

Маякова Мария Николаевна

**Фазообразование при синтезе
неорганических нанофторидов
щелочноземельных и редкоземельных элементов
из водных растворов**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор, Федоров П.П.

Москва 2019 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	11
1.1. Физико-химические свойства фторидов	11
1.2. Структурные типы, характерные для фторидных систем	11
1.2.1. Структурный тип флюорита и твердые растворы на его основе.....	13
1.2.2. Структурные типы тисонита и β - YF_3	16
1.3. Фазовые диаграммы бинарных систем типа $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$).....	17
1.4. Пирогидролиз простых фторидов	27
1.5. Нанофториды и методы их синтеза	28
1.6. Перспективные направления применения нанофторидов.....	33
1.6.1. Нанопорошки как шихта для керамики.....	33
1.6.2. Сцинтилляционные материалы	34
1.6.3. Люминесцентные материалы.....	35
1.6.4. Фотонные структуры	35
1.6.5. Композитные материалы.....	36
1.7. Выводы из обзора литературы.....	37
Глава 2. Методическая часть	39
2.1. Характеристика реактивов и материалов	39
2.2. Оборудование	40
2.3. Методика эксперимента	42
2.4. Методы исследования	44
Глава 3. Исследование фазообразования.....	49
3.1. Синтез индивидуальных фторидов	49
3.2. Бинарные системы типа $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$)	52
3.3. Заключение по главе 3.	81
Глава 4. Особенности осаждения неорганических фторидов	83
4.1. Закономерности влияния условий синтеза на морфологию частиц.	83
4.1.1. Особенности синтеза гидрофторидов.....	83
4.1.2. Влияние условий синтеза на морфологию порошков.....	90
4.1.3. Влияние типа фторирующего агента на фазовый состав	94

4.1.4. Порядок подачи реагентов	96
1.1. Нанохимические эффекты	97
4.2.1. Неклассический механизм роста наночастиц	97
4.2.2. Пирогидролиз наночастиц	101
4.2.3. Повышение симметрии фаз.....	102
4.2.4. Исчезновение огранки кристаллов.....	103
4.3. Ксерогели	104
4.4. Заключение по главе 4.	111
Глава 5. Практические применения.	113
5.1. Синтез люминофоров	113
5.2. Сцинтилляционные материалы	116
5.3. Нанофториды в алмазной матрице	123
5.4. Нанофториды в целлюлозной матрице.....	125
5.5. Заключение по главе 5	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
Список использованных источников	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы:

Нанофториды – активно развивающаяся область знаний [1-4]. 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, фононным 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: конструкционные оптические материалы, прозрачные от УФ до ближнего ИК диапазонов; твердотельные лазеры, сцинтилляторы, люминофоры, просветляющие покрытия [5]. 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 фононного 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. [1, 6-8]; использование нанопорошков оказывается 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 наночастиц сложного состава для биомедицинских приложений [9-11], биологических меток, агентов доставки лекарств, волоконно-оптических усилителей [12].

В литературе существует множество данных по синтезу конкретных соединений или твердых растворов выделенного состава для систем типа MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = PЗЭ$) при низких температурах для различных применений фотоники. Однако, системной информации по фазообразованию в бинарных системах фторидов при комнатной температуре нет. Это определяет актуальность работы по исследованию фазообразования в бинарных системах неорганических фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов и обработки синтеза функциональных порошков фторидов для фотоники.

Цели и задачи диссертационного исследования:

Целью данной работы было систематическое исследование синтеза фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов методом соосаждения из водных растворов и отработка методик получения порошков смешанных фторидов с функциональными свойствами.

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 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ, Bi$);
- Синтез методом соосаждения из водных растворов и характеристика нанофторидов в квазибинарных системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ, Bi$), выявление закономерностей и особенностей осаждения;
- Отработка методик синтеза и исследование спектрально-люминесцентных характеристик порошков смешанных нанофторидов с контролируемыми функциональными свойствами.

Объекты и методы исследования:

Объектами исследования были порошки фторидов, полученные методом соосаждения из водных растворов, которые исследовали современными методами рентгенофазового анализа (Дрон-4 и Bruker D8), просвечивающей электронной микроскопии (Zeiss Libra 200 FE и Leo 912 AB Omega), атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima), сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40 и JSM 67600F JEOL), 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 (MOM-1500).

Научная новизна результатов:

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: $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSc}_2\text{F}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

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

Практическая значимость полученных результатов:

1. Найденные закономерности могут быть применены при разработке технологии синтеза функциональных нанофторидов и материалов на их основе, в т.ч. исследованные системы $\text{MF}_2 - \text{YF}_3$ являются модельными для систем с другими РЗЭ иттриевой подгруппы.
2. Найден самофторирующийся прекурсор оптической керамики – $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$, позволяющий получать на его основе керамические материалы с улучшенными функциональными характеристиками.
3. Оптимизированы состав и лабораторная методика синтеза ап-конверсионного порошкового люминофора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$.
4. Оптимизированы составы и лабораторная методика синтеза сцинтилляционных порошков $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$.
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.

