

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИОНХ РАН)

## НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

**об основных результатах подготовленной научно-квалификационной  
работы (диссертации)**


**Тема:** *Низкотемпературное фазообразование в двойных системах фторидов  
ЩЗЭ и РЗЭ и создание функциональных материалов на их основе*

**Направление подготовки:** *04.06.01 Химические науки*

**Профиль (направленность):** *02.00.01 Неорганическая химия*

**Форма обучения:** очная

Аспирант  /Александров Александр Александрович/

Научный руководитель  /Иванов Владимир Константинович, д.х.н.,  
чл.-корр. РАН/

Зав. НОЦ-зав. аспирантурой  /Терехова Анна Николаевна/

Москва

2024 г.

## Общая характеристика работы

### 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 ёмкостью 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 фотоники.

Увеличение дисперсности материалов при переходе от монокристаллов к микро-, субмикро- и наноразмерным порошкам ведёт к проявлению размерных эффектов. Фториды ЩЗЭ и РЗЭ в высокодисперсном состоянии сохраняют свои люминесцентные свойства, что обеспечивает широкие возможности для создания на их основе люминофоров, используемых в биовизуализации клеток, люминесцентной термометрии и др.

Получение высоко- и нанодисперсных материалов на основе фторидов металлов осложнено тем, что при увеличении площади поверхности частиц увеличивается вероятность протекания гидролиза, склонность к которому для фторидов металлов обусловлена близостью ионных радиусов фторид-ионов и гидроксид-ионов. Замещение  $F^-$  на  $OH^-$  в кристаллической решётке фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, ведёт к потере функциональных свойств вследствие многофононной безызлучательной релаксации, из-за чего снижается энергетический выход люминесценции (EQ).

На сегодняшний день разработано множество методов синтеза высоко- и нанодисперсных материалов на основе фторидов металлов, включая соосаждение из водных растворов, гидротермальный, сольвотермальный, золь-гель, механохимический и др. К сожалению, большинство этих методов сопряжено с использованием в качестве растворителя воды, что может приводить к гидролизу образующихся материалов.

Физико-химической основой для разработки новых синтетических подходов к получению функциональных материалов является изучение 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 необходима высокая продолжительность изотермической выдержки образцов (до 10000 ч и более при температуре 720 °С). Для увеличения скорости достижения равновесия процесса могут быть использованы инертные растворители [2, 3]. Для фторидных систем таким растворителем могут служить солевые расплавы, например, расплав нитрата натрия [4]. Солевые расплавы могут быть также использованы для препаративного синтеза высокодисперсных фторидов металлов.

Таким образом, на сегодняшний день актуальной является проблема исследования низкотемпературного фазообразования в двойных системах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, разработка методик синтеза как индивидуальных фторидов ЩЗЭ, так и легированных РЗЭ с использованием солевых расплавов для создания высокодисперсных функциональных материалов.

**Целью** настоящей работы явилось изучение низкотемпературного фазообразования в двойных 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 метода синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ из раствора в расплаве нитрата натрия при 300-550 °С и создания функциональных материалов на их основе, включая фтор-проводящие электролиты, для температурного диапазона от 100 до 500 °С, и люминофоры с высокими значениями энергетического выхода антистоксовой люминесценции.

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

1. Определение условий использования нитрата натрия в качестве среды для синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.
2. Анализ зависимости фазового состава от содержания исходных реагентов при синтезе фторидов с использованием расплава нитрата натрия в

двойных системах  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  в диапазоне температур от 300 до 550 °С.

3. Анализ зависимости фазового состава от содержания компонентов при температуре 750 °С в двойных системах  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ , полученных методом твёрдофазного спекания.

4. Анализ влияния условий синтеза: температуры, продолжительности выдержки, содержания фторирующего агента и растворителя, на фазовый состав и микроморфологию порошков  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaYF}_4$ , а также на энергетический выход антистоксовой люминесценции высокодисперсных материалов:  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ .

5. Получение фтор-проводящих электролитов на основе твёрдых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x=0.1\div 0.5$ ) и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ , где  $y = 0.05$  и  $0.1$  из раствора в расплаве нитрата натрия.

6. Синтез люминофора на основе  $\text{BaF}_2$ , легированного  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  для создания двухдиапазонного люминесцентного термометра.

### **Объекты и методы исследования**

Объектами исследования являются фториды кальция, стронция, бария, двойные фториды натрия-иттрия, стронция-лантана, бария-лантана, тетрагональная и ромбическая 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.

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), дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), спектроскопии импеданса (СИ), фотолюминесцентной спектроскопии, атомно-эмиссионной

спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

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

### **Научная новизна**

1. Впервые экспериментально установлены области существования фаз в системах  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  в низкотемпературной области (300-500 °С).

2. Изучены фазовые равновесия в системах  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) при температуре 750 °С.

3. Предложены способы получения фторидов кальция, стронция, бария, высокодисперсных люминофоров на основе фторида кальция и  $\text{NaYF}_4$ , легированных  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , и фтор-проводящего электролита  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , полученного из порошкового прекурсора, синтезированного кристаллизацией в расплаве нитрата натрия.

4. Получена и исследована новая тетрагональная фаза  $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Gd}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$ , где  $x = 0.08$ .

### **Практическая значимость работы**

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

2. Разработана методика получения фтор-проводящего электролита с высокой фтор-ионной проводимостью, полученного методом холодного прессования из высокодисперсного твёрдого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , синтезированного из раствора в расплаве нитрата натрия.

