И. Е.; Богачев, Н. А.; Скрипкин, М. Ю.; Мерещенко, А. С. Микрокристаллические антистоксовые люминофоры NaYF₄, легированные ионами иттербия, эрбия и лутеция. – DOI 10.31857/S0044460X21050140 // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91. – № 5. – С. 763–769.

[85] Zhang, D.; Ding, M.; Dong, B.; Zhen, Y.; Chang, Q. Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Mesocrystals: One-Pot Hydrothermal Synthesis, Formation Mechanism and Multicolor up-/down-Converted Luminescence for Anti-Counterfeiting and Fingerprint Detection. – DOI 10.1016/j.ceramint.2019.07.001 // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 16. – P. 20307–20315.

[86] Coura, R. L. C.; Andrade, A. B.; Monteiro, T. J.; Novais, S. M. V.; Macedo, Z. S.; Valerio, M. E. G. Photoluminescent Properties of BaF₂ Scintillator-Polystyrene Composite Films under Vacuum Ultraviolet Radiation. – DOI

10.1016/j.materresbull.2020.111159 // Materials Research Bulletin. – 2021. – V. 135. – P. 111159.

[87] Namagal, S.; Victor Jaya, N. Concentration-Induced Morphological Changes of Biocompatible La^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} Tri-Doped NaYF_4 Compounds. – DOI 10.1007/s00339-023-06494-4 // Applied Physics A. – 2023. – V. 129. – № 3. – P. 206.

[88] Homann, C.; Krukewitt, L.; Frenzel, F.; Grauel, B.; Würth, C.; Resch-Genger, U.; Haase, M. $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ Core/Shell Nanocrystals with High Upconversion Luminescence Quantum Yield. DOI 10.1002/anie.201803083 // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. V. 57. – № 28. – P. 8765–8769.

[89] Pominova, D.; Proydakova, V.; Romanishkin, I.; Ryabova, A.; Kuznetsov, S.; Uvarov, O.; Fedorov, P.; Loschenov, V. Temperature Sensing in the Short-Wave Infrared Spectral Region Using Core-Shell $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}$, Ho^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$ Nanothermometers. – DOI 10.3390/nano10101992 // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 1992.

[90] Su, Y.; Liu, X.; Lei, P.; Xu, X.; Dong, L.; Guo, X.; Yan, X.; Wang, P.; Song, S.; Feng, J.; Zhang, H. Core-Shell-Shell Heterostructures of $\alpha\text{-NaLuF}_4\text{:Yb/Er}/\text{NaLuF}_4\text{:Yb}/\text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) with Remarkably Enhanced Upconversion Luminescence. – DOI 10.1039/C6DT01005A // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – № 27. – P. 11129–11136.

[91] Liu, J.; Chen, G.; Hao, S.; Yang, C. Sub-6 nm Monodisperse Hexagonal Core/Shell NaGdF_4 Nanocrystals with Enhanced Upconversion Photoluminescence. – DOI 10.1039/C6NR08675F // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – № 1. – P. 91–98.

[92] Zhang, D.; Dong, Y.; Li, D.; Jia, H.; Qin, W. Growth Regularity and Phase Diagrams of $\text{NaLu}_{0.795-x}\text{Y}_x\text{F}_4$ Upconversion Nanocrystals Synthesized by Automatic Nanomaterial Synthesizer. – DOI 10.1007/s12274-021-3420-1 // Nano Research. – 2021. – V. 14. – № 12. – P. 4760–4767.

[93] Heise, M.; Scholz, G.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kemnitz, E. Mechanochemical Synthesis, Structure, and Properties of Solid Solutions of Alkaline Earth Metal Fluorides: $\text{M}_{a-x}\text{M}_{xb}\text{F}_2$ ($\text{M}: \text{Ca, Sr, Ba}$). – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.004 // Solid State Sciences. – 2016. – V. 60. – P. 65–74.

[94] Koshelev, A. V.; Grebenev, V. V.; Arkharova, N. A.; Shiryaev, A. A.; Karimov, D. N. Preparation of Rare-Earth Doped NaYF_4 Luminescent Nanoparticles by a High-Energy Ball Milling Process. – DOI 10.1039/D3CE00642E // CrystEngComm. – 2023. – V. 25. – № 33. – P. 4745–4754.

[95] Preishuber-Pflügl, F.; Bottke, P.; Pregartner, V.; Bitschnau, B.; Wilkening, M. Correlated Fluorine Diffusion and Ionic Conduction in the Nanocrystalline F^- Solid Electrolyte $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ — ^{19}F T1(ρ) NMR Relaxation vs. Conductivity Measurements. – DOI 10.1039/C4CP00422A // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – № 20. – P. 9580–9590.

[96] Wilkening, M.; Düvel, A.; Preishuber-Pflügl, F.; Da Silva, K.; Breuer, S.; Sepelak, V.; Heitjans, P. Structure and Ion Dynamics of Mechanosynthesized Oxides and

Fluorides. – DOI 10.1515/zkri-2016-1963 // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 2017. – V. 232. – № 1–3. – P. 107–127.

[97] Preishuber-Pflügl, F.; Wilkening, M. Mechanochemically Synthesized Fluorides: Local Structures and Ion Transport. – DOI 10.1039/C6DT00944A // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – № 21. – P. 8675–8687.

