

На правах рукописи



**Маякова Мария Николаевна**

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОФТОРИДОВ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.27.06 Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2019 год**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор  
**Федоров Павел Павлович**,  
заведующий отделом нанотехнологий НЦЛМТ  
ФГБУН «Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор,  
академик РАН,  
**Бузник Вячеслав Михайлович**,  
советник генерального директора Федерального  
Государственного Унитарного Предприятия  
Всероссийский научно-исследовательский  
институт авиационных материалов  
Государственный Научный Центр Российской  
Федерации

Доктор химических наук, профессор  
**Андреев Олег Валерьевич**,  
заведующий кафедрой неорганической и  
физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский  
государственный университет»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Воронежский государственный  
университет»**

Защита состоится «26» августа 2019 г. в 12 часов на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл.,  
д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на  
официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1115/>).  
Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ  
им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Нанофториды – активно развивающаяся область знаний. Неорганические фториды, как любой класс химических материалов, обладают уникальной совокупностью физико-химических свойств. Они характеризуются большой шириной запрещенной зоны (то есть являются типичными диэлектриками); «коротким», по сравнению с оксидами, фоновым спектром; хорошими, по сравнению с хлоридами и бромидами, механическими свойствами; термически устойчивы и, во многих случаях, влагостойки. Это привело к тому, что фториды в виде монокристаллов широко исследуются и применяются в качестве материалов фотоники: как конструкционные оптические материалы, прозрачные от УФ до ближнего ИК; твердотельные лазеры, сцинтилляторы, люминофоры, просветляющие покрытия. Неорганические фториды промышленно используются в металлургии (алюминий, цирконий, гафний, редкоземельные металлы) и для разделения изотопов (уран). У веществ, переведённых в нанодисперсное состояние, появляются новые, отличные от объёмных образцов, свойства: за счёт сильно развитой поверхности возрастает ионная проводимость; изменения фонового спектра и взаимодействие излучения с адсорбированными на поверхности наночастиц слоями влияют на люминесцентные характеристики образцов. Всё это открывает перспективы создания нового поколения сцинтилляторов, дисплеев, источников освещения, катализаторов, ионных проводников и т.д.; использование нанопорошков может оказаться полезным для таких технологий как приготовление тонкоплёночных просветляющих покрытий, приготовление исходной шихты для выращивания монокристаллов или синтеза лазерной керамики; активно проводятся работы по изучению фторидных частиц сложного состава для биомедицинских приложений, биологических меток, агентов доставки лекарств, волоконно-оптических усилителей.

### **Цели и задачи работы**

Целью данной работы было установление общих закономерностей синтеза фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов методом соосаждения из водных растворов и разработка методик получения порошков с функциональными свойствами (люминофоры, сцинтилляторы).

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- Синтез методом соосаждения из водных растворов и характеристика индивидуальных фторидов  $MF_2$  и  $RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ;  $R = PЗЭ, Vi$ );
- Синтез методом соосаждения из водных растворов и характеристика нанофторидов в бинарных системах  $MF_2-RF_3$ , выявление закономерностей и особенностей осаждения;

• Синтез и исследование порошков нанофторидов с функциональными свойствами (люминофоры, сцинтилляторы, композитные материалы).

### **Научная новизна работы:**

1. Проведенное систематическое исследование бинарных систем  $MF_2-RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb, R = Sc, Y, Bi, La, Ce, Eu, Ho$ ) показало, что методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре, как правило, происходит образование неравновесных фаз переменного состава со структурами типа флюорита  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и тисонита  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ .

2. Установлено, что неклассический механизм роста кристаллов путем агломерации наночастиц является определяющим механизмом при синтезе нанофторидов сложного состава, получаемых методом соосаждения из водных растворов.

3. Установлено, что синтез нанофторидов сложного состава методом соосаждения из водных растворов приводит к:

- повышению симметрии фазы при переходе на наноуровень;
- исчезновению огранки кристаллов.

4. В бинарных системах неорганических фторидов впервые получены соединения:  $(H_3O)Y_3F_{10} \cdot nH_2O, BaSc_2F_8 \cdot 2H_2O$ .

5. Проведено исследование состава и структуры прозрачных ксерогелей, образованных агломерированными частицами нанофторидов, связанных адсорбированной водой.

### **Практическая значимость работы:**

1. Найденные закономерности могут быть применены при разработке технологии синтеза функциональных нанофторидов и материалов на их основе, в т.ч. исследованные системы  $MF_2-YF_3$  являются модельными для систем с другими РЗЭ иттриевой подгруппы.

2. Найден самофторирующийся прекурсор оптической керамики –  $BaF_2 \cdot HF$ , позволяющий получать на его основе керамические материалы с улучшенными функциональными характеристиками.

3. Оптимизированы состав и лабораторная методика синтеза ап-конверсионного порошкового люминофора  $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ .

4. Оптимизированы составы и лабораторная методика синтеза сцинтилляционных порошков  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}, Ba_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ .

5. Синтезированы фторидные нанопорошки с контролируемой гранулометрией для последующего введения в композиционные материалы.