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.

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» (International Conference on Crystal Materials 2010, ICCM 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 (НКРК-14), г. Москва (Россия), 2010 г.; 10-й Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск (Россия), 2011 г.; 9-ой и 11-ой Всероссийских конференциях «Химия фтора», г. Москва (Россия), 2012, 2016 гг.; XVIII, XX, XXI Всероссийских конференциях «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар (Россия), 2012, 2014, 2015 гг.; Международных конференциях «Laser Optics», г. Санкт-Петербург (Россия), 2012, 2014 гг.; 11-ой Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск (Россия), 2012, 2014 гг.; 12-ой, 13-ой, 14-ой, 15-ой и 16-ой Международных научных конференциях-школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск (Россия), 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.; Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы», г. Томск (Россия), 2013 г.; Международной конференции ALT - "International Conference on Advanced Laser Technologies", г. 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» («Золь-гель-2014»), г. Суздаль (Россия), 2014г.; XX Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), г. Нижний Новгород (Россия), 2015 г.; II Байкальском Материаловедческом форуме, г. Улан-Удэ - оз. Байкал (Россия), 2015 г.; European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015), г. Болонья (Италия), 2015 г.; XXII, XXIII, XIV Международных Конференциях «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар (Россия), 2016, 2017, 2018 гг.; 1st Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials, г. Вроцлав (Польша), 2016 г.; The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCG-18, г. Нагоя (Япония), 2016 г.; 11 Conference on New Diamond and Nano Carbon (NDNC-2017), г. Кэрнс (Австралия); 13th Laser Ceramic Symposium, г. Фрязино (Россия), 2017 г.

Работы по теме диссертации были отмечены:

1. Диплом II степени за выступление на конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» с докладом "Исследование синтеза порошков фторидов в системе BaF_2-BiF_3 ", 2010 г.

2. Победитель конкурса на лучший молодежный доклад на секции в рамках конференции «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», «Исследование синтеза порошков фторидов в системах BaF_2-RF_3 ($R = Y, Bi$)», 2011 г.

3. Победитель конкурса на лучший доклад в рамках конференции молодых ученых НЦЛМТ ИОФ РАН, "Синтез неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов", 2012 г.

4. Победитель конкурса на лучший доклад в рамках конференции молодых ученых НЦЛМТ ИОФ РАН, " Синтез и исследование порошка фторида бария, легированного скандием, как шихты для сцинтилляционной керамики", 2014 г.

5. Победитель конкурса на лучший доклад в рамках конференции молодых ученых НЦЛМТ ИОФ РАН, "Синтез и исследование твердых растворов в системах $BaF_2:RF_3$ ($R = La, Ce$) для электрохимических устройств ", 2015 г.

6. Победитель конкурса публикаций ИОФ РАН 2017 года (в составе авторского коллектива), статья "Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/ $CaF_2:Ho$ polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualizers".

7. Победитель конкурса научных работ ИОФ РАН 2017 года (в составе авторского коллектива), работа "Неклассический механизм роста кристаллов путем ориентированного сращивания частиц".

Работы по теме диссертации были поддержаны:

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-08-02481 А «Низкотемпературное фазообразование во фторидных системах», 12-03-31645 мол_а «Синтез и исследование порошка фторида бария, легированного скандием, как шихты для сцинтилляционной керамики», 15-32-21152 мол_а_вед «Исследование спектральных свойств ап-конверсионных наночастиц в биологическом окружении при импульсных режимах лазерного возбуждения», 16-29-11784 офи_м «Композиционные люминесцентные материалы на основе нанофторидов в углеродсодержащих матрицах: синтез, структура, оптические свойства», 18-29-12050 мк «Неклассический механизм формирования функциональных кристаллических материалов.») и Стипендии президента РФ (СП-6467.2013.2 «Сцинтилляционный материал на основе фторида бария, легированного редкоземельными элементами, перспективный для использования в детекторах ионизирующего излучения»).

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.

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.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности:

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа на тему «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов» соответствует паспорту специальности научных работников 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, охватывающей проблемы создания новых и совершенствование существующих технологий для

изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред в диссертационной работе:

- исследовано фазообразование в системах бинарных фторидов при синтезе методом соосаждения из водных растворов (область исследования п. 1);

- исследованы физико-химические принципы формирования порошков функциональных нанофторидов с заданным составом и структурой (область исследования п. 3 и 5);

- исследованы физико-химические характеристики новых неорганических фторидных материалов (область исследования п. 1, 5 и 6).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физико-химические свойства фторидов

Интерес, проявляемый к фторидам щелочноземельных элементов обусловлен их уникальным набором физико-химических свойств [8]:

- прозрачность в широкой спектральной области от 0,16 до 11 мкм;
- «короткие» фоновые спектры, препятствующие развитию шунтирующего эффекта безызлучательной релаксации возбужденного состояния примесных ионов;
- легкость введения в состав фторидов значительных (вплоть до 10^{21} см⁻³) концентраций активных редкоземельных ионов;
- лучшие механические свойства, высокая влагостойкость и высокая теплопроводность по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, такими как, хлориды и халькогениды;

Неорганические фториды являются веществами с высокой степенью ионности связи, эти вещества устойчивы, тугоплавки и во многих случаях малорастворимы в воде. Растворимость неорганических фторидов в воде находится в очень широких пределах. Растворимость фторида бария при 25 °С составляет $9,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [13], а растворимость в воде фторидов редкоземельных элементов значительно ниже $\approx 10^{-6}$ - 10^{-5} моль/л, причем минимальные значения приходятся на середину ряда лантаноидов. Существуют очень хорошо растворимые в воде фториды, такие как RbF, NH₄F, SnF₂, SbF₃.

Температуры плавления неорганических фторидов довольно высоки: 1354 °С (BaF₂), 1418 °С (CaF₂), 1464 °С (SrF₂), 1500 °С (LaF₃), 1550 °С (ScF₃), 1570 °С (Sr_{0,7}La_{0,3}F_{2,3}). Термическая устойчивость фторидов существенно падает при переходе от главных групп к побочным.

1.2. Структурные типы, характерные для фторидных систем

Твердые растворы трифторидов редких земель во фторидах щелочноземельных элементов являются классическим примером гетеровалентного изоморфизма [14]. Гетеровалентные твердые растворы являются хорошими оптическими средами, а изменение их состава в широких пределах позволяет получать материалы с разными свойствами, этим объясняется большой интерес, проявляемый к таким системам. Нестехиометрические фазы с флюоритовыми ($M_{1-x}R_xF_{2+x}$) и тисонитовыми

($R_{1-x}M_xF_{3-x}$) типами структур имеют наибольшие области гомогенности (сильные нарушения стехиометрии), а так же сохраняют частично разупорядоченную структуру при понижении температуры.

Трифториды редких земель кристаллизуются в трех структурных типах: тип тисонита LaF_3 (тригональная сингония, пр.гр. $P\bar{3}c1$) присущ трифторидам La-Nd, а также высокотемпературным модификациям Sm-Gd; тип $\beta-YF_3$ (ромбическая сингония, пр.гр. $Pnma$) присущ трифторидам Tb-Ho, а также низкотемпературным модификациям Sm-Gd, Er-Lu, Y; трифториды Er-Lu, Y имеют высокотемпературные полиморфные модификации типа $\alpha-YF_3$. Эти модификации не закаливаются до комнатной температуры, по данным рентгенофазового анализа изоструктурны $\alpha-UO_3$ или анти- Li_3N (рисунок 1.1).

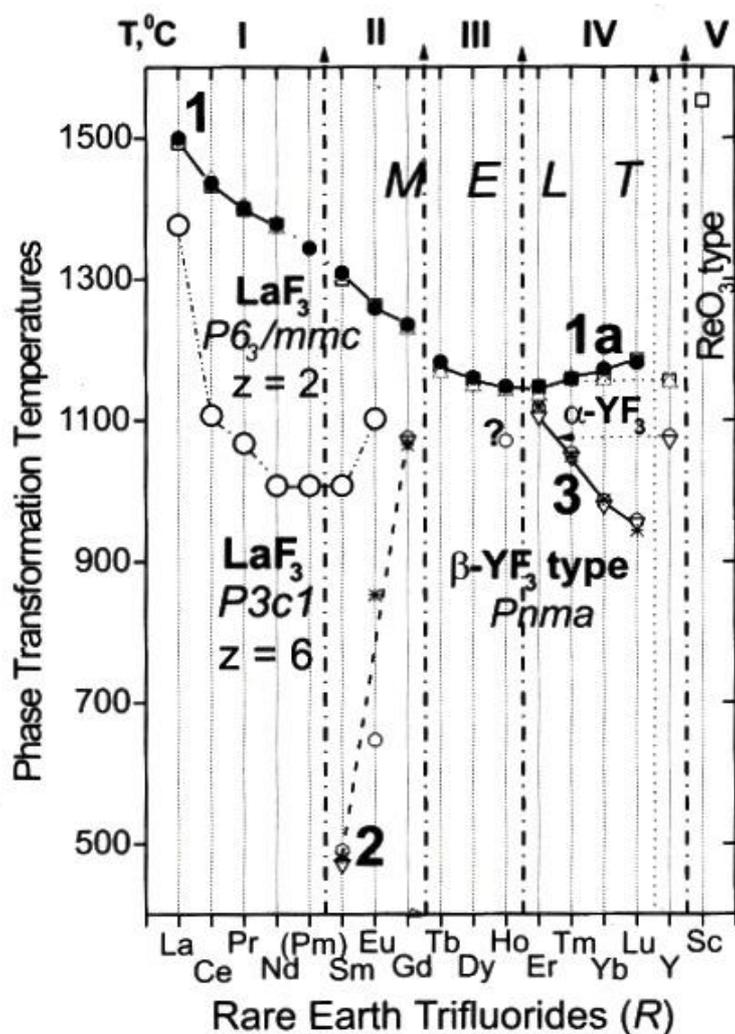


Рисунок 0.1. Полиморфизм RF_3 [15].