[98] Duvel, A.; Bednarcik, J.; Sepelak, V.; Heitjans, P. Mechanochemical Synthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$: From the Fluorite to the Tysonite Structure. – DOI 10.1021/jp410018t // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – № 13. – P. 7117–7129.

[99] Grenier, A.; Porras-Gutierrez, A. G.; Body, M.; Legein, C.; Chrétien, F.; Raymundo-Piñero, E.; Dollé, M.; Groult, H.; Dambournet, D. Solid Fluoride Electrolytes and Their Composite with Carbon: Issues and Challenges for Rechargeable Solid State Fluoride-Ion Batteries. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b07988 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – № 45. – P. 24962–24970.

[100] Rongeat, C.; Reddy, M. A.; Witter, R.; Fichtner, M. Nanostructured Fluorite-Type Fluorides As Electrolytes for Fluoride Ion Batteries. – DOI 10.1021/jp3117825 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – № 10. – P. 4943–4950.

[101] Breuer, S. F Anion Dynamics in Cation-Mixed Nanocrystalline LaF_3 : SrF_2 . – DOI 10.1007/s10853-018-2361-x // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 53. – № 19. – P. 13562–13572.

[102] Melnikova, N. A.; Ji, Q.; Fei, B.; Glumov, O. V.; Murin, I. V. Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Conducting Solid Electrolytes Based on Tysonite and Fluorite Structures. – DOI 10.1134/S1070363224140044 // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94. – № S1. – P. S28–S35.

[103] Mun, J.; Sim, H. Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards; New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012. – 573 c.

[104] Ghosh, P.; Mudring, A.-V. Phase Selective Synthesis of Quantum Cutting Nanophosphors and the Observation of a Spontaneous Room Temperature Phase Transition. – DOI 10.1039/C6NR00172F // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – № 15. – P. 8160–8169.

[105] Ghosh, P.; Sharma, R. K.; Chouryal, Y. N.; Mudring, A.-V. Size of the Rare-Earth Ions: A Key Factor in Phase Tuning and Morphology Control of Binary and Ternary Rare-Earth Fluoride Materials. – DOI 10.1039/C7RA06741K // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – № 53. – P. 33467–33476.

[106] Zhang, T.; Guo, H.; Qiao, Y. Facile Synthesis, Structural and Optical Characterization of LnF_3 :Re Nanocrystals by Ionic Liquid-Based Hydrothermal Process. – DOI 10.1016/j.jlumin.2009.03.011 // Journal of Luminescence. – 2009. – V. 129. – № 8. – P. 861–866.

[107] Zhong, H.-X.; Hong, J.-M.; Cao, X.-F.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. Ionic-Liquid-Assisted Synthesis of YF_3 with Different Crystalline Phases and Morphologies. –

DOI 10.1016/j.materresbull.2008.06.028 // Materials Research Bulletin. – 2009. – V. 44. – № 3. – P. 623–628.

[108] Zhang, C.; Chen, J.; Zhou, Y.; Li, D. Ionic Liquid-Based “All-in-One” Synthesis and Photoluminescence Properties of Lanthanide Fluorides. – DOI 10.1021/jp802083q // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – № 27. – P. 10083–10088.

[109] Zhang, C.; Chen, J. Facile EG/Ionic Liquid Interfacial Synthesis of Uniform RE^{3+} Doped NaYF_4 Nanocubes. – DOI 10.1039/B919044A // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – № 4. – P. 592–594.

[110] Liu, S.; Hui, Y.; Zhu, L.; Fan, X.; Zou, B.; Cao, X. Synthesis and Luminescence Properties of $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanodisks via Ultrasound Assisted Ionic Liquid Method. – DOI 10.1016/S1002-0721(14)60100-9 // Journal of Rare Earths. – 2014. – V. 32. – № 6. – P. 508–513.

[111] Глазунова, Т. Ю.; Болталин, А. И.; Федоров, П. П. Синтез фторидов кальция, стронция и бария путем термического разложения трифторацетатов. // Журнал неорганической химии. – 2006. – V. 51. – № 7. – P. 1061–1065.

[112] Федоров, П. П.; Осико, В. В.; Басиев, Т. Т.; Орловский, Ю. В.; Дукельский, К. В.; Миронов, И. А.; Демиденко, В. А.; Смирнов, А. Н. Оптическая фторидная нанокерамика. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 5–6. – С. 95–105.

[113] Кузнецов, С. В.; Александров, А. А.; Федоров, П. П. Фторидная оптическая нанокерамика. – DOI 10.31857/S0002337X21060075 // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 6. – С. 583–607.

[114] Закалюкин, Р. М.; Левлевич, Е. А.; Гребенев, В. В.; Глазунова, Т. Ю.; Бузоверов, М. Е.; Кумсков, А. С. Новый метод получения наноразмерных тисонитовых фаз. – DOI 10.31857/S0367676523702411 // Известия Академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – № 10. – С. 1381–1384.

[115] Gulina, L. B.; Weigler, M.; Privalov, A. F.; Kasatkin, I. A.; Groszewicz, P. B.; Murin, I. V.; Tolstoy, V. P.; Vogel, M. Morphological and Dynamical Evolution of Lanthanum Fluoride 2D Nanocrystals at Thermal Treatment. – DOI 10.1016/j.ssi.2020.115354 // Solid State Ionics. – 2020. – V. 352. – № 115354.