### **Надежность и достоверность**

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных

инструментальных методов химического и физического анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-спектральный микроанализ, ИК-спектроскопия, комплекс спектрально-люминесцентных методов. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: V Всероссийской конференции ФАГРАН-2010, г. Воронеж (Россия), 2010 г.; III-й Международной конференции «Кристаллические материалы 2010», г. Харьков (Украина), 2010 г.; IX и XI Международных Курнаковских совещаниях по физико-химическому анализу, г. Пермь (Россия), 2010 г., г. Воронеж (Россия), 2016 г.; VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», г. Иваново (Россия), 2010 г.; Первой всероссийской конференции «Золь-гель-2010», г. Санкт-Петербург (Россия), 2010 г.; XIV Национальной конференции по росту кристаллов, г. Москва (Россия), 2010 г.; 10-16 Конференциях «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск (Россия), 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.; 9-ой и 11-ой Всероссийских конференциях «Химия фтора», г. Москва (Россия), 2012, 2016 гг.; XVIII, XX, XXI, XXII, XXIII, XIV Международных Конференциях «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар (Россия), 2012, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.; Международных конференциях «Laser Optics», г. Санкт-Петербург (Россия), 2014, 2016 гг.; Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы», г. Томск (Россия), 2013 г.; International Conference on Advanced Laser Technologies, Будва (Черногория), 2013 г.; Международном симпозиуме по неорганическим фторидам: «Химия и технология» (ISIF-2014), г. Томск (Россия), 2014 г.; Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Суздаль (Россия), 2014г.; XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, г. Нижний Новгород (Россия), 2015 г.; II Байкальском Материаловедческом форуме, г. Улан-Удэ - оз. Байкал (Россия), 2015 г.; European Conference on Crystal Growth, г. Болонья (Италия), 2015 г.; 1st Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials, г. Вроцлав (Польша), 2016 г.; 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, г. Нагоя (Япония), 2016 г.; 11 Conference on New Diamond and Nano Carbon, г. Кэрнс (Австралия); 13th Laser Ceramic Symposium, г. Фрязино (Россия), 2017 г.

### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 9 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов по синтезу порошков неорганических фторидов, обработке данных проводимых исследований, в обсуждении результатов и формулировании основных выводов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Общий объем диссертации – 141 страница, включая 71 рисунок, 13 таблиц и библиографию, содержащую 148 наименований.

### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликовано более 80 работ, в том числе 12 работ – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

### **Благодарности**

Автор выражает свою глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Федорову П.П. за постановку задачи, обсуждение результатов и бесценный опыт. Искреннюю признательность автор выражает сотруднику ИОФ РАН к.ф.-м.н. Воронову В.В. и к.ф.-м.н. Ермакову Р.П. за проведение съемки дифрактограмм, сотруднику ИОФ РАН Уварову О.В. за проведение исследований образцов методом ПЭМ, сотруднику УдмФИЦ УрО РАН д.ф.-м.н. Карбань О.В. за проведение исследований образцов методом АСМ, сотруднику ИОНХ РАН к.х.н. Баранчикову А.Е. и сотруднику НЦВО РАН к.х.н. Исхаковой Л.Д. за проведение исследований образцов методами СЭМ и РСМА, сотруднику ИОФ РАН Ермаковой Ю.А. за проведение анализа состава образцов методом ЛИЭС, сотруднику ИОФ РАН к.ф.-м.н. Поминовой Д.В. за проведение измерений энергетического выхода люминесценции, сотруднику ИОФ РАН к.ф.-м.н. Батыгову С.Х. за исследование рентгенолюминесценции образцов, сотруднику ИОФ РАН к.х.н. Кузнецову С.В. и сотруднику МГУ им. Н.П. Огарева Пыненкову А.А. за исследование образцов методом ДТА, сотруднику ИСАН к.ф.-м.н. Болдыреву К.Н. за помощь в проведении исследований методом ИК-спектроскопии, сотрудникам ИОФ РАН к.ф.-м.н. Ральченко В.Г., к.ф.-м.н. Седову В.С. и Мартьянову А.А. за практическое использование полученных результатов по синтезу нанопорошков для изготовления люминесцентных алмазных композитов. Огромную благодарность автор выражает сотруднику ИОФ РАН к.х.н. Лугининой А.А. за бесценный опыт и помощь в проведении работы и сотруднику РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Петровой О.Б. за помощь в подготовке работы. Отдельную искреннюю благодарность автор выражает сотруднику ИОФ РАН академику РАН Осико В.В. за поддержку, интерес к работе и полезные дискуссии.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна и практическая значимость работы, отражено соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

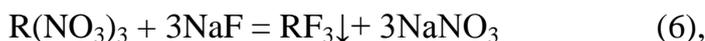
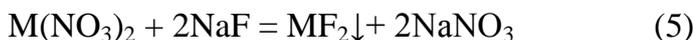
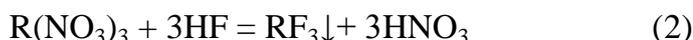
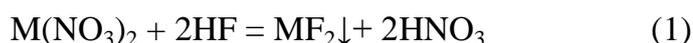
**Первая глава** - обзор литературы, в котором рассмотрены свойства фторидных материалов, применения фторидов для фотоники. Рассмотрены особенности такой области знаний как нанофториды. Проведено сравнение различных методов синтеза нанопорошков фторидов, таких как гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез, золь-гель синтез, соосаждение из растворов, механохимический и т.д.

Гетеровалентные твёрдые растворы трифторидов редких земель во фторидах щелочноземельных элементов со структурой флюорита  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и дифторидов во фторидах РЗЭ со структурой тисонита  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  являются перспективными оптическими средами с широким диапазоном прозрачности и низкоэнергетичным спектром фононов, а изменение их состава в широких пределах позволяет получать материалы с разными свойствами, этим объясняется большой интерес, проявляемый к таким системам.

Для систем типа  $MF_2-RF_3$  методом твердофазного синтеза изучено фазообразование в высокотемпературной области (выше 800 °С). Данные о низкотемпературных фазовых равновесиях обрывочны.

**Вторая глава** – посвящена описанию методики синтеза порошков фторидов и методам исследования полученных образцов.

Синтез соосаждением из водных растворов основан на получении нерастворимого осадка вследствие протекания химической реакции по следующим уравнениям:



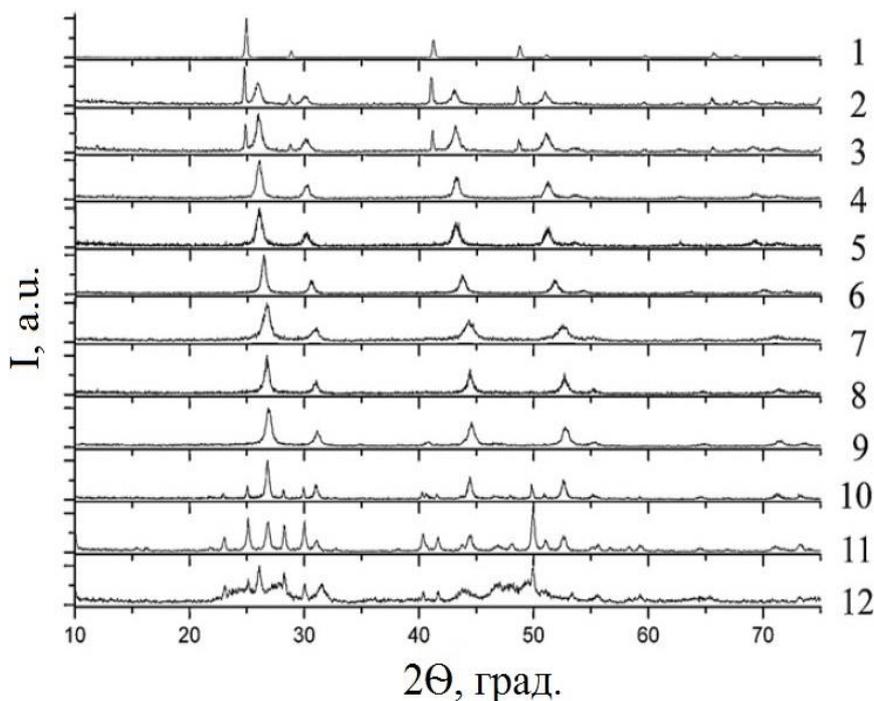
где  $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ;  $R = PЗЭ, Y, Sc, Bi$ ;  $HF, NH_4F, NaF$  – фторирующий агент.

Синтезированные образцы были исследованы современными методами рентгенофазового анализа (Дрон-4 и Bruker D8), просвечивающей электронной микроскопии (Zeiss Libra 200 FE), атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima), сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40), рентгено-спектрального микроанализа (Carl Zeiss NVision 40, Oxford Instruments X-MAX), инфракрасной спектроскопии (Bruker IFS 125HR). Также были проведены оценка

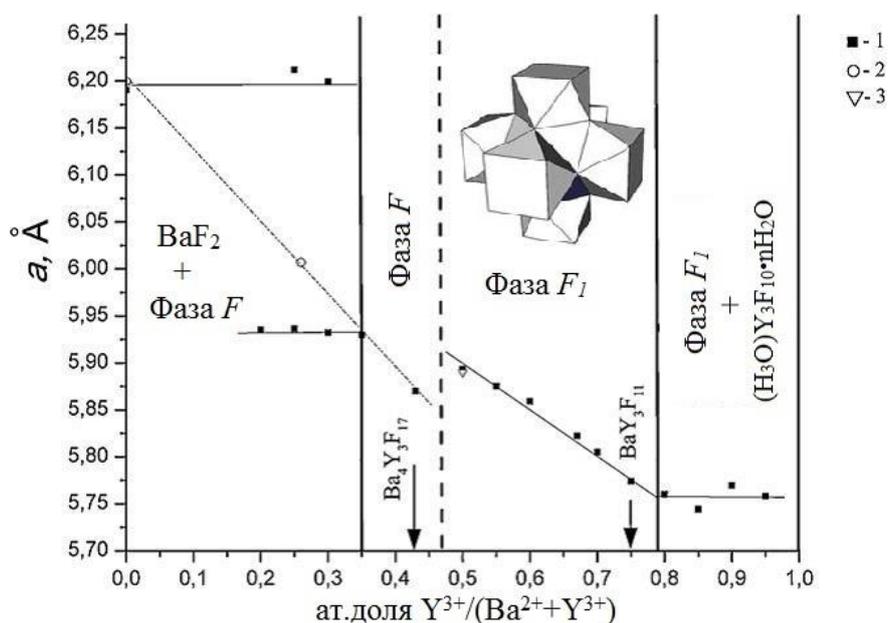
энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции, анализ состава аналитическим методом и методом ЛИЭС (лазерный анализатор элементного состава вещества и материалов LEA-S500), дифференциально-термический анализ (МOM-1500).

**Третья глава** – исследование фазообразования в бинарных системах, в которой качестве модельных систем были рассмотрены:  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ ,  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-ScF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  и установлены границы существования фаз, полученных методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре. Также были синтезированы индивидуальные фториды  $\text{MF}_2$  и  $\text{RF}_3$  (где  $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ;  $\text{R} = \text{PЗЭ, Y, Sc, Bi}$ ) в качестве крайних точек рассматриваемых систем. Проведенные исследования показали, что синтез путем соосаждения из водных растворов в системах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов дают разнообразные результаты. Некоторые нанофториды образуют неравновесные фазы типа твердого раствора при относительно низкой температуре, когда эти фазы не должны существовать в условиях равновесия. Эти фазы не разлагаются и не претерпевают каких-либо других преобразований при нагревании до  $600^\circ \text{C}$  (выдержка 2 ч). Они продолжают существовать в неравновесной форме при комнатной температуре, и диапазон концентраций, при котором можно наблюдать однородность этих метастабильных фаз, может значительно превышать область однородности подобных высокотемпературных фаз при повышенной температуре. Можно полагать, что ширина однородной области синтезированного твердого раствора в указанных системах совпадает с расположением линии спинодали на диаграмме «температура-состав» соответствующей системы.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы образцов, синтезированных в бинарной системе  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ . Данная система является модельной и демонстрирует фазообразование при соосаждении из водных растворов бинарных систем с РЗЭ иттриевой подгруппы. При совместном осаждении фторидов бария и иттрия из водных растворов при комнатной температуре получена неравновесная нанофторидная фаза  $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0,35 - 0,75$ ) со структурой флюорита. Параметр решетки этого твердого раствора изменялся в зависимости от химического состава образца сложным образом с двумя областями линейной зависимости: от  $x = 0,35$  до  $0,45$  и от  $x = 0,50$  до  $0,75$  (рисунок 2), что может быть объяснено изменением типа дефектов кристаллической решетки. Увеличение относительного количества иттрия в исходном растворе привело к образованию соединения  $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  вместо ожидаемого гидрата  $\text{YF}_3$ .