1.2.1. Структурный тип флюорита и твердые растворы на его основе

В структурном типе флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) кристаллизуются фториды CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , высокотемпературная модификация PbF_2 . В решетке атомы фтора имеют тетраэдрическую координацию, и их координационное число равно 4, координационное число катионов равно 8, координационный полиэдр-куб (рисунок 1.2). Катионы занимают места кубической плотнейшей трёхслойной гцк упаковки, в которой все тетраэдрические вакансии по катионам заняты анионами, а октаэдрические вакансии (позиции в центрах элементарных ячеек) остаются не занятыми.

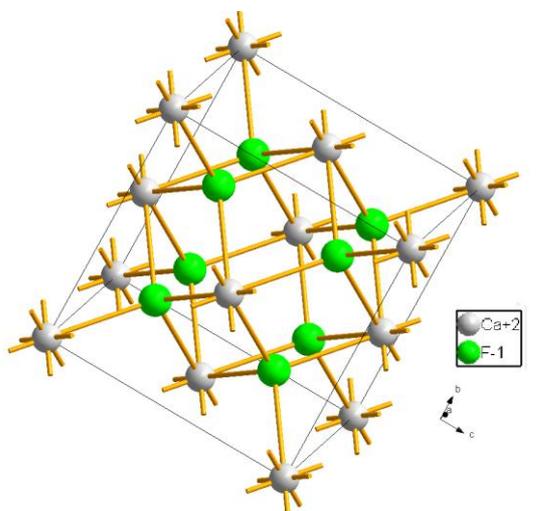
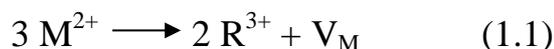


Рисунок 0.2. Структурный тип флюорита

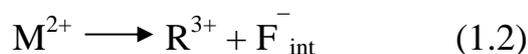
Структура флюорита отличается очень высокой изоморфной ёмкостью по отношению к гетеровалентным примесям. В системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd}$; $R = \text{РЗЭ}$) образуются твёрдые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита, причём замещение возможно в очень широком интервале концентраций трифторида редкоземельного элемента ($0 < x \leq 0,5$).

При изоморфном замещении ион R^{3+} , попадая в решётку MF_2 , несёт избыточный положительный заряд. Его компенсация теоретически может протекать по двум механизмам:

1. образование катионных вакансий



2. анионные внедрения



Реально компенсация избыточного положительного заряда проходит по второму механизму, что доказано экспериментально измерением плотности [16].

Происходит характерное для всех соединений со структурой флюорита образование собственных антифренкелевских точечных дефектов, то есть смещение анионов в междоузлия F_C (рисунок 0.3) [17].

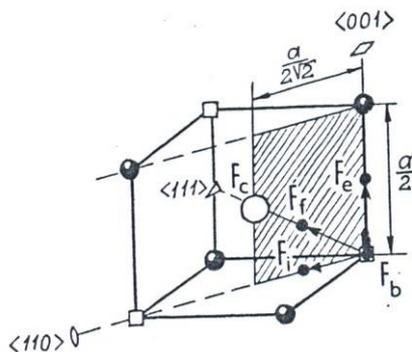
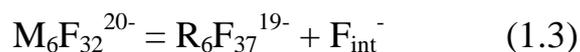


Рисунок 0.3. Кристаллографические позиции, занимаемые ионами фтора в твёрдых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ [17].

При малом уровне допирования составляющем примерно 0,001% - 0,01%, для выполнения условия электронейтральности в твёрдых растворах возникают дипольные пары ($R^{3+} - F_{int}^-$) двух типов: тригональные (расположенные по оси симметрии третьего порядка) и тетрагональные (расположенные по оси симметрии четвёртого порядка). При увеличении концентрации RF_3 до 0,01% - 0,5% концентрация диполей проходит через максимум и происходит их димеризация. При дальнейшем увеличении доли RF_3 в твёрдых растворах RF_3 в MF_2 образуются более крупные кластер-дефекты, в частности кластеры типа R_4F_{23} и R_6F_{36-37} [17]. Кластеры R_6F_{36} / R_6F_{37} (рисунок 0.4) состоят из шести 8-вершинных многогранников (антипризм Томпсона), а центр кластера имеет кубооктаэдрическую полость, образованную двенадцатью внедрёнными атомами фтора, причём все восемь нормальных позиций анионов вакантны. Эта полость может быть вакантна, тогда кластер соответствует формуле R_6F_{36} , но в этой полости может располагаться дополнительный интерстициальный анион F^- , необходимый для компенсации избыточного положительного заряда трехвалентных катионов R^{3+} ради электрической нейтральности системы. Еще один интерстициальный анион F^- вводится в флюоритовую матрицу:



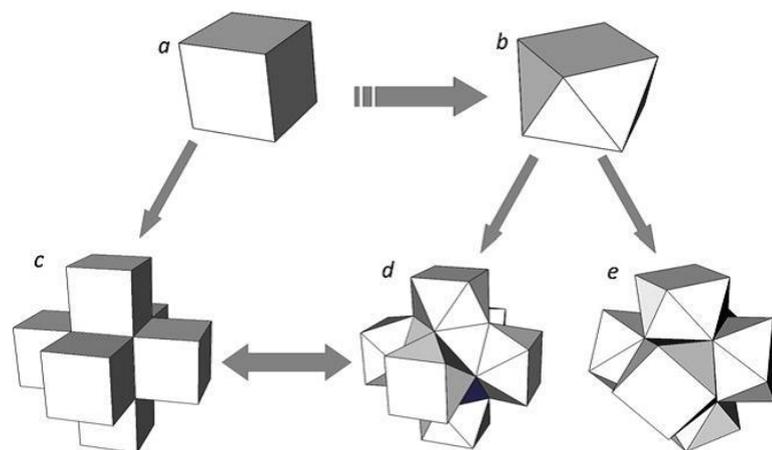


Рисунок 0.4. Кубический многогранник (a), многогранник «антипризма Томпсона» (b), структурный блок кристаллической решетки флюорита M_6F_{32} (c), структурные блоки кластеров R_6F_{36} (d) и R_6F_{32} (e).

В составе такого кластера присутствуют все виды дефектов (катионы с избыточными положительными зарядами, междоузельные ионы фтора, анионные вакансии). Боковые грани антипризм, составляющих кластер, идеально встраиваются в кристаллическую решетку типа флюорита (рисунок 0.5). Упорядоченным расположением кластеров R_6F_{37} во флюоритовой матрице формируются кристаллические структуры упорядоченных фаз, таких как $Ba_4Y_3F_{17}$. Кластеры R_6F_{32} (рисунок 0.4) также состоят из шести антипризм Томпсона, но эти антипризмы связаны иначе, в центральной части кластера R_6F_{32} расположена кубическая полость. Такие кластеры выделяются в решетке некоторых фторидных соединений, таких как KR_3F_{10} , $(H_3O)R_3F_{10}$. Логическим продолжением, учитывающим катионное окружение кластера R_6F_{36}/R_6F_{37} в решетке флюорита, становится модель суперкластера - совокупности всех катионных полиэдров, имеющих общие грани с центральным кубооктаэдром анионов [18].

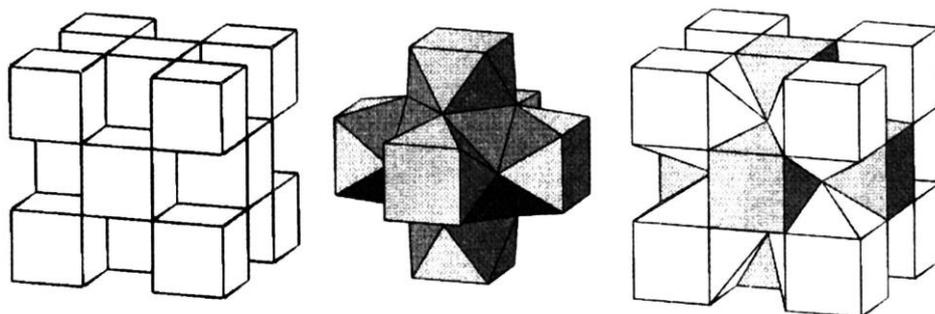


Рисунок 0.5. Встраивание кластера Y_6F_{36} в решетку флюорита [17].

При введении RF_3 в матрицу флюорита MF_2 в количестве, достаточном для образования единой сети дефектных областей, состоящих из кластера дефектов и искажённой матрицы флюорита вокруг него, резко возрастает фтор-ионная проводимость. Носителями заряда в такой модели являются ионы фтора в междоузельных позициях вблизи дефектных областей. По достижении концентрации RF_3 , при которой достигается количество кластеров, достаточное для образования такого проводящего канала – порога перколяции – ионная проводимость резко возрастает (несколько порядков), а далее меняется незначительно (в пределах одного порядка). Для различных твёрдых растворов положение порога перколяции отличается, в работе [19] это связывают с размерным фактором – в зависимости от соотношения радиусов щелочноземельного элемента и допирующего катиона, проводимость может различаться на 1-2 порядка. Вторым фактором, который может влиять на порог перколяции, называют тип кластеров, образованных в структуре.