3. Получен высокодисперсный материал на основе фазы  $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ln}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$ , легированной  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ , работающий в качестве оптического

термометра в двух оптических диапазонах: видимом и ближнем инфракрасном (БИК).

### **Основные положения, выносимые на публичное представление**

1. Низкотемпературное фазообразование (300-500 °С) в системах  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$ . Температуры устойчивости твёрдых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  (300 °С) и  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  (400 °С) при выдержке в расплаве нитрата натрия. Методика получения однофазного твёрдого раствора  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$  методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия. Концентрационные диапазоны существования фаз в двойных системах  $\text{BaF}_2$ - $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) при температуре 750 °С.

2. Методики получения высокодисперсных индивидуальных фторидов металлов:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  из раствора в расплаве нитрата натрия с использованием в качестве фторирующего агента  $\text{NaF}$ .

3. Метод получения порошков антистоксовых люминофоров на основе  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{NaYF}_4$ , легированных  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ , из раствора в расплаве нитрата натрия с высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции до 4.76%.

4. Способ получения фтор-проводящей керамики на основе твёрдого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  из порошков, полученных методом кристаллизации в расплаве нитрата натрия.

5. Способ получения новой тетрагональной фазы  $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Gd}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$ , и её легирование  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  для создания люминесцентного термометра, работающего в двух спектральных диапазонах: видимом и БИК.

### **Апробация работы**

Основные результаты были представлены на IX, X, XI, XII, XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019-2023 гг.), XII ежегодной конференции молодых учёных НЦЛМТ ИОФ РАН 2018 (Москва, 2018 г.), X и XI Международной научной конференции «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 молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2019), Школе-конференции молодых учёных «Прохоровские недели» (Москва, 2019), XVIII Конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (Звенигород, 2019), XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2022), 59-ой Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (Новосибирск, 2021), Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, Байкал, 2022). Часть результатов получена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-12050 и РФФИ № 22-13-00167.

### **Личный вклад автора**

Основой диссертации стали результаты исследований, выполненных автором в 2017-2024 гг. в лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий им. В.В. Осико в Институте 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; в исследовании физико-химических свойств материалов, анализе и обработке экспериментальных данных; в проведении РФА и индцировании дифрактограмм; РЭМ; РСМА; ТГ; ДТА; ДСК-ТГ, а также в написании статей по теме диссертации. В выполнении отдельных разделов принимали участие магистрант А.Г. Шевченко (РТУ – МИРЭА) и бакалавр Л.А. Петрова (РТУ – МИРЭА), у которых автор являлся руководителем дипломных работ. Ряд исследований проведен совместно с коллегами: спектроскопия

импеданса (к.х.н. Н.И. Сорокин, ИК РАН), фотолюминесценция и определение энергетического выхода люминесценции (к.ф.-м.н. Д.В. Поминова, ИОФ РАН), спектроскопия комбинационного рассеяния света (Д.Г. Пастернак, ИОФ РАН) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (Н.А. Короткова, ИОНХ РАН).

### **Достоверность**

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа и воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованностью с литературными данными.

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы изложены в 25 научных работах автора, в том числе 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, а также в 1 патенте РФ.

### **Объем и структура работы**

Научный доклад изложен на 23 страницах, содержит 5 рисунков и 1 таблицы. Доклад состоит из краткой характеристики и основного содержания научно-квалификационной работы (диссертации).

### **Основное содержание работы**

#### **1. Введение**

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

#### **2. Обзор литературы**

Во второй главе приведён обзор литературы, который состоит из 5 разделов. *В первом разделе* приведены общие сведения о физико-химических свойствах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, представлены основные структурные типы индивидуальных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ и фазовые диаграммы двойных систем

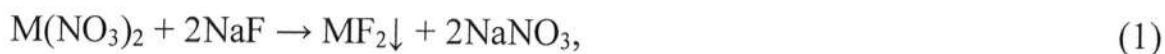


$\text{MF}_2\text{-LnF}_3$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , а  $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ . *Во втором разделе* рассмотрены методы синтеза фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, обсуждены их достоинства и недостатки. *Третий раздел* описывает применение фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в качестве люминофоров и фтор-ионных проводников. В *четвертом разделе* представлены сведения о методе синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ из раствора в расплаве нитратов щелочных элементов. В *пятом разделе* представлены выводы, сделанные на основании литературного обзора.

### 3. Экспериментальная часть

Третья глава представляет собой экспериментальную часть и состоит из трёх разделов, в которых описан оригинальный подход, применённый для изучения низкотемпературного фазообразования в системах  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ ,  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ . Описаны методики синтеза образцов фторидов ЩЗЭ, РЗЭ и ЩЗЭ, легированных РЗЭ. Описан способ получения люминофоров на основе  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{NaYF}_4$ , легированных  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$  и метод получения фтор-проводящего электролита на основе твёрдого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ .

В первом разделе описан метод кристаллизации из расплава нитрата натрия, суть которого заключается в проведении химической реакции (1) в жидкой фазе расплава нитрата натрия, содержание которого в смеси с исходными реагентами составляет от 50 до 95 мол. %:



где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . В качестве фторирующего агента был использован фторид натрия, содержание которого варьировали в диапазоне от двукратного недостатка до десятикратного избытка по стехиометрии. Смесь исходных реагентов в фарфоровом глазурованном тигле помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температур  $300 - 550\text{ }^\circ\text{C}$  с продолжительностью выдержки от 0 до 1000 часов и последующей промывкой образцов бидистиллированной водой.