**Рисунок 1.** Рентгенограммы образцов (система  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ ) с относительным содержанием иттрия в исходном растворе: 0 мол.% (1), 25 мол.% (2), 30 мол.% (3), 35 мол.% (4), 50 мол.% (5), 60 мол.% (6), 75 мол.% (7), 80 мол.% (8), 85 мол.% (9), 90 мол.% (10), 95 мол.% (11), 100 мол.% (12)



**Рисунок 2.** Параметры элементарной ячейки различных фаз в системе  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ : соосаждение из водных растворов (1); литературные данные (2) [Tkachenko N. L., et al. // *Inorganic Materials*. 1977. 13, 5; Изотова О.Е. и др. // *ДАН*. 1970. 192] и (3) [Huang Y., et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. 114, 42]

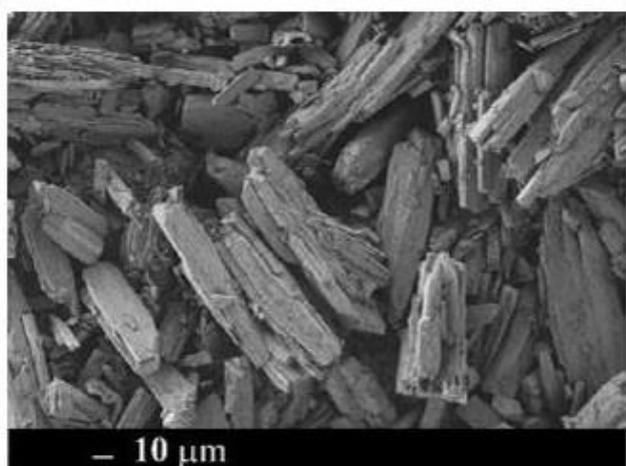
Были оптимизированы методики синтеза функциональных нанопорошков фторидов для различных применений. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве фторирующих агентов фтороводородной кислоты и фторида аммония; фторид натрия мало пригоден как фторирующий агент при соосаждении фторидов из нитратных растворов, поскольку натрий входит в кристаллическую решетку. Получаемые порошки содержат значительное количество воды. Эта вода приводит к гидролизу (фторид висмута), или к образованию кристаллогидратов ( $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), или солей оксония ( $(\text{H}_3\text{O})\text{R}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), или просто формированию гидратных оболочек на поверхности наночастиц. По-видимому, именно гидратная оболочка искажает фазовый состав систем и стабилизирует фазы переменного состава со структурами

флюорита и тисонита. При обезвоживании получают порошки фторидов микронных размеров, пригодные для формирования функциональных материалов. Отмечено, что в рамках данной работы в бинарных системах неорганических фторидов впервые получены соединения:  $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В **четвертой главе** продемонстрированы особенности фазообразования при синтезе из водных растворов, влияние условий синтеза на морфологию частиц получаемых порошков и нанохимические эффекты.

Соотношение исходных материалов, температура и время реакции, характер используемого растворителя влияют на размер, морфологию и свойства образующихся наночастиц. Однако для нанообъектов сочетание этих факторов может оказывать кумулятивный эффект и приводить к неожиданным качественным изменениям в системе.

Показано влияние условий синтеза на состав и морфологию получаемых осадков. Существенное влияние на морфологию и размеры кристаллитов в порошках, синтезированных соосаждением из водного раствора, оказывают природа прекурсоров и их концентрация: наблюдается изменение морфологии кристаллов от пластинчатой формы до нано- и микрокубов при замене фтористоводородной кислоты на фторид аммония; размеры кристаллитов увеличиваются при разбавлении растворов прекурсоров и при увеличении продолжительности выдерживания осадка под маточным раствором при непрерывном перемешивании; повышение концентрации прекурсоров приводит к образованию сростков кристаллов; повышение температуры растворов способствует образованию хорошо ограненных нано- и микрокубов для фаз кубической сингонии. При использовании в качестве фторирующего агента фторида аммония область осаждения твердых растворов на основе фторида лантана в системе  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$



**Рисунок 3. СЭМ-изображение  $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$  (осаждение из раствора с концентрацией  $C_{\text{н}} = 0,8 \text{ M}$ , фторирующий агент –  $\text{HF}$ ,  $C_{\text{ф}} = 26 \text{ M}$ )**

шире, но область осаждения однофазных твердых растворов на основе фторида бария шире при использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты.

Установлен особый характер взаимодействия фтористоводородной кислоты с водным раствором нитрата бария, в результате которого образуется гидрофторид бария  $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$  независимо от стехиометрии и концентрации реагентов. При длительной отмывке большим количеством воды гидрофторид

бария  $BaF_2 \cdot nHF$  разлагается до фторида бария вследствие инконгруэнтного растворения. При термической обработке длиннопризматические частицы гидрофторида бария разлагаются с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария. Гидрофторидный метод обеспечивает получение порошка фторида бария с активной поверхностью (рисунок 3), склонного к спеканию до высоких значений плотности, перспективного для изготовления оптической керамики (кислородсодержащие продукты пирогидролиза вызывают оптическое поглощение в керамике, значительно ухудшая ее качество).

Было установлено, что синтез нанофторидов сложного состава, как правило, осуществляется посредством неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц и приводит к:

- образованию неравновесных фаз переменного состава;
- повышению симметрии фазы при переходе на наноуровень;
- исчезновению огранки кристаллов.

Исследование методами СЭМ и ПЭМ образца номинального состава « $Ba_4Bi_3F_{17}$ » позволяют говорить об иерархии в строении при агломерации частиц в процессе синтеза и, соответственно, о реализации механизма роста микрокристаллов путем агломерации наночастиц. На рисунке 4 б представлено изображение сканирующей электронной микроскопии данного образца: крупные, около 200 нм, частицы неправильной формы могут быть разделены на отдельные 40-100 нм субъединицы, которые, в свою очередь, состоят из более мелких (около 10 нм) наночастиц. На изображении ПЭМ (рисунок 4 а) в данных субъиндивидах, несмотря на их неправильную форму, хорошо различим дальний порядок и области, характеризующиеся дефектами упаковки. Видно, что наночастицы, присоединившиеся к поверхности монокристалла, имеют ориентацию, соответствующую его кристаллической решетке.