1.2.2. Структурные типы тисонита и $\beta\text{-YF}_3$

Тригональная структура тисонита и структурный тип ромбического $\beta\text{-YF}_3$ являются близкородственными между собой. Эти структурные типы с точки зрения плотнейших упаковок можно представить как двухслойные гексагональные катионные упаковки. В структуре тисонита каждый катион окружен 11 фторид ионами, в структуре LaF_3 пять из них находятся в вершинах тригональной бипирамиды на расстоянии 2,36 Å от катиона, а шесть – в вершинах треугольной призмы на расстоянии 2,7 Å [15].

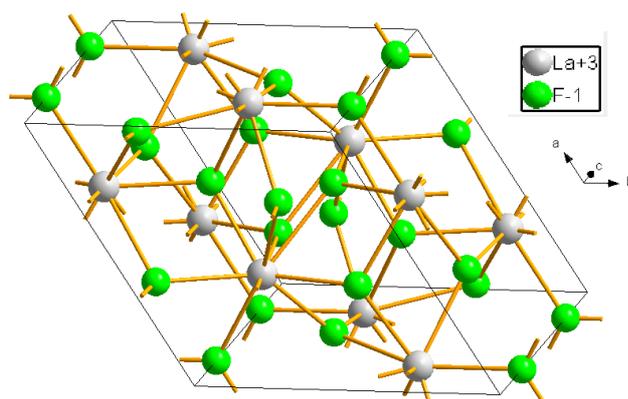


Рисунок 0.6. Структурный тип тисонита (LaF_3).

Среди неорганических фторидов со структурой типа тисонита (LaF_3), особый интерес вызывают анион-дефицитные нестехиометрические фазы $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ (R — редкоземельный элемент (РЗЭ), M = Ca, Sr, Ba), являющиеся

гетеровалентными твердыми растворами с переменным числом атомов в элементарной ячейке. При замещениях трехвалентных ионов РЗЭ на двухвалентные катионы компенсация заряда сопровождается образованием вакансий фтора в анионной подрешетке. В кристаллах со структурой тисонита фтор-ионный транспорт протекает по вакансионному механизму и очень чувствителен к нарушениям стехиометрии. Тисонитовые фазы обладают более высокой ионной проводимостью, нежели фазы со структурой флюорита.

1.3. Фазовые диаграммы бинарных систем типа $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $\text{R} = \text{РЗЭ}$)

Для рассматриваемых в работе систем ранее [20] были построены фазовые диаграммы систем в высокотемпературной области (выше 800 °С). Это было обусловлено основным методом синтеза - твердофазным синтезом. На рисунке 0.7. представлены диаграммы состояния для систем $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$).

Системы $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$, где $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}$ (Pm), содержат простые эвтектики и твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ со структурами флюорита и тисонита соответственно. При уменьшении ионного радиуса R^{3+} в ряду трифторидов РЗЭ происходит морфотропный переход и появляется модификация RF_3 со структурой $\beta\text{-YF}_3$ (ромбическая сингония, пр.гр. *Pnma*). Твердые растворы на основе этой модификации обнаружены не были. На линии ликвидуса флюоритовых фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в некоторых системах $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{R} = \text{Sm-Tb, Ho-Er, Y}$) присутствуют температурные максимумы, превышающие температуру плавления фторида кальция, аналогичные азеотропным точкам для равновесия жидкость-пар. Температурные максимумы на ликвидусе тисонитовых фаз отмечаются для систем с $\text{R} = \text{Pr} - \text{Lu, Y}$. Полиморфные переходы для Sm и Eu расположены по температуре ниже 800 °С (не попали в температурную область продемонстрированную на рисунке 0.7.).

В системах $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$, где $\text{R} = \text{Tb} - \text{Ho}$ твердые растворы со структурой тисонита (В) плавятся конгруэнтно и отделены от трифторидов соответствующих РЗЭ двухфазной областью. Это свидетельствует о термостабилизации структуры тисонита в твердом растворе. Фазы представляют собой твердые растворы на основе неустойчивых тисонитовых модификаций RF_3 . Вторая эвтектика формируется ближе к фториду кальция, причём точки