Во втором разделе описана методика изучения фазообразования в системах  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ , при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , путём отжига

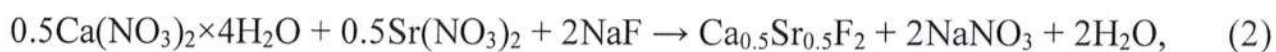
смеси порошков  $BaF_2 \times HF$  и трифторида РЗЭ в никелевых капиллярах, запаянных в медный контейнер, с продолжительностью отжига 672 ч и последующей закалкой в жидком азоте.

В третьем разделе описаны методы физико-химического анализа, использованные в работе для анализа исследуемых объектов. Описана процедура химического анализа образцов  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$  методами титрования и гравиметрии. Описан способ получения керамических образцов методом холодного прессования и приведена методика исследования удельной электропроводности этих образцов. Описана методика проведения люминесцентной спектроскопии, методика измерения энергетического выхода антистоксовой люминесценции и расчёта относительного коэффициента температурной чувствительности ( $S_T$ ) люминесценции в видимом (от 300 до 900 нм) и БИК (от 1000 до 1700 нм) диапазонах спектра.

#### 4. Результаты и их обсуждение

##### 4.1. Изучение низкотемпературного фазообразования в двойных системах $CaF_2$ - $SrF_2$ , $SrF_2$ - $LaF_3$ , $BaF_2$ - $LnF_3$ , где $Ln = La, Pr, Nd$

В системе  $CaF_2$ - $SrF_2$  образуется непрерывный твёрдый раствор, со структурой флюорита. Твёрдый раствор  $Ca_{1-x}Sr_xF_2$  ( $x = 0 \div 1$ ) имеет потенциал применения для легирования редкоземельными ионами-активаторами и создания лазерной керамики. Изучены продукты реакции:



при температурах 300, 350, 400 и 450 °С и продолжительности выдержки 1 и 3 часа. По данным РФА, образцы оказались многофазными.

На примере синтеза при 450 °С и 1 ч выдержки, было показано, что увеличение соотношения растворителя в 5 и 7.5 раз способствует увеличению скорости реакции за счёт увеличения доли растворённых в расплаве реагентов. Выход реакции во всех проведённых синтезах составил более 75%. Увеличение длительности выдержки до 24 ч при 450 °С приводит к получению однофазного твёрдого раствора  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}F_2$  с размерами частиц более 5 мкм. Таким образом, в

настоящей работе определены условия получения однофазного твёрдого раствора  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$  методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия.

Синтез твёрдого раствора со структурой флюорита на основе фторида стронция в расплаве нитрата натрия по реакции:  $(1-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + x\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (2+x)\text{NaF} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + (2+x)\text{NaNO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ , (3) не позволяет получить однофазные образцы, поскольку при температуре синтеза выше  $350^\circ\text{C}$  образуется фаза  $\text{NaLaF}_4$ , для которой в настоящей работе определена нижняя температурная граница устойчивости –  $350^\circ\text{C}$ . В свою очередь, при температуре  $300^\circ\text{C}$  в образцах присутствуют только фазы:  $\text{SrF}_2$  и  $\text{LaF}_3$ .

Твёрдые растворы со структурой флюорита, на основе  $\text{SrF}_2$  и со структурой тисонита, на основе  $\text{LaF}_3$ , получали методом соосаждения водных растворов нитратов стронция и лантана плавиковой кислотой. Получены образцы с составами  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ . Образец  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  затем выдерживали в нитратном расплаве. Исходя из рассчитанного параметра элементарной ячейки кубической фазы установлено, что содержание  $\text{LaF}_3$  в твёрдом растворе снижается от 45 мол. % при  $400^\circ\text{C}$ , до 0 мол. %  $\text{LaF}_3$  при  $300^\circ\text{C}$ . Было показано, что состав  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ , который по литературным данным обладает максимальной ионной проводимостью, неустойчив при температуре предполагаемой эксплуатации – ниже  $400^\circ\text{C}$ .

В двойных системах  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ , было изучено изотермическое сечение при температуре  $750^\circ\text{C}$ . Образцы получены методом твёрдофазного отжига в никелевых капиллярах, которые были запаяны в медные контейнеры, и выдержаны 672 ч при  $750^\circ\text{C}$ . Для создания дополнительной фторирующей атмосферы в качестве реагента был использован  $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$ .

В системах  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показано существование промежуточной фазы  $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  со структурой тригонально-искажённого флюорита (фаза *R*), область гомогенности, которой лежит от 40 до 45 мол. %  $\text{LnF}_3$ . Однофазные образцы твёрдого раствора на основе  $\text{BaF}_2$  со структурой флюорита образуются до 30 мол. %  $\text{PrF}_3$  и до 25 мол. %  $\text{NdF}_3$ . Образцы твёрдого

раствора на основе  $\text{LnF}_3$  не были получены, область гомогенности твёрдого раствора со структурой тисонита в данных системах при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  составляет менее 5 мол. %  $\text{BaF}_2$ .

Было установлено, что в системе  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  существуют три области. Первая от 0 до 52 мол. %  $\text{LaF}_3$  – область существования однофазного твёрдого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита. Вторая от 52 до 95 мол. %  $\text{LaF}_3$  – двухфазная область, в которой существуют два твёрдых раствора:  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита. Третья, предположительно, более 95 мол. %  $\text{LaF}_3$  – однофазная область существования твёрдого раствора  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита. Образование промежуточного соединения, аналогично системам  $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ , не обнаружено.