Агломерация наночастиц с образованием более крупных твердых тел является естественным процессом и связана с уменьшением поверхностной энергии. В данном случае интерес представляет тот факт, что объединение частиц происходит когерентно, в результате чего происходит образование микрокристаллов, что соответствует ориентационному энергетическому минимуму. «Первичные» наночастицы не имеют характерной для структуры флюорита огранки и характеризуются сглаженной поверхностью, однако имеют монокристаллическую структуру и являются по сути нанокристаллами. Наночастицы могут взаимно ориентироваться друг к другу в коллоидном состоянии, но на способность частиц к ориентации влияет их размер. Ориентированное сращивание проходит только до определенного размера субъединиц. На изображении ПЭМ различимы границы небольших нанокристаллов размером около 10 нм и граница между крупными частицами (более 100 нм). Небольшие нанокристаллы гораздо лучше встраиваются в общую решетку, тогда как на границе между крупными

наночстицами различима дефектная структура и небольшой наклон линий дальнего порядка.

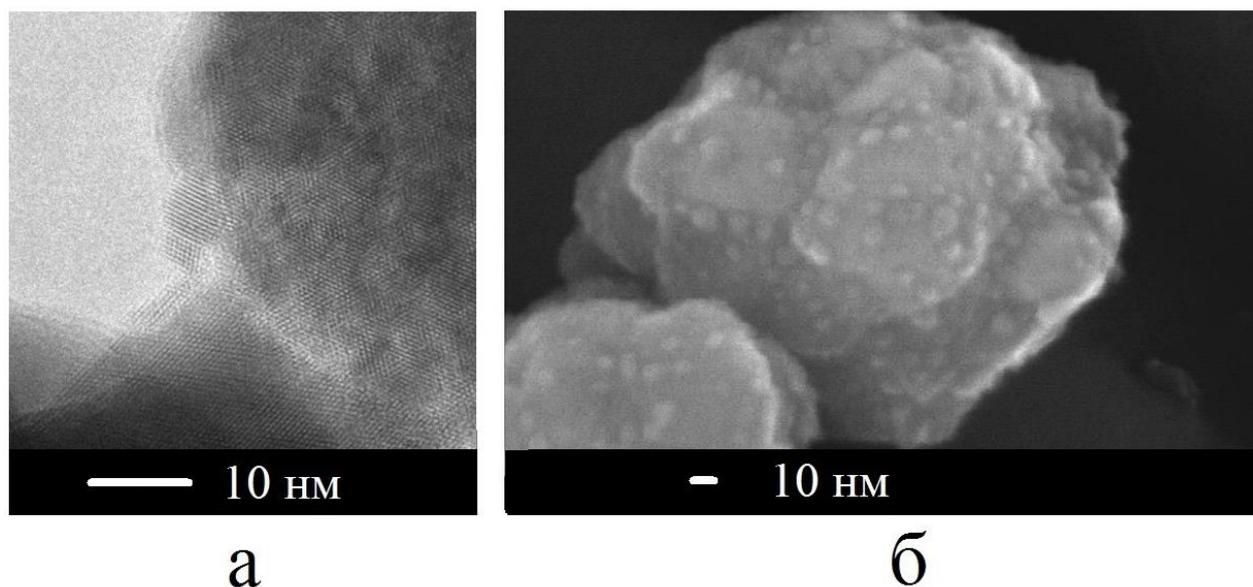


Рисунок 4. ПЭМ (а) и СЭМ (б) изображения образца номинального состава  $Ba_4Bi_3F_{17}$

Стоит отметить, что описанные процессы сращивания происходят при значительно более низких температурах, чем температуры плавления.

При сушке осадков, образовавшихся в процессе синтеза нанопорошков фторидов, систематически получались тонкие прозрачные пластинки толщиной около 1 мм (рисунок 5). Синтезированные объекты носят необычный характер. Однофазные, согласно данным РФА, образцы представляют собой явно выраженные субмикрорегетерогенные системы, содержащие помимо твердой кристаллической фазы адсорбированный гидратный слой, стабилизирующий общую структуру.

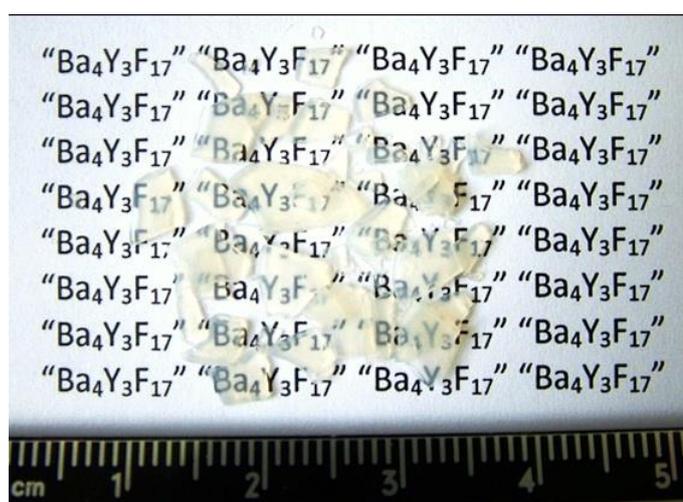


Рисунок 5. Фотография прозрачного ксерогеля номинального состава  $Ba_4Y_3F_{17}$

Для выяснения строения рассматриваемых объектов были проведены исследования различными методами микроскопии. На фотографиях СЭМ образца  $SeF_3$  различимы частицы размером около 30 нм (рисунок 6 а), часть из которых объединена в некое подобие колец. На ПЭМ изображении этого же образца (рисунок 6 б) различимы вытянутые частицы размером около 25 нм, что согласуется с данными СЭМ и расчета областей когерентного рассеяния

(ОКР). На АСМ-изображениях (рисунок 6 в) различимы крупные частицы размером

около 100 нм, часть из которых объединена в кольцевые структуры, отмеченные на СЭМ-изображениях.