[116] Gulina, L. B.; Schäfer, M.; Privalov, A. F.; Tolstoy, V. P.; Murin, I. V.; Vogel, M. Synthesis and NMR Investigation of 2D Nanocrystals of the LaF_3 Doped by SrF_2 . – DOI 10.1016/j.jfluchem.2016.07.006 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – V. 188. – P. 185–190.

[117] Gulina, L. B.; Tolstoy, V. P.; Solovev, A. A.; Gurenko, V. E.; Huang, G.; Mei, Y. Gas-Solution Interface Technique as a Simple Method to Produce Inorganic Microtubes with Scroll Morphology. – DOI 10.1016/j.pnsc.2020.05.001 // Progress in Natural Science: Materials International. – 2020. – V. 30. – № 3. – P. 279–288.

[118] Zhang, L.; Anji Reddy, M.; Fichtner, M. Development of Tysonite-Type Fluoride Conducting Thin Film Electrolytes for Fluoride Ion Batteries. – DOI 10.1016/j.ssi.2014.12.010 // Solid State Ionics. – 2015. – V. 272. – P. 39–44.

[119] Krah, T.; Broßke, D.; Scheurell, K.; Lintner, B.; Kemnitz, E. Novel Aspects in the Chemistry of the Non-Aqueous Fluorolytic Sol–Gel Synthesis of Nanoscaled Homodisperse MgF_2 Sols for Antireflective Coatings. – DOI 10.1039/C5TC03764F // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – № 7. – P. 1454–1466.

[120] Andreev, O. V.; Razumkova, I. A.; Boiko, A. N. Synthesis and Thermal Stability of Rare Earth Compounds REF_3 , $\text{REF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})\text{RE}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Y}$), Obtained from Sulphide Precursors. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2017.12.001 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2018. – V. 207. – P. 77–83.

[121] Razumkova, I. A.; Denisenko, Y. G.; Boyko, A. N.; Ikonnikov, D. A.; Aleksandrovsky, A. S.; Azarapin, N. O.; Andreev, O. V. Synthesis and Upconversion Luminescence in $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}$, Ho^{3+} , $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} and $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} Obtained from Sulfide Precursors. – DOI 10.1002/zaac.201900204 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2019. – V. 645. – № 24. – S. 1393–1401.

[122] Razumkova, I. A. Synthesis of NaYF_4 Compounds from Sulfide Precursors. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2017.10.012 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2018. – V. 205. – P. 1–4.

[123] Fedorov, P. P.; Alexandrov, A. A. Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Mediums. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2019.109374 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – V. 227. – Article number 109374.

[124] Бучинская, И. И. Поведение дифторидов металлов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) в расплаве нитрата натрия. – DOI 10.31857/S0044457X22080049 // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 8. – С. 1146–1150.

[125] Kuznetsov, S. V.; Fedorov, P. P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions. – DOI 10.1134/S0020168508130037 // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44. – № 13. – P. 1434–1458.

[126] Каминский, А. А.; Бугаши, А. В.; Сильянов, С. Н. Кристаллизация и спектроскопические свойства $\text{CsBi}_2\text{F}_7\text{-Nd}^{3+}$. // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 1. – С. 110–112.

[127] Matar, S.; Reau, J.-M.; Grannec, J.; Rabardel, L. On a Low-Temperature Form of KBiF_4 . – DOI 10.1016/0022-4596(83)90227-X // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – V. 50. – № 1. – P. 1–6.

[128] Dombrovski, E. N.; Serov, T. V.; Abakumov, A. M.; Ardashnikova, E. I.; Dolgikh, V. A.; Van Tendeloo, G. The Structural Investigation of $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$. – DOI 10.1016/j.jssc.2003.08.022 // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – № 1. – P. 312–318.

[129] Бучинская, И. И.; Федоров, П. П. Дифторид свинца и системы с его участием. – DOI 10.1070/RC2004v073n04ABEH000811 // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 4. – С. 404–434.

[130] Popov, A. I.; Scharabarin, A. V.; Sukhoverkhov, V. F.; Tchumaevsky, N. A. Synthesis and Properties of Pentavalent Antimony and Bismuth Fluorides. – DOI 10.1002/zaac.19895760128 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1989. – V. 576. – № 1. – P. 242–254.

[131] Бацанова, Л. Р. Фториды редкоземельных элементов. – DOI 10.1070/RC1971v040n06ABEH001932 // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – № 6. – С. 945–979.

[132] Pornpatdetaudom, T.; Serivalsatit, K. Effect of Molten Salts on Synthesis and Upconversion Luminescence of Ytterbium and Thulium-Doped Alkaline Yttrium Fluorides. – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.766.34 // Key Engineering Materials. – 2018. – V. 766. – P. 34–39.

[133] Zhang, X.; Yang, P.; Li, C.; Wang, D.; Xu, J.; Gai, S.; Lin, J. Facile and Mass Production Synthesis of β -NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ 1D Microstructures with Multicolor up-Conversion Luminescence. – DOI 10.1039/c1cc15194k // Chemical Communications. – 2011. – V. 47. – № 44. – P. 12143.