Полученные результаты о фазовых равновесиях при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  в данных системах позволяют судить о диапазонах устойчивости твёрдых растворов на основе чистых компонентов (фторид бария и фториды РЗЭ), которые используются в качестве основы функциональных материалов.

#### **4.2. Получение фторидов ЩЗЭ и $\text{LaF}_3$ методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия**

Метод синтеза из раствора в расплаве обычно используют для получения высокодисперсных фторидов РЗЭ сложного состава, чаще всего для получения люминофоров. Возможность получения фторидов ЩЗЭ этим методом в литературе освещена слабо. В настоящей работе разработаны методики получения однофазных порошков  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  с частицами микронных размеров.

Было установлено, что увеличение содержания фторирующего агента ( $\text{NaF}$ ) со стехиометрического до пятикратного мольного избытка не приводит к изменению фазового состава, параметров элементарной ячейки и морфологии частиц  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Изменение количества растворителя ( $\text{NaNO}_3$ ), добавляемого к исходным реагентам, также не влияет на фазовый и химический состав продуктов реакции.

В случае синтеза  $\text{LaF}_3$  (рис. 1), при недостатке и стехиометрическом количестве фторирующего агента наблюдается образование  $\text{LaOF}$ , а при

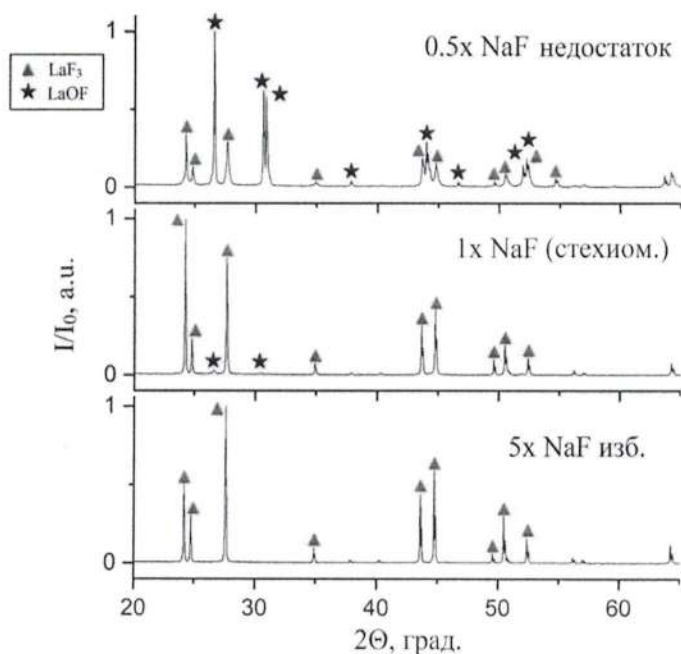


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{LaF}_3$ , полученных при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч при варьировании количества  $\text{NaF}$ .

кristаллическую решётку на уровне 1 мол. % в  $\text{SrF}_2$  и 0.5 мол. % в  $\text{CaF}_2$ . Частицы порошка  $\text{SrF}_2$  имеют кубооктаэдрическую огранку (рис. 2а) с бимодальным распределением частиц по размерам: около 0.6 мкм и от 2 до 10 мкм. Частицы  $\text{CaF}_2$  не имеют чёткой огранки, размер частиц составляет от 1 до 10 мкм (рис. 2б).

Однофазный  $\text{BaF}_2$  был получен при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч и пятикратном мольном избытке  $\text{NaF}$ . По данным PCMA, обнаружено вхождение натрия в кристаллическую решётку до 3 мол. %. Следует отметить, что  $\text{BaF}_2$  обладает высоким ПР =  $10^{-6}$  и при промывках бидистиллированной водой частично растворяется.

$\text{NaYF}_4$  был получен при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и 2 часах выдержки с использованием двукратного мольного избытка  $\text{NaF}$  по реакции:



пятикратном мольном избытке  $\text{NaF}$  формируется однофазный продукт –  $\text{LaF}_3$ .

С ростом температуры синтеза  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  от  $300$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  закономерно увеличиваются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), а фазовый состав продуктов не изменяется. По данным PCMA, в характеристических спектрах в образцах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  отсутствует линия кислорода, однако отмечено вхождение натрия в

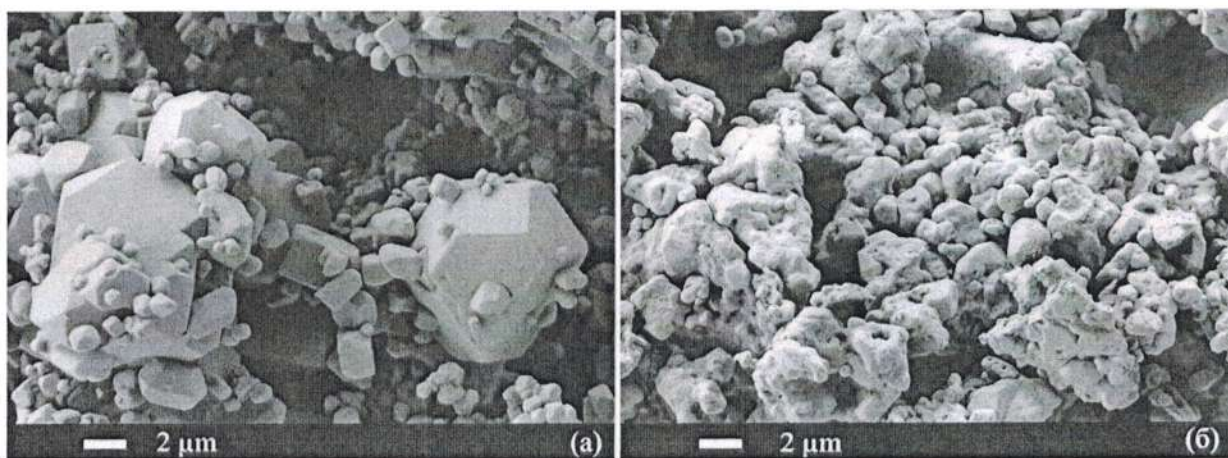


Рис. 2. Микрофотографии образцов: (а)  $\text{SrF}_2$  (400 °С и 1 ч) и (б)  $\text{CaF}_2$  (400 °С и 1 ч).