Плоские изображения СЭМ, ПЭМ, как и трехмерные изображения АСМ свидетельствуют о наличии рыхлой со множеством каналов поверхности и о наличии, по всей вероятности, такой же структуры в объеме образца. В результате можно сделать вывод о том, что образцы представляют собой сросшиеся частицы фторидов в виде каркаса, содержащие водные растворы.

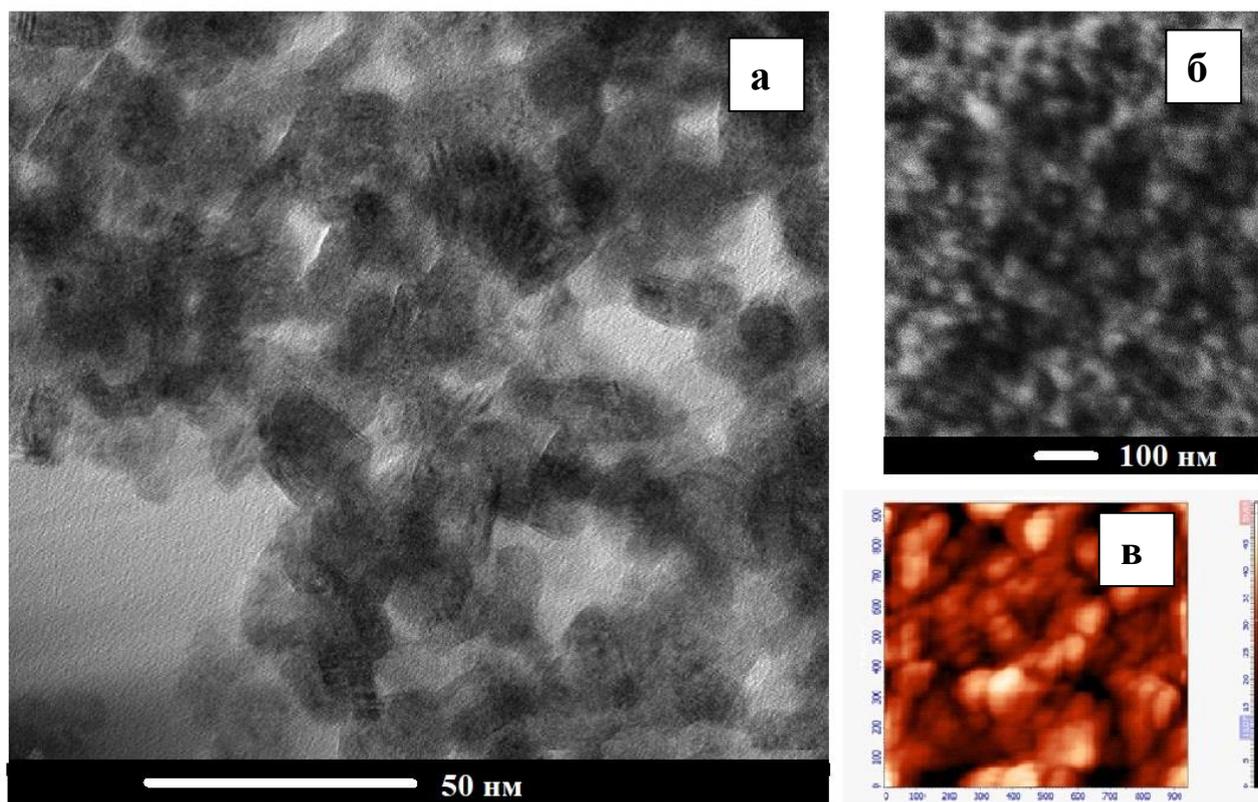
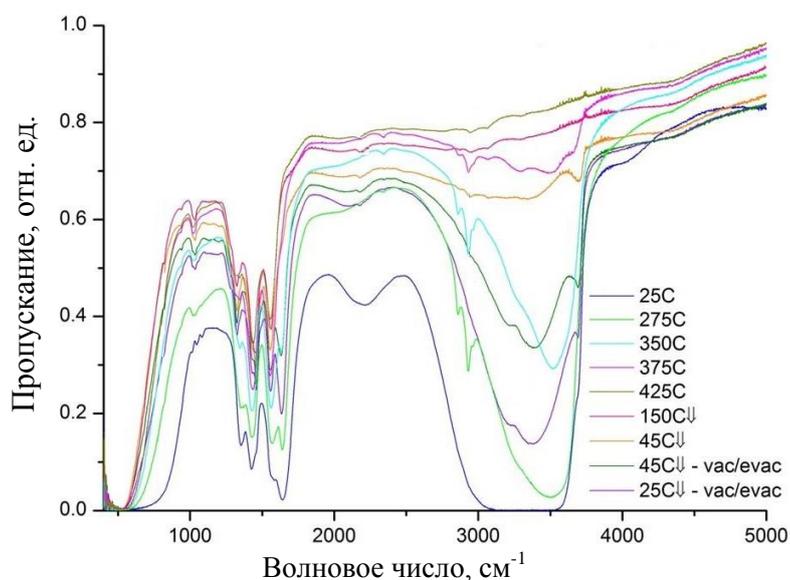


Рисунок 6. Изображения СЭМ (а), ПЭМ (б) и АСМ (в) образца номинального состава  $\text{CeF}_3$

В спектрах пропускания исследуемых образцов наблюдались интенсивные полосы, относящиеся к различным типам колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . На рисунке 7 представлены результаты исследования ИК спектров образца  $\text{PrF}_3$ . Обнаружено, что интенсивные полосы воды практически не уменьшаются вплоть до температуры  $275^\circ\text{C}$ . При этом стоит отметить, что первыми исчезают линии, соответствующие либрационным ( $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) и деформационным ( $2000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ) колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Это связано с тем, что сначала удаляется слабо связанная вода, находящаяся на поверхности наночастиц и в полостях между наночастицами, в то время как прочно связанная вода ( $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) остается в них вплоть до высоких температур ( $350^\circ\text{C}$ ). Линии, отвечающие валентным колебаниям  $\text{OH}^-$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ), также практически исчезают при высоких температурах ( $375\text{--}400^\circ\text{C}$ ). При понижении



**Рисунок 7. ИК-спектры пропускания ксерогеля номинального состава  $Ba_4Y_3F_{17}$**

агломераты размером порядка 100 нм. Эти агломераты срастаются в «скелет» с множественными полостями и каналами. Отмечено наличие нескольких типов взаимодействия с молекулами воды: в объеме пор, на поверхности частиц, в структуре.