[134] Ding, M.; Lu, C.; Cao, L.; Song, J.; Ni, Y.; Xu, Z. Facile Synthesis of β -NaYF₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, Yb/Tm) Microcrystals with down- and up-Conversion Luminescence. – DOI 10.1007/s10853-013-7285-x // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48. – № 14. – P. 4989–4998.

[135] Ding, M.; Lu, C.; Cao, L.; Huang, W.; Ni, Y.; Xu, Z. Molten Salt Synthesis of Tetragonal LiYF₄:Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln = Er, Tm, Ho) Microcrystals with Multicolor Upconversion Luminescence. – DOI 10.1039/c3ce40477c // CrystEngComm. – 2013. – V. 15. – № 30. – P. 6015.

[136] Niu, N.; He, F.; Wang, L.; Wang, L.; Wang, Y.; Gai, S.; Yang, P. Tuning Upconversion Luminescence of LiYF₄:Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ Microcrystals Synthesized Through a Molten Salt Process. – DOI 10.1166/jnn.2014.7976 // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – V. 14. – № 5. – P. 3509–3514.

[137] Ding, M.; Xi, J.; Yin, S.; Ji, Z. Molten Salt Synthesis, Growth Mechanism of β -NaYF₄ and Tunable Luminescence Properties of β -NaYF₄:Tb³⁺ Microrods. – DOI 10.1016/j.spmi.2015.03.026 // Superlattices and Microstructures. – 2015. – V. 83. – P. 390–400.

[138] Ha, J.-W.; Sohn, E.-H.; Park, I. J.; Lee, S.-B. Preparation of CaF₂ Microspheres by Thermal Decomposition of Trifluoroacetate Precursor in Molten Salt Medium. – DOI 10.1016/j.matlet.2017.08.029 // Materials Letters. – 2017. – V. 209. – P. 357–359.

[139] Икрами, Д. Д.; Ольховая, Л. А.; Лугинина, А. А. Синтез фторида магния для оптической керамики. // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13. – № 7. – С. 1238–1241.

[140] Лугинина А. А. Авторское свидетельство №998352 «Способ получения фторидов кальция, стронция и бария» / Лугинина А. А.; Ольховая, Л. А.; Рейтеров, В. М.; Икрами, Д. Д. Опубл. 23 февраля 1982.

[141] Pokhrel, M.; Gupta, S. K.; Perez, A.; Modak, B.; Modak, P.; Lewis, L. A.; Mao, Y. Up- and Down-Convertible $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Nanocrystals with a Broad Emission Window from 350 Nm to 2.8 Mm: Implications for Lighting Applications. – DOI 10.1021/acsanm.1c03023 // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – V. 4. – № 12. – P. 13562–13572.

[142] Tian, Y.; Jiao, X.; Zhang, J.; Sui, N.; Chen, D.; Hong, G. Molten Salt Synthesis of $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{3+}$ Nanoplates with Tunable Size and Their Luminescence Properties. – DOI 10.1007/s11051-009-9590-5 // Journal of Nanoparticle Research. – 2010. – V. 12. – № 1. – P. 161–168.

[143] Hu, L.; Chen, J.; Fan, L.; Deng, J.; Yu, R.; Xing, X. Rapid Molten Salt Synthesis of Isotropic Negative Thermal Expansion ScF_3 . – DOI 10.1111/jace.12855 // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – V. 97. – № 4. – P. 1009–1011.

[144] Huang, X.; Jiang, L.; Xu, Q.; Li, X.; He, A. Low-Temperature Molten-Salt Synthesis and Upconversion of Novel Hexagonal $\text{NaBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Micro-/Nanocrystals. – DOI 10.1039/C7RA05479C // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – № 65. – P. 41190–41203.

[145] Huang, X.; Jiang, L.; Li, X.; He, A. Manipulating Upconversion Emission of Cubic $\text{BaGdF}_5\text{:Ce}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals through Controlling Ce^{3+} Doping. – DOI 10.1016/j.jallcom.2017.05.320 // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 721. – P. 374–382.

[146] Huang, X.; Hu, G.; Xu, Q.; Li, X.; Yu, Q. Molten-Salt Synthesis and Upconversion of Hexagonal $\text{NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Micro-/Nano-Crystals. – DOI 10.1016/j.jallcom.2014.07.067 // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 616. – P. 652–661.

[147] Овсянкин, В. В.; Феофилов, П. П. Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1966. – Т. 4. – № 11. – С. 471.

[148] Auzel, F. E. Compteur Quantique Par Transfert d'énergie Entre Deux Ions de Terres Rares Dan Sun Tungstate Mixteetdans Un Verre. // C.R. Acad. Sci. – 1966. – V. 262. – P.1016–1019.

[149] Gao, G.; Turshatov, A.; Howard, I. A.; Busko, D.; Joseph, R.; Hudry, D.; Richards, B. S. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. – DOI 10.1002/adsu.201600033 // Advanced Sustainable Systems. – 2017. – V. 1. – P. 1600033.

[150] Fedorov, P. P.; Kuznetsov, S. V.; Osiko, V. V. Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications. In Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2016. – с. 7–31.

[151] Вахренев, Р. Г.; Маякова, М. Н.; Кузнецов, С. В.; Рябова, А. В.; Поминова, Д. В.; Воронов, В. В.; Федоров, П. П. Исследование синтеза и люминесцентных характеристик фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, для биомедицинских приложений. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18. – № 4. – С. 487–493.

[152] Раджабов, Е. А.; Шендрик, Р. Ю. Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных Er^{3+} . – DOI 10.21883/OS.2020.11.50164.10-20 // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 128. – № 11. – С. 1621.

[153] Xiao, Z.; Yu, S.; Li, Y.; Ruan, S.; Kong, L. B.; Huang, Q.; Huang, Z.; Zhou, K.; Su, H.; Yao, Z.; Que, W.; Liu, Y.; Zhang, T.; Wang, J.; Liu, P.; Shen, D.; Allix, M.; Zhang, J.; Tang, D. Materials Development and Potential Applications of Transparent Ceramics: A Review. – DOI 10.1016/j.mser.2019.100518 // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – V. 139. – P. 100518.

[154] Liu, Z.; Mei, B.; Song, J.; Yi, G. Influence of Yb Concentration on the Optical Properties of CaF_2 Transparent Ceramics Codoped with Er and Yb. – DOI 10.1111/jace.13847 // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98. – № 12. – P. 3905–3910.

[155] Wu, J.; Wang, J.; Lin, J.; Xiao, Y.; Yue, G.; Huang, M.; Lan, Z.; Huang, Y.; Fan, L.; Yin, S.; Sato, T. Dual Functions of $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ for Improving Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. – DOI 10.1038/srep02058 // Scientific Reports. – 2013. – V. 3. – № 1. – 2058.

[156] Wang, Z.; Tang, Q.; He, B.; Chen, X.; Chen, H.; Yu, L. Titanium Dioxide/Calcium Fluoride Nanocrystallite for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell. A Strategy of Enhancing Light Harvest. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.11.006 // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 275. – P. 175–180.

[157] Zheng, K.; He, G.; Song, W.; Bi, X.; Qin, W. A Strategy for Enhancing the Sensitivity of Optical Thermometers in $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanocrystals. – DOI 10.1039/C5TC02640G // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – V. 3. – № 44. – P. 11589–11594.

[158] Hernández-Álvarez, C.; Brito-Santos, G.; Martín, I. R.; Sanchiz, J.; Saidi, K.; Soler-Carracedo, K.; Marciniak, Ł.; Runowski, M. Multifunctional Optical Sensing Platform of Temperature, Pressure (Vacuum) and Laser Power Density: $\text{NaYF}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanomaterial as Luminescent Thermometer, Manometer and Power Meter. – DOI 10.1039/D3TC01712E // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – № 30. – P. 10221–10229.

[159] Runowski, M.; Bartkowiak, A.; Majewska, M.; Martín, I. R.; Lis, S. Upconverting Lanthanide Doped Fluoride $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ - Optical Sensor for Multi-Range Fluorescence Intensity Ratio (FIR) Thermometry in Visible and NIR Regions. – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.04.040 // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 201. – P. 104–109.

[160] Zheng, B.; Fan, J.; Chen, B.; Qin, X.; Wang, J.; Wang, F.; Deng, R.; Liu, X. Rare-Earth Doping in Nanostructured Inorganic Materials. – DOI 10.1021/acs.chemrev.1c00644 // Chemical Reviews. – 2022. – V. 122. – № 6. – P. 5519–5603.

[161] Tsai, E. S.; Joud, F.; Wiesholler, L. M.; Hirsch, T.; Hall, E. A. H. Upconversion Nanoparticles as Intracellular pH Messengers. – DOI 10.1007/s00216-020-02768-5 // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2020. – V. 412. – № 24. – P. 6567–6581.

[162] You, M.; Lin, M.; Gong, Y.; Wang, S.; Li, A.; Ji, L.; Zhao, H.; Ling, K.; Wen, T.; Huang, Y.; Gao, D.; Ma, Q.; Wang, T.; Ma, A.; Li, X.; Xu, F. Household Fluorescent Lateral Flow Strip Platform for Sensitive and Quantitative Prognosis of Heart Failure Using Dual-Color Upconversion Nanoparticles. – DOI 10.1021/acsnano.7b02466 // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – № 6. – P. 6261–6270.

[163] Wang, B.; Ahmad, W.; Chen, Q.; Ouyang, Q. Development of a Dual-Mode Upconversion Nanoparticles-3-Aminophenol Nanosystem Based on Inner Filter Effect for Sensitive Detection of Nitrite and Its Application on Test Strips. – DOI 10.1016/j.snb.2022.132740 // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2023. – V. 374. – P. 132740.

[164] Chen, B.; Wang, F. Recent Advances in the Synthesis and Application of Yb-Based Fluoride Upconversion Nanoparticles. – DOI 10.1039/C9QI01358J // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2020. – V. 7. – № 5. – P. 1067–1081.

[165] He, L.; Wang, T.; Mou, J.; Lei, F.; Jiang, N.; Zou, X.; Lam, K. H.; Liu, Y.; Lin, D. Fluoride Source-Induced Tuning of Morphology and Optical Properties of $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} and Its Application for Luminescent Inks. – DOI 10.1021/acs.cgd.7b00751 // Crystal Growth & Design. – 2017. – V. 17. – № 9. – P. 4810–4818.

[166] Поминова, Д. В. Ап-конверсионное преобразование лазерного излучения кристаллическими биомаркерами, содержащими ионы $\text{Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Поминова Дарья Вячеславовна. – М., 2017. – 124 с.

[167] Chen, X.; Zhao, Z.; Jiang, M.; Que, D.; Shi, S.; Zheng, N. Preparation and Photodynamic Therapy Application of $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Tm--NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ Multifunctional Upconverting Nanoparticles. – DOI 10.1039/c3nj00065f // New Journal of Chemistry. – 2013. – V. 37. – № 6. – P. 1782.

[168] Wu, Y.; Yang, D.; Kang, X.; Ma, P.; Huang, S.; Zhang, Y.; Li, C.; Lin, J. Core-Shell Structured Luminescent and Mesoporous $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}@m\text{SiO}_2\text{-PEG}$ Nanospheres for Anti-Cancer Drug Delivery. – DOI 10.1039/c3dt50658d // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42. – № 27. – P. 9852.

[169] Wang, D.; Wei, W.; Singh, A.; He, G. S.; Kannan, R.; Tan, L.-S.; Chen, G.; Prasad, P. N.; Xia, J. Nonlinear Photoacoustic Imaging by in Situ Multiphoton Upconversion and Energy Transfer. – DOI 10.1021/acsphotonics.7b00399 // ACS Photonics. – 2017. – V. 4. – № 11. – P. 2699–2705.

[170] Lorbeer, C.; Mudring, A. Ionic Liquid-Assisted Route to Nanocrystalline Single-Phase Phosphors for White Light-Emitting Diodes. – DOI 10.1002/cssc.201200915 // ChemSusChem. – 2013. – V. 6. – № 12. – P. 2382–2387.

[171] Rozhnova, Yu. A.; Luginina, A. A.; Voronov, V. V.; Ermakov, R. P.; Kuznetsov, S. V.; Ryabova, A. V.; Pominova, D. V.; Arbenina, V. V.; Osiko, V. V.; Fedorov, P. P. White Light Luminophores Based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -Coactivated Strontium Fluoride Powders. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2014.07.032 // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 148. – № 1–2. – P. 201–207.

[172] Ermakova, Yu. A.; Pominova, D. V.; Voronov, V. V.; Kuznetsov, S. V. Algorithm for Calculation of Up-Conversion Luminophores Mixtures Chromaticity Coordinates. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2020.109607 // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – V. 237. – P. 109607.

[173] B.P. Sobolev. Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors. // Ed. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 1994. 262 p.

[174] Rodnyi, P. A. Core–Valence Luminescence in Scintillators. – DOI 10.1016/j.radmeas.2003.11.003 // Radiation Measurements. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P. 343–352.

[175] Nepomnyashchikh, A. I.; Radzhabov, E. A.; Egranov, A. V.; Ivashechkin, V. F. Luminescence of $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$. – DOI 10.1016/S1350-4487(01)00101-9 // Radiation Measurements. – 2001. – V. 33. – № 5. – P. 759–762.

[176] González-Mancebo, D.; Becerro, A. I.; Cantelar, E.; Cussó, F.; Briat, A.; Boyer, D.; Ocaña, M. Crystal Structure, NIR Luminescence and X-Ray Computed Tomography of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_{2.7}$ Nanospheres. – DOI 10.1039/C7DT00453B // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – № 20. – P. 6580–6587.

[177] Xiao, A. W.; Galatolo, G.; Pasta, M. The Case for Fluoride-Ion Batteries. – DOI 10.1016/j.joule.2021.09.016 // Joule. – 2021. – V. 5. – № 11. – P. 2823–2844.

[178] Nowroozi, M. A.; Mohammad, I.; Molaiyan, P.; Wissel, K.; Munnangi, A. R.; Clemens, O. Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future. – DOI 10.1039/D0TA11656D // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – № 10. – P. 5980–6012.

[179] Потанин, А. А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана. // Российский химический журнал. – 2001. – XLV (5–6). – С. 58–63.

[180] Fedorov, P. P.; Turkina, T. M.; Sobolev, B. P.; Mariani, E.; Svantner, M. Ionic Conductivity in the Single Crystals of Non-Stoichiometric Fluorite Phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$). – DOI 10.1016/0167-2738(82)90018-2 // Solid State Ionics. – 1982. – V. 6. – P. 331–335.

[181] Sorokin, N. I.; Sobolev, B. P. Correlation between the Fluorine Ion Conductivities of $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (CaF_2 Type) and $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (LaF_3 Type) Crystals in the $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ Systems ($\text{R} = \text{La-Nd}$). – DOI 10.1134/S1063783419110350 // Physics of the Solid State. – 2019. – V. 61. – № 11. – P. 2034–2040.

[182] Cheng, X.; Wang, S.; Lin, X. Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ Fluoride Electrolyte. – DOI 10.1088/1757-899X/678/1/012148 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 678. – № 1. – P. 012148.

[183] Sobolev, B. P.; Sorokin, N. I. Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: 2. Ionic Conductivity of Nonstoichiometric $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ and $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ Crystals ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; R Are Rare Earth Elements). – DOI 10.1134/S1063774514060273 // Crystallography Reports. – 2014. – V. 59. – № 6. – P. 807–830.

[184] Yu, B.; Hao, E.; Fang, S.; Liu, Z.; Wang, Y.; Lv, Z.; Li, N.; Zhang, X.; Shi, L.; Du, Y. Controlled Synthesis of High Quality Scandium-Based Nanocrystals as Promising Recyclable Catalysts for Silylcyanation Reaction. – DOI 10.1039/C7NR04408A // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – № 31. – P. 10987–10991.

[185] Wang, Z.; Han, W.; Liu, H. EDTA-Assisted Hydrothermal Synthesis of Cubic SrF_2 Particles and Their Catalytic Performance for the Pyrolysis of 1-Chloro-1,1-Difluoroethane to Vinylidene Fluoride. – DOI 10.1039/C8CE01546E // CrystEngComm. – 2019. – V. 21. – № 11. – P. 1691–1700.

[186] Kemnitz, E. Nanoscale Metal Fluorides: A New Class of Heterogeneous Catalysts. – DOI 10.1039/C4CY01397B // Catalysis Science & Technology. – 2015. – V. 5. – № 2. – P. 786–806.

[187] Rehmer, A.; Scheurell, K.; Kemnitz, E. Formation of Nanoscopic CaF_2 via a Fluorolytic Sol–Gel Process for Antireflective Coatings. – DOI 10.1039/C4TC02510E // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – V. 3. – № 8. – P. 1716–1723.

[188] Bas, H.; Ozen, O.; Besirbeyoglu, M. A. Tribological Properties of MoS_2 and CaF_2 Particles as Grease Additives on the Performance of Block-on-Ring Surface Contact. – DOI 10.1016/j.triboint.2022.107433 // Tribology International. – 2022. – V. 168. – P. 107433.

[189] Mazumder, S.; Metselaar, H. S. C.; Sukiman, N. L.; Zulkifli, N. W. M. An Overview of Fluoride-Based Solid Lubricants in Sliding Contacts. – DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.046 // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – № 15. – P. 4974–4996.

[190] Dai, G.; Zhong, Z.; Wu, X.; Zhan, S.; Hu, S.; Hu, P.; Hu, J.; Wu, S.; Han, J.; Liu, Y. Magnetic Tuning of Upconversion Luminescence in $\text{Au}/\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanocomposite. – DOI 10.1088/1361-6528/aa61f8 // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – № 15. – P. 155702.

[191] Jacob, K. T.; Saji, V. S.; Waseda, Y. Lanthanum Oxyfluoride: Structure, Stability, and Ionic Conductivity. – DOI 10.1111/j.1744-7402.2006.02086.x // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2006. – V. 3. – № 4. – P. 312–321.

[192] Zachariasen, W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. XIV. Oxyfluorides, XOF. – DOI 10.1107/S0365110X51000787 // Acta Crystallographica. – 1951. – V. 4. – № 3. – P. 231–236.

[193] Fneich, H.; Vermillac, M.; Neuville, D. R.; Blanc, W.; Mehdi, A. Highlighting of LaF_3 Reactivity with SiO_2 and GeO_2 at High Temperature. – DOI 10.3390/ceramics5020016 // *Ceramics*. – 2022. – V. 5. – № 2. – P. 182–200.

[194] Zhu, B.; Chen, N.; Zhu, D.; Li, Y.; Sun, W.; Liu, G.; Du, G. Thermal Annealing of $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{3+}$ Nanocrystals Synthesized by a Solvothermal Method and Their Luminescence Properties. – DOI 10.1007/s10971-013-2975-z // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 66. – № 1. – P. 126–132.

[195] Huang, X.; Xiong, L.; Qiu, X. Low-Temperature Route to Prepare Rare Earth Fluorides in a Molten NH_4NO_3 System: A Systematic Study on the Effects of NaF/Ln Ratio and the Reaction Temperature and Time. – DOI 10.1039/C8CE01642A // *CrystEngComm*. – 2019. – V. 21. – № 1. – P. 182–189.

[196] Fedorov, P.; Mayakova, M.; Voronov, V.; Baranchikov, A.; Ivanov, V. Preparation of “ NaREF_4 ” Phases from the Sodium Nitrate Melt. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2018.11.018 // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – V. 218. – P. 69–75.

[197] Ольховая, Л. А.; Карпенко, Г. А.; Икрами, Д. Д.; Федоров, П. П. Тройная система $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--MnF}_2$. – DOI 10.7868/S0044457X9111001X // *Журнал неорганической химии*. – 1991. – Т. 36. – № 11. – С. 2919–2922.

[198] Федоров, П. П.; Маякова, М. Н.; Кузнецов, С. В.; Маслов, В. А.; Сорокин, Н. И.; Баранчиков, А. Е.; Иванов, В. К.; Пыненков, А. А.; Усламина, М. А.; Нищев, К. Н. Фазовая диаграмма системы NaF--CaF_2 и электропроводность твердого раствора на основе CaF_2 . – DOI 10.7868/S0044457X16110052 // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1529–1536.

[199] Fedorov, P. P.; Mayakova, M. N.; Maslov, V. A.; Baranchikov, A. E.; Ivanov, V. K.; Pynenkov, A. A.; Uslamina, M. A.; Nishchev, K. N. The Solubility of Sodium and Potassium Fluorides in Strontium Fluoride. – DOI 10.17586/2220-8054-2017-8-6-830-834 // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2017. – V. 8. – № 6. – P. 830–834.

[200] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Taylor and Francis: CRC Press, 2009. – 2828 с.

[201] Luginina, A. A.; Baranchikov, A. E.; Popov, A. I.; Fedorov, P. P. Preparation of Barium Monohydrofluoride $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$ from Nitrate Aqueous Solutions. – DOI 10.1016/j.materresbull.2013.08.074 // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 49. – P. 199–205.

[202] Alexandrov, A. A.; Rezaeva, A. D.; Konyushkin, V. A.; Nakladov, A. N.; Kuznetsov, S. V.; Fedorov, P. P. Features of $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solution Heat Capacity Behavior: Diffuse Phase Transition. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-279-285 // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2023. – V. 14. – № 2. – P. 279–285.

[203] Sulyanova, E. A.; Karimov, D. N.; Sobolev, B. P. Displacements in the Cationic Motif of Nonstoichiometric Fluorite Phases $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ as a Result of the Formation of $\{\text{Ba}_8[\text{R}_6\text{F}_{68-69}]\}$ Clusters: III. Defect Cluster Structure of the

Nonstoichiometric Phase $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ and Its Dependence on Heat Treatment. – DOI 10.3390/cryst11040447 // Crystals. – 2021. – V. 11. – № 4. – P. 447.

[204] Ипполитов, Е. Г.; Гарашина, Л. С.; Маклачков, А. Г. О флюоритовых фазах в системах $\text{CaF}_2\text{--LnF}_3$, $\text{SrF}_2\text{--LnF}_3$, $\text{BaF}_2\text{--LnF}_3$. – DOI 10.7868/S0044457X6700011X // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – № 1. – С. 73–77.

[205] Grover, V.; Achary, S. N.; Patwe, S. J.; Tyagi, A. K. Synthesis and Characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). – DOI 10.1016/S0025-5408(03)00061-8 // Materials Research Bulletin. – 2003. – V. 38. – № 6. – P. 1101–1111.

[206] Buchinskaya, I. I.; Ivchenko, A. V. Solubility of Calcium and Strontium Fluorides in a Sodium Nitrate Melt and Choosing a Crucible Material for Working with Their Solution Melts. – DOI 10.17308/kcmf.2023.25/10971 // Condensed Matter and Interphases. – 2023. – V. 25. – № 1. – P. 14–19.

[207] Wapenaar, K. E. D.; Van Koesveld, J. L.; Schoonman, J. Conductivity Enhancement in Fluorite-Structured $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions. – DOI 10.1016/0167-2738(81)90172-7 // Solid State Ionics. – 1981. – V. 2. – № 3. – P. 145–154.

[208] Ivanov-Shits, A. K.; Sorokin, N. I.; Fedorov, P. P.; Sobolev, B. P. Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Fluorite-Type $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$) Phases. – DOI 10.1016/0167-2738(89)90466-9 // Solid State Ionics. – 1989. – V. 31. – P. 269–280.

[209] Mori, K.; Mineshige, A.; Saito, T.; Sugiura, M.; Ishikawa, Y.; Fujisaki, F.; Namba, K.; Kamiyama, T.; Otomo, T.; Abe, T.; Fukunaga, T. Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion Pathways in Fast-Fluoride-Ion-Conducting Solid Electrolyte $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ – DOI 10.1021/acsaem.9b02494 // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – № 3. – P. 2873–2880.

[210] Федоров, П. П.; Соболев, Б. П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита. – DOI 10.7868/S0044457X9212001X // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – № 5. – С. 1210–1219.

[211] Naccache, R.; Yu, Q.; Capobianco, J. A. The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. – DOI 10.1002/adom.201400628 // Advanced Optical Materials. – 2015. – V. 3. – № 4. – P. 482–509.

[212] Иванов, В. К.; Федоров, П. П.; Баранчиков, А. Е.; Осико, В. В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов. – DOI 10.7868/S0044457X1412001X // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – № 12. – С. 1204–1222.

[213] Pominova, D.; Proydakova, V.; Romanishkin, I.; Ryabova, A.; Kuznetsov, S.; Uvarov, O.; Fedorov, P.; Loschenov, V. Temperature Sensing in the Short-Wave Infrared Spectral Region Using Core-Shell $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$

Nanothermometers. – DOI 10.3390/nano10101992 // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 1992.

[214] Kamimura, M.; Matsumoto, T.; Umezawa, M.; Soga, K. Ratiometric Near-Infrared Fluorescence Nanothermometry in the OTN-NIR (NIR II/III) Biological Window Based on Rare-Earth Doped β -NaYF₄ Nanoparticles. – DOI 10.1039/C7TB00070G // Journal of Materials Chemistry B. – 2017. – V. 5. – P. 1917–1925.

[215] Runowski, M.; Goderski, S.; Przybylska, D.; Grzyb, T.; Lis, S.; Martín, I. R. Sr₂LuF₇:Yb³⁺–Ho³⁺–Er³⁺ Upconverting Nanoparticles as Luminescent Thermometers in the First, Second, and Third Biological Windows. – DOI 10.1021/acsanm.0c00839 // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – V. 3. – № 7. – P. 6406–6415.