Образец по данным РФА однофазный, пр. гр.  $P63/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 5.970(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.527(1) \text{ \AA}$ .

Таким образом, разработанные методики синтеза методом из раствора в расплаве  $\text{NaNO}_3$  позволяют получать однофазные индивидуальные фториды ЦЗЭ и  $\text{LaF}_3$  с частицами микронных размеров. Установленные закономерности фазообразования от условий синтеза могут служить в качестве физико-химической основы для масштабируемого получения порошков фторидов ЦЗЭ и РЗЭ, широко используемых в качестве прекурсоров функциональных материалов, например, оптической керамики.

#### 4.3. Антистоксовы люминофоры на основе $\text{CaF}_2$ и $\text{NaYF}_4$ , легированные $\text{Yb}^{3+}$ и $\text{Er}^{3+}$

Определены условия синтеза нанодисперсного антистоксового люминофора  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  с высокой морфологической однородностью частиц методом из раствора в расплаве нитрата натрия. В качестве нелегированной матрицы был получен однофазный фторид кальция при температуре 300 °С и продолжительности выдержки 1 ч, практический выход реакции составил 87 масс. %. Попытка синтезировать люминофор  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  при тех же условиях приводит к получению двухфазного образца, где одной из фаз является  $\text{CaF}_2$  ( $a = 5.463(1) \text{ \AA}$ ), а второй –  $\text{NaLnF}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$  гексагональной сингонии. Путём варьирования времени выдержки и температуры реакции было установлено, что

однофазные образцы люминофора могут быть получены при 400 °С и 3 ч, при этом параметр элементарной ячейки  $a = 5.455(1) \text{ \AA}$  несколько меньше параметра решётки чистого флюорита –  $a = 5.463(1) \text{ \AA}$  (#00-035-0816, PDF-2), что указывает на вхождение легирующих компонентов в кристаллическую решётку. По данным PCMA натрий входит в состав люминофора  $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb,Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$ , изоморфные замещения могут быть записаны как



где  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$ . Средние размеры частиц лежат в диапазоне  $55 \pm 13 \text{ нм}$ , гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рис. 3.

В спектрах люминесценции, зарегистрированных в диапазоне 300-900 нм при возбуждении лазером с длиной волны 974 нм, присутствуют зелёные (510-576 нм) и красная (625-670 нм) полосы, соответствующие излучательным переходам ионов эрбия  ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , соответственно.

Таким образом, в результате был получен нанодисперсный

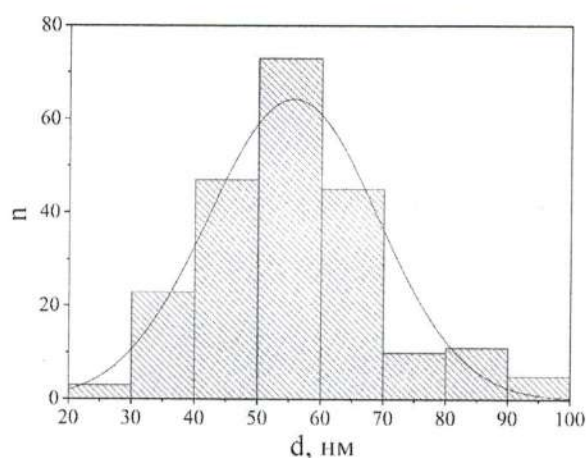


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц  $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb, Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$  по размерам.

антистоксовый люминофор, обладающий люминесценцией в зелёной и красной областях видимого спектра, применимый в биомедицинских приложениях, в которых требуются материалы с узким распределением частиц по размерам.

Гексагональная фаза в двойной системе  $\text{NaF-YF}_3$ , имеющая приблизительный состав  $\text{NaYF}_4$ , является основой создания эффективных антистоксовых люминофоров, преобразующих излучение из ИК-диапазона в видимый. В работе получена серия образцов  $\text{NaYF}_4$ , легированных  $\text{Yb}^{3+}$  (20 мол. %) и  $\text{Er}^{3+}$  (2 мол. %), методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия в температурном диапазоне от 320 до 450 °С при варьировании времени выдержки от 15 до 500 мин, с целью установления влияния условий синтеза на

энергетический выход антистоксовой люминесценции (EQ). Результаты расчёта параметров элементарной ячейки кубической ( $a$ ) и гексагональной ( $a$ ,  $c$ ) фаз, величин ОКР и микронапряжений ( $e_0$ ) по данным РФА, и EQ по данным люминесцентной спектроскопии даны в Табл. 1.

Таблица 1. Характеристики синтезированных образцов  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , полученных методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия.

	T, °C	t, мин	$a$ , Å	$c$ , Å	ОКР, нм	$e_0$	EQ, %
1	320	15	5.9970(5)	3.5130(4)	67(5)	0.046(8)	0.73
			5.4730(5) куб.	–	–	–	
2	330	30	5.9758(4)	3.5138(3)	72(1)	0.079(7)	0.85
3	340	45	5.9601(2)	3.5121(2)	102(3)	0.099(3)	0.50
4	350	60	5.9714(2)	3.5155(1)	119(5)	0.084(3)	0.68
5	350	180	5.9707(2)	3.5181(1)	135(3)	0.088(2)	0.57
6	350	500	5.9733(1)	3.5169(1)	>200	0.067(2)	2.25
7	450	120	5.9668(1)	3.5191(1)	>200	0.039(1)	4.76

Обнаружено, что первоначально образуется кубическая модификация (пр. гр.  $Fm-3m$ ), которая после 30 минут выдержки превращается в гексагональную (пр. гр.  $P63/m$ ). При этом меняется морфология частиц, происходит постепенное срастание наноразмерных вытянутых частиц неправильной формы с последующим образованием гексагональных призм микронных размеров.

По данным РСМА, состав образцов  $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$  соответствует номинальному. Качество порошков может быть оценено количественно величиной микронапряжений  $e_0$ . Вместе с уменьшением  $e_0$  растёт энергетический выход люминесценции, Рис. 7. Вероятно  $e_0$  возрастает на стадии формирования гексагональных призм, а затем уменьшается на стадии изживания дефектов.



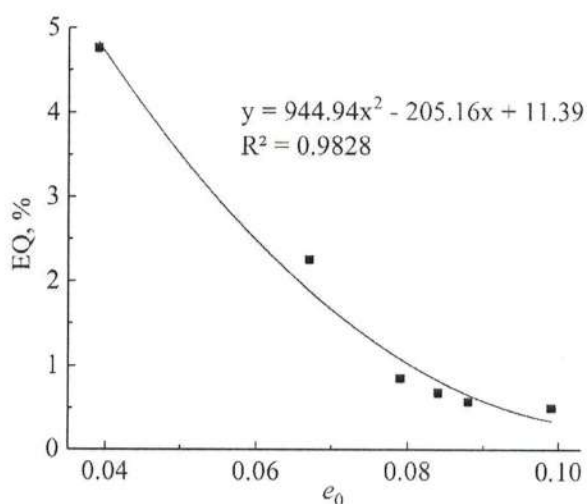


Рис. 4. Зависимость энергетического выхода люминесценции образцов 2–7 от величины микродеформаций.

энергетического выхода люминесценции антистоксовых люминофоров  $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ .

На примере двух синтезированных люминофоров  $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb, Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$  и  $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$  показано, что образование кубических частиц в расплаве нитрата натрия происходит с высокой морфологической однородностью, а частицы гексагональной сингонии растут по механизму ориентированного сращивания частиц.

#### 4.4. Получение фтор-проводящего электролита в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$

В системе  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  известны два эффективных фтор-проводящих электролита:  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , где  $x \leq 0.50$ , со структурой флюорита и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ , где  $y \leq 0.15$ , со структурой тисонита с высокими величинами фтор-ионной проводимости при 500 К. Данных о получении фтор-проводящих электролитов из прекурсоров, полученных методом синтеза из раствора в расплаве в литературе не встречается.

Разработана методика синтеза высокодисперсного прекурсора для создания фтор-проводящего электролита методом из раствора в расплаве нитрата натрия. Было показано, что при температуре синтеза 350 °С и продолжительности 2 ч во всём диапазоне концентраций ( $x = 0.1\text{--}0.9$ )

Максимальный энергетический выход антистоксовой люминесценции достигает 4.76%. Значение EQ сопоставимо с литературными данными, для данного люминофора, полученного другими методами синтеза.

Таким образом, было установлено, что увеличение времени и температуры выдержки ведёт к уменьшению величины микродеформаций и увеличению

однофазные образцы не образуются. Повышение температуры синтеза до 450 °С приводит к образованию однофазного твёрдого раствора со структурой флюорита. Твёрдый раствор со структурой тисонита при исследованных условиях синтеза не образуется, что может говорить о его неустойчивости при температуре эксплуатации в электротехнических устройствах при температурах 350 – 450 °С. Состав твёрдого раствора со структурой флюорита по данным химического анализа и РСМА хорошо согласуется –  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ . Натрий, избыток которого присутствует в системе во время синтеза, по данным РСМА и АЭС с ИСП не входит в состав образцов. В ходе разработки методики также было

определено время, необходимое для полного протекания реакции. Зависимости параметра элементарной ячейки, ОКР и величин микронапряжений от времени синтеза выходят на плато при 1 ч, Рис. 5.

Поликристаллический образец диаметром 13 мм и толщиной 1.5 мм был получен под давлением 7 МПа при времени нахождения под нагрузкой 10 мин. Удельная ионная проводимость образца была исследована в интервале температур от 500 до 833 К. Энергия активации по уравнению Аррениуса-Френкеля составляет 0.50 эВ. Удельная проводимость при 500 К составляет  $2.3 \times 10^{-4}$  См/см, что соответствует порядку величины удельной проводимости аналогичного электролита  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ , полученного из высокодисперсного прекурсора, синтезированного механохимическим методом ( $4.0 \times 10^{-4}$  См/см при 500 К) [5].