В пятой главе рассматриваются практические применения нанофторидов. Исследован синтез люминесцентных порошков неорганических фторидов. В качестве матриц рассматривается фторид кальция, легированный ионами  $Ho^{3+}$ , для получения визуализатора для лазерной настройки и работы в диапазоне спектра 2 мкм; или легированный парой  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  для получения ап-конверсионных люминофоров.

Исследован синтез порошков-прекурсоров на основе фторида бария, легированного церием или скандием для изготовления сцинтилляционной керамики. Были рассмотрены особенности рентгенолюминесценции порошков-прекурсоров, полученных соосаждением фторидов бария и церия из водных растворов. Люминесценция  $Ce^{3+}$ , которая характерна для керамики и монокристаллов, содержащих церий (III), не наблюдается для нанопорошков и интенсивность собственной люминесценции фторида бария уменьшается с увеличением количества легирующей примеси церия в образцах. Возможно, на стадии синтеза нанопорошков получены двухфазные образцы, содержащие гидрофторид бария ( $BaF_2 \cdot HF$ ) и фторид церия, в процессе синтеза керамики методом горячего прессования церий (III) вошел в решетку фторида бария.

Рассмотрен синтез наночастиц фторидов, синтезированных методом соосаждения из водных растворов, для последующего внедрения в алмазные матрицы ( $EuF_3$ ) и полимерно-неорганические композитные пленки ( $Ca_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ ).

температуры образца в вакуумной камере с 425 °С и до комнатной температуры сколько-нибудь заметных изменений спектра не наблюдается. Однако при кратковременном контакте с атмосферой образец вновь сорбирует воду.

Таким образом, определено характерное строение таких объектов: первичные наночастицы размером 20-30 нм образуют

## ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведено систематическое исследование систем  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ,  $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) и установлены границы существования фаз, полученных методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре. Экспериментально показано что, при синтезе путем соосаждения из водных растворов в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов, как правило, нанофториды образуют неравновесные фазы переменного состава типа  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита и  $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита, для которых определены условия стабильности (до  $600^\circ\text{C}$ ). Отмечено, что кроме фазы переменного состава со структурой флюорита в системе  $\text{BaF}_2 - \text{ScF}_3$  происходит формирование стабильного соединения  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ .

2. Оптимизированы методики синтеза соосаждением из нитратных водных растворов функциональных нанопорошков фторидов для различных применений. Экспериментально показано влияние условий синтеза (тип фторирующего агента, концентрации растворов, температуры растворов и т.д.) на морфологию, фазовый и гранулометрический составы синтезируемых порошков. В том числе продемонстрирован особый характер взаимодействия фтороводородной кислоты с нитратами бария и стронция с образованием соответствующих гидрофторидов.

3. Экспериментально установлено что, получаемые порошки содержат значительное количество воды. Эта вода приводит к гидролизу (фторид висмута), или к образованию кристаллогидратов ( $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), или солей оксония ( $(\text{H}_3\text{O})\text{R}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), или просто формированию гидратных оболочек на поверхности наночастиц.

4. В бинарных системах неорганических фторидов  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-ScF}_3$  впервые получены и определены условия стабильности соединений  $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

5. Экспериментально продемонстрирован механизм неклассического роста монокристаллов путем агломерации нанопорошков на примере систем  $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ .

6. Экспериментально продемонстрирован на примере модельной системы  $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$  ряд следующих нанохимических эффектов:

- повышение симметрии кристаллитов при переходе на наноуровень;
- исчезновение огранки кристаллов.

7. Проведена характеристика прозрачных ксерогелей как индивидуальных фторидов, так и бинарных соединений.

**Список основных научных публикаций по теме диссертации:**

1. 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. 33-37. (*Web of Science, Scopus*)
2. Федоров П.П., Кузнецов С.В., **Маякова М. Н.**, Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Ж. неорг. химии. 2011. Т. 56. №10. С.1604-1610.(*Web of Science, Scopus*)
3. Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., **Маякова М.Н.**, Осико В.В., Иванов В.К., Баранчиков А.Е. Синтез ультрадисперсных порошков флюоритовой фазы  $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$  // Неорг. матер. 2012. Т.48. №5. С. 617-624. (*Web of Science, Scopus*)
4. Fedorov P.P., **Mayakova M.N.**, Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions // Materials Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794–1799. (*Web of Science, Scopus*)
5. Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., **Маякова М.Н.**, Воронов В.В., Баранчиков А.Е. Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. №5. С. 125-137. (*Web of Science*)
6. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Болдырев К.Н., Карбань О.В., Уваров О.В., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез и исследование ксерогелей фторидов // Неорг. матер. 2013. Т. 49. №11. С. 1242-1246. (*Web of Science, Scopus*)
7. Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V., Uvarov O.V., **Mayakova M.N.**, Yasirkina D.S., Ovsyannikova A.A., Voronov V.V., Ivanov V.K. Nucleation and growth of fluoride crystals by agglomeration of the nanoparticles // J. Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 63-66. (*Web of Science, Scopus*)
8. **Mayakova M.N.**, Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Karban' O.V., Fedorov P.P. Synthesis of  $SrF_2$ - $YF_3$  nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // Mendeleev Communications. 2014. V. 24. № 6. P. 360-362. (*Web of Science, Scopus*)
9. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Воронов В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Федоров П.П. Синтез порошков в системе  $BaF_2$ - $ScF_3$  методом мягкой химии // Ж. неорганической химии. 2014, Т. 59, № 7, С. 988-992. (*Web of Science, Scopus*)
10. Batygov S.Kh., **Mayakova M.N.**, Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. X-ray luminescence of  $BaF_2:Ce^{3+}$  powders // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5. № 6. P.752-756. (*Web of Science*)
11. **Mayakova M.N.**, Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Baranchikov A.E., Rodnyi P.A. Synthesis and study of barium fluoride powder doped with scandium as scintillation ceramics charge // IEEE Proceedings 2014 International Conference Laser Optics. 2014, R 6, p. 16 (*Web of Science, Scopus*)
12. **Mayakova M.N.**, Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Low-temperature phase formation in the  $BaF_2$ - $CeF_3$  system // J. Fluorine Chem. 2016. V.187, P. 33-39. (*Web of Science, Scopus*)
13. Федоров П.П., **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Маслов В.А., Сорокин Н.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Пыненко А.А., Усламина М.А., Нищев К.Н. Фазовая

диаграмма системы NaF-CaF<sub>2</sub> и электропроводность твердого раствора на основе CaF<sub>2</sub> // Ж. неорг. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529-1536. (*Web of Science, Scopus*)

14. 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. 478-484.
15. **Mayakova M.N.**, Solovyeva E.O., Vahrenev R.G., Kuznetsov S.V., Pominova D.V., Ryabova A.V., Voronov V.V., Fedorov P.P. Synthesis and study of efficient up-conversion luminophores based M<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> (M = Ca, Ba) for biomedical applications // IEEE Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. 2016. R 9, p. 20. (*Web of Science, Scopus*)
16. Sedov V., Kuznetsov S., Ralchenko V., **Mayakova M.**, Savin S., Zhuravlev K., Martyanov A., Romanishkin I., Khomich A., Fedorov P., Konov V. Diamond-EuF<sub>3</sub> Nanocomposites with Bright Orange Photoluminescence // Diamond & Related Materials. 2017. V. 72, P. 47-52. (*Web of Science, Scopus*)
17. Федоров П.П., **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Воронов В.В. Фазообразование в системе CaF<sub>2</sub> - HoF<sub>3</sub> // Ж. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1179-1183. (*Web of Science, Scopus*)
18. Fedorov P.P., **Mayakova M.N.**, Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakova Yu.A., Baranchikov A.E. Synthesis of CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2017. V. 8. № 4. P.462-470. (*Web of Science*)
19. Fedovov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Chernov M. V., **Mayakova M.N.**, Pominova D.V., Uvarov O.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Pynenkov A.A., Nischev K.N. Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/CaF<sub>2</sub>:Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualize // J. Fluorine Chem. 2017. V. 202. P. 9-18. (*Web of Science, Scopus*)
20. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., **Маякова М.Н.**, Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu<sup>3+</sup> // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734-744. (*Web of Science, Scopus*)

**Тезисы конференций (по материалам диссертации было сделано более 60 докладов)**

1. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Осико В.В. Исследование синтеза порошков фторидов в системе BaF<sub>2</sub>-BiF<sub>3</sub> // V Всероссийская конференция ФАГРАН-2010. Воронеж, 3-8 октября 2010 г. Материалы конференции. Т. 2 С. 578-579.
2. Воронов В.В., Ермаков Р.П., Кузнецов С.В., **Маякова М.Н.**, Осико В.В., Федоров П.П., Чернова Е.В. прозрачные компакты на основе фторидов ЦЗЭ и РЗЭ // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. самоорганизация при фазообразовании». Иваново. 21-24 сентября 2010. С. 128.
3. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Осико В.В., Самарина К.С., Гонтарь И.Н. Исследование синтеза порошков фторидов в системе BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> // XIV Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-14). 6-10 декабря 2010 г. Москва. Тезисы докладов. С. 199.
4. **Маякова М.Н.**, Болдырев К.Н., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачных компактов на основе нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов

- // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Москва. 22-26 октября 2012. О-26.
5. Ryabova A.V., Kouznetsov S.V., Grachev P.V., Pominova D.S., Klimov A.I., **Mayakova M.N.**, Los' D.S., Volkov V.V., Fedorov P.P., Loschenov V.B. Up-conversion luminescent features of NaYF<sub>4</sub>:REI nanoparticles excited in the NIR-range for biomedical applications // International Conference «Laser Optics'2012». 2012. St. Petersburg. Russia. 25-29 June. P. 28.
  6. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Баранчиков А.Е. Синтез и исследование порошка фторида бария, легированного скандием, как шихты для сцинтилляционной керамики // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 12-й Международной научной конференции–школы. Саранск. 1-4 октября 2013. С. 34.
  7. **Mayakova M.N.**, Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Boldyrev K.N., Karban O.V. Xerogels of inorganic fluoride: synthesis and study // International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'13). 2013. Budva. Montenegro. 16–20 September. P. 147.
  8. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., **Mayakova M.N.**, Yasyrkina D.S. Phase Formation in the Fluoride Systems by Co-precipitation from Water Solutions // International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology (ISIF -2014). Tomsk, 2-6 June 2014, P. 40.
  9. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Рябова А.В., Поминова Д.В., Воронов В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Синтез и исследование люминесцентных характеристик порошков Ca<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сб. трудов 13-й Международной научной конференции-школы, Саранск, 7-10 октября 2014. С. 49.
  10. **Маякова М.Н.**, Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Гарибин Е.А., Гусев П.Е. Синтез и исследование порошка фторида бария, легированного церием, как шихты для сцинтилляционной керамики // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сб. трудов 13-й Международной научной конференции-школы. Саранск. 7-10 октября 2014. С.62.
  11. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., **Mayakova M.N.**, Roznova Yu.A., Voronov V.V., Osiko V.V. Low-temperature nanophase formation in fluoride systems // Technical Digest. The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCG-18. Nagoya. Japan. August 7th-12th. 2016.P.32
  12. Sedov V., Kuznetsov S., Ralchenko V., **Mayakova M.**, Zhuravlev K., Martyanov A., Krivobok V., Khomich A., Fedorov P., Konov V. Luminescent diamond films with embedded rare-earth fluoride nanoparticles // 11 Conference on New Diamond and Nano Carbon. NDNC-2017. Cairns (Australia). May 28 - June 01 2017. P. 163.
  13. **Маякова М.Н.**, Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Воронов В.В. Синтез и исследование люминесцентных характеристик твердых растворов в системе PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> // XXIII Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. 17 - 23 сентября 2017. С. 230-233.

Заказ № Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеев