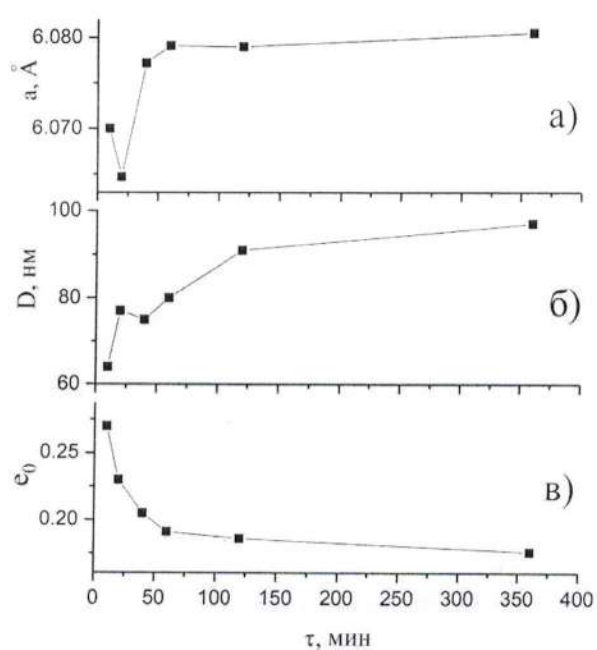


Рис. 5. Зависимость от времени выдержки, образца  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ : а) параметр элементарной ячейки, б) размеры ОКР (D), в) величина микронапряжений ( $\epsilon_0$ ).

Таким образом, показана возможность получения фтор-проводящего электролита  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$  с высокой величиной удельной ионной проводимости, синтезированного методом из раствора в расплаве нитрата натрия.

#### 4.5. Создание нового двухдиапазонного оптического термометра

С помощью бесконтактных оптических термометров можно определять температуру объектов в медицине, катализе, микрофлюидике и микроэлектронике. Создание оптического термометра, работающего в двух оптических диапазонах, позволяет решать несколько исследовательских задач одновременно: визуализации и измерения термического отклика. Люминесценция в двух оптических диапазонах: видимом и БИК возможна за счёт тройного легирования матрицы ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Ho^{3+}$ . Накачка энергии в полосу поглощения  $Yb^{3+}$  ( ${}^7F_{7/2} \rightarrow {}^5F_{5/2}$ ) происходит на длине волны 974-980 нм с последующим перераспределением энергии между ионами  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в результате безызлучательной передачи энергии. Передача энергии  $Yb^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  является нерезонансной, поэтому интенсивность люминесценции ионов  $Ho^{3+}$  при переходе  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  будет зависеть от температуры, а передача энергии  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  является резонансной, в результате чего люминесценция ионов  $Er^{3+}$  при переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  от температуры зависит слабо. Измерение температуры основано на расчёте коэффициента относительной температурной чувствительности  $S_T$  по соотношению интегральных интенсивностей полос люминесценции [6].

Для создания высокоэффективных люминофоров необходимо использовать матрицу с высокой изоморфной ёмкостью к ионам-активаторам, а также с низкой энергией фононов. Это будет приводить к уменьшению многофононной релаксации и увеличению энергетического выхода люминесценции. Поэтому в настоящей работе методом синтеза из раствора в расплаве при температуре 500 °С и 1 ч выдержки был получен образец матрицы фторида бария, обладающего наименьшей энергией фононов среди фторидов ЦЗЭ, легированной гадолинием, с номинальным составом  $Ba_{0.67}Gd_{0.33}F_{2.33}$ . Образец был индцирован в тетрагональной сингонии (фаза  $T$ ) с пространственной группой  $I4$  и параметрами элементарной ячейки:

$a = 4.164 (1) \text{ \AA}$   $c = 5.946 (1) \text{ \AA}$ . Состав образца по данным РСМА ( $\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$ ) отличается от номинального. Натрий, входящий в кристаллическую решётку, стабилизирует фазу  $T$ , устойчивую в диапазоне температур от 1068 до 1146 °С [1]. Легирование матрицы ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  (фазы  $T$ ) позволило получить люминофор состава  $\text{Ba}_{0.40(1)}\text{Gd}_{0.30(4)}(\text{Yb, Ho, Er})_{0.22(5)}\text{Na}_{0.08(2)}\text{F}_{2.44}$ , который также, как и матрица был индцирован в тетрагональной сингонии с пр. гр.  $I4$ , параметрами элементарной ячейки  $a = 4.123 (1) \text{ \AA}$   $c = 17.683 (1) \text{ \AA}$ , кристаллографической плотностью более 6 г/см<sup>3</sup> и размерами частиц от 100 до 400 нм. По данным ДСК-ТГ люминофор устойчив на воздухе до 210 °С, а в атмосфере аргона до 960 °С, что позволяет судить о потенциале его применения при повышенных температурах на воздухе и в атмосфере инертного газа.

Образец при возбуждении лазером с длиной волны излучения 974 нм обладает люминесценцией в видимом (зелёная и красная полосы) и БИК (1100 и 1500 нм) диапазонах. Рассчитанный по спектрам люминесценции  $S_T$  в диапазоне температур от 24 до 44 °С в видимом диапазоне составляет  $5.55 \% \times \text{K}^{-1}$ , а в БИК диапазоне –  $0.34 \% \times \text{K}^{-1}$ . Значения коэффициентов  $S_T$  сопоставимы с литературными значениями для люминофоров на основе фторидных матриц, например, для люминофора  $\text{NaLuF}_4:\text{Yb, Ho, Er}$  установлено, что  $S_T = 0.21$  в БИК области спектра [6]. Отсюда следует, что полученный новый люминофор может применяться в качестве бесконтактного оптического термометра, работающего в двух диапазонах.

## 5. Выводы

1. Предложен подход к изучению фазообразования в низкотемпературной области в системах  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  (300-500 °С),  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  (300-500 °С). Установлены условия формирования высокодисперсного твёрдого раствора  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  (450 °С, 24 ч). Было показано, что твёрдый раствор  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  распадается при 300 °С, а твёрдый раствор  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  неустойчив при температурах ниже 400 °С. Изучено фазообразование в системах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$  при 750 °С. В системах  $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$

установлены границы существования фазы  $Ba_4Ln_3F_{17}$  при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и твёрдых растворов на основе компонентов, а в системе  $BaF_2$ - $LaF_3$  показано, что фаза  $Ba_4La_3F_{17}$  не образуется.

2. Разработана методика и определены условия получения:  $CaF_2$  ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч и трёхкратный мол. избыток NaF),  $SrF_2$  ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч и трёхкратный мол. избыток NaF),  $BaF_2$  ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч и пятикратный мол. избыток NaF),  $LaF_3$  ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч и пятикратный мол. избыток NaF),  $\beta$ - $NaYF_4$  ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч и двукратный мол. избыток NaF) из раствора в расплаве нитрата натрия с использованием в качестве фторирующего агента NaF.

3. Разработан метод получения порошков люминофоров на основе  $CaF_2$  и  $NaYF_4$ , легированных Yb, Er, из раствора в расплаве нитрата натрия с высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции до 4.76%.

4. Разработан способ получения фтор-проводящего электролита на основе твёрдого раствора  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  из высокодисперсных прекурсоров, полученных методом кристаллизации в расплаве нитрата натрия. Показано, что керамика на основе порошка состава  $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$  имеет удельную ионную проводимость ( $2.3 \times 10^{-4}$  См/см при 500 К) сопоставимую с литературными данными.

5. Получена новая тетрагональная фаза на основе фторидов бария-гадолиния, состава  $Ba_{0.5-x}Ln_{0.5}Na_xF_{2.5-x}$ , где  $x = 0.08$ . Получен люминесцентный термометр на основе фазы  $Ba_{0.5-x}Ln_{0.5}Na_xF_{2.5-x}$ , легированной Yb, Ho, Er, который работает в двух спектральных диапазонах: видимом и ближнем инфракрасном и характеризующийся высокими коэффициентами относительной температурной чувствительности в видимом ( $5.55\% \times K^{-1}$ ) и БИК ( $0.34\% \times K^{-1}$ ) диапазонах при температурах от  $24$  до  $44\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Цитируемая литература

1. Sobolev V.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 521 p.

2. Yoshimura M., Kim K.J., Somiya S. Revised Subsolidus Phase Diagram of the System  $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$  // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 18-19. – I. 2. – P. 1211-1215.
3. Yashima M., Takashina H., Kakihana M., Yoshimura M. Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable–Stable Phase Diagram in the  $\text{ZrO}_2\text{–CeO}_2$  System // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V. 77. – I. 7. – P. 1869-1874.
4. Бацанова Л.Р., Куприянова А.К., Дорошенко В.И. Исследование взаимодействия нитратов редкоземельных элементов с фторидом натрия в расплаве  $\text{NaNO}_3$ . / *Неорганические материалы*. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1876-1877.
5. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. Mechano-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 // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – I. 13. – P. 7117-7129.
6. Runowski M., Bartkowiak A., Majewska M., Martin 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. // *J. Lumin.* – 2018. – 201. – P. 104-109.

**Список публикаций аспиранта, в которых отражены основные научные результаты работы**

1. Fedorov P., Mayakova M., **Alexandrov A.**, Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides // *Inorganics*. – 2018. – V. 6. – I. 2. – 38.
2. Fedorov P.P., **Alexandrov A.A.** Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums // *J. Fluor. Chem.* – 2019. – V. 227. – 109374.
3. **Александров А.А.**, Маякова М.Н., Воронов В.В., Поминова Д.В., Кузнецов С.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Лысакова Е.И., Фёдоров П.П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция // *Конденс. среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22. – № 1. С. 3-10.

4. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V. Synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er up-conversion luminophore from nitrate flux // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2020. – V.11. – №. 4. – P. 417-423.
5. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Mayakova M.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Low-temperature phase formation in the SrF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub> system // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2021. – V. 104. – P. 2836-2848.
6. Александров А.А., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Поминова Д.В., Иванов В.К., Федоров П.П. Влияние совершенства кристаллических порошков люминофора β-NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er на эффективность ап-конверсионной люминесценции // *Неорган. материалы*. – 2022. – Т. 58. – № 1. – С.95-101.
7. Федоров П.П., Александров А.А., Брагина А.Г., Маякова М.Н., Воронов В.В., Цыганкова М.В., Дьяченко А.Н., Иванов В.К. / Синтез твердого раствора Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> из нитратного расплава // *ЖНХ*. – 2022. – Т. 67. – № 6. – С. 794-801.
8. Александров А.А., Брагина А.Г., Сорокин Н.И., Воронов В.В., Лугинина А.А., Кузнецов С.В., Иванов В.К., Федоров П.П. Низкотемпературное фазообразование в системе BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> // *Неорган. материалы*. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 306-316.
9. Alexandrov A.A., Petrova L.A., Pominova D.V., Romanishkin I.D., Tsygankova M.V., Kuznetsov S.V., Ivanov V.K., Fedorov P.P. Novel Fluoride Matrix for Dual-Range Optical Sensors and Visualization // *Applied Sciences*. – 2023. – V. 13. 9999.

## Патенты

1. Фёдоров П.П., Александров А.А., Шевченко А.Г., Сорокин Н.И. Способ синтеза фторида бария-лантана. Патент РФ № 2808895, опубл. 05.12.2023.