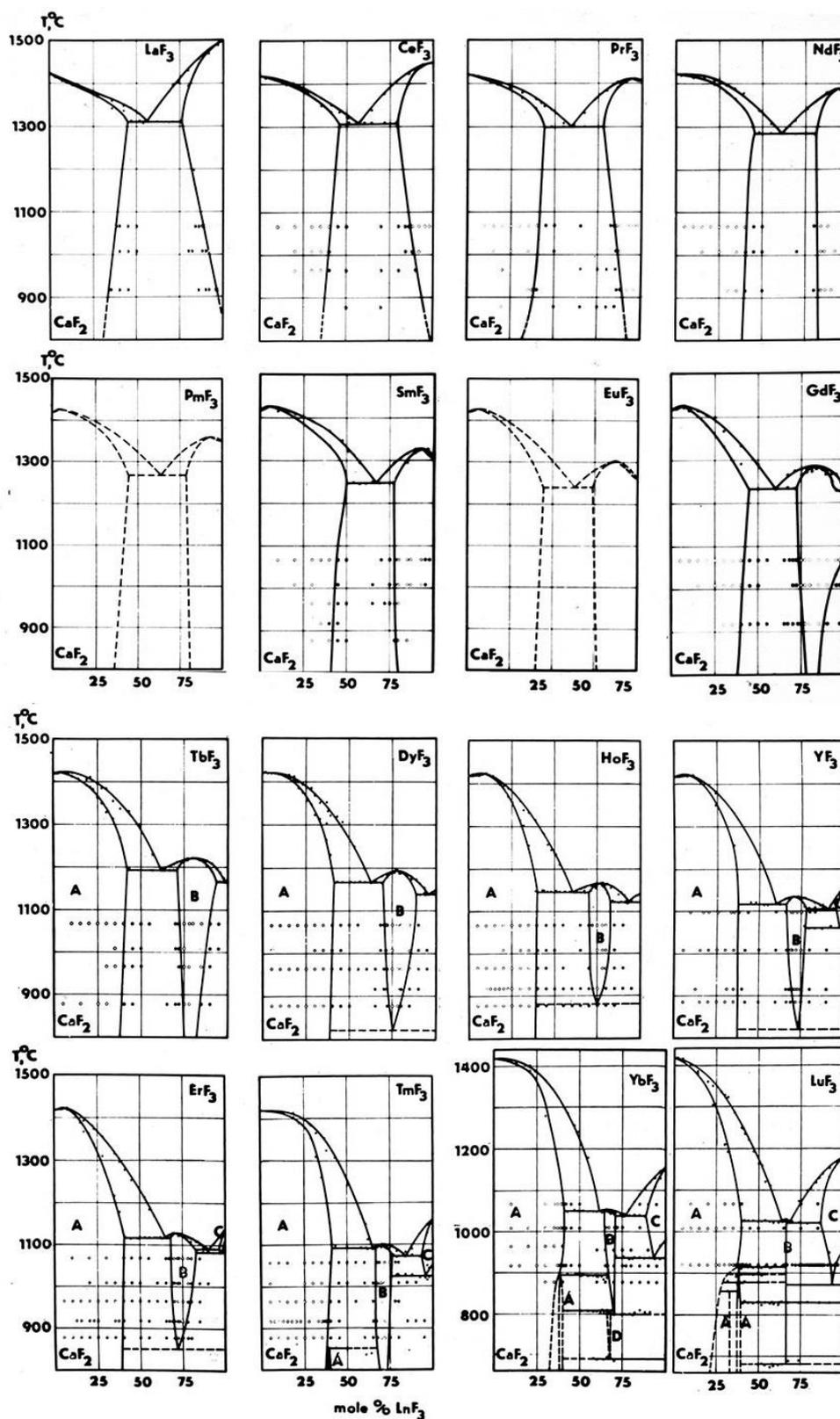


Рисунок 0.7. Диаграммы состояния, систем $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$ [15, 20]. А – нестехиометрические фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита, В – нестехиометрические фазы $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита. С – фазы $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой $\alpha\text{-YF}_3(\alpha\text{-UO}_3)$, D – фазы с искаженной структурой тисонита, А' А'' – упорядоченные флюоритоподобные фазы с различными типами искажений CaF_2 .

плавления понижаются по ряду от Тб к Но.

В системах $\text{CaF}_2 - \text{RF}_3$, где $\text{R} = \text{Er} - \text{Lu}, \text{Y}$, наблюдаются ещё и фазы четвертого структурного типа – $\alpha\text{-YF}_3$, представляющие собой твердые растворы на основе высокотемпературной модификации RF_3 (растворимость фторида кальция в этих фазах возрастает к концу ряда РЗЭ). Температуры эвтектоидного распада быстро понижаются при переходе по ряду от Er к Lu. Стабилизация фаз тисонита путем гетеровалентного изоморфного замещения редкоземельного катиона на Ca^{2+} проявляется в двух эффектах: во-первых, фазы $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ (где $\text{R} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}$) плавятся конгруэнтно, а во-вторых, эти фазы образуются в системах с теми редкоземельными элементами, которые в чистом виде не имеют структуры тисонита при любой температуре (при нормальном давлении).

Область гомогенности твердого раствора фазы В уменьшается от La к Yb и переходит к стехиометрическому соединению CaLu_2F_8 , представляющему собой деформированную структуру тисонита с удаленными 1/9 ионов фтора с образованием соответствующих вакансий.

На фазовой диаграмме системы $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ [22], исследованной в широком температурном интервале (рисунок 0.8.), видно, что растворимость гетеровалентной примеси LaF_3 в CaF_2 при высокой температуре очень высока, в то время как растворимость ниже 800°C составляет единицы процентов. Это связано с наличием диффузного фазового перехода в решетке флюорита. При повышении температуры количество антифренкелевских дефектов в CaF_2 возрастает и, в результате взаимодействия между дефектами, происходит массовое перемещение анионов со своих позиций в междоузлия. Это разупорядочение анионов приводит к появлению аномальной растворимости трехвалентных катионов в решетке флюорита. При этом кристаллическая симметрия сохраняется и не происходит изменения пространственной группы.

Второй системой, исследованной до низких температур с помощью методики гидротермального синтеза является система $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ [21]. Широкая область твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, достигающая $x = 0.38$ (38 мол.% YF_3) при температуре эвтектики, резко сужается при понижении температуры. Это понижение растворимости коррелирует с образованием серии упорядоченных флюоритовых фаз в области 33-42 мол.% YF_3 . Фаза переменного состава со структурой тисонита в области ~ 70 мол.% YF_3 распадается при понижении температуры по эвтектоидной схеме. Наблюдаемая картина фазовых превращений соответствует третьему закону термодинамики.

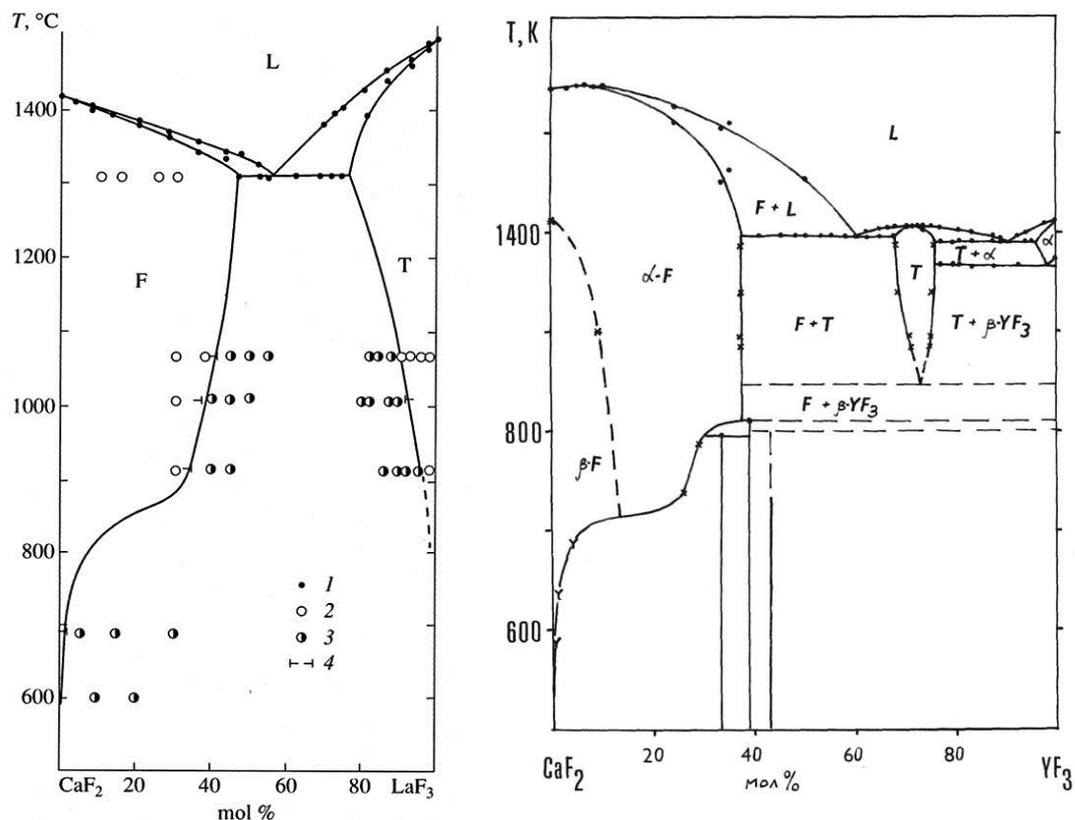


Рисунок 0.8. Диаграммы состояния систем (а) CaF₂-LaF₃ [22] и (б) CaF₂-YF₃ [21].

Системы SrF₂ – RF₃, где R = La – Nd (Pm) (рисунок 1.9.), содержат простые эвтектики и твердые растворы Sr_{1-x}R_xF_{2+x} и R_{1-y}Sr_yF_{3-y} со структурами флюорита и тисонита соответственно. Максимумы температур плавления флюоритовых фаз для этих систем значительно превышают температуру плавления чистого фторида стронция.

Для систем SrF₂ – RF₃, где R = Sm – Gd, тисонитовые фазы R_{1-y}Sr_yF_{3-y} представляют собой твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций RF₃. Полиморфные переходы осуществляются для SmF₃ и EuF₃ ниже 850 °C и не попали в температурную область продемонстрированную на рисунке 0.9. Максимумы на кривых плавления тисонитовых фаз для этих систем превышают температуру плавления трифторидов.

В системах R = Tb – Ho отсутствует полиморфизм компонента RF₃, имеющего структуру β-YF₃. Фазы со структурой тисонита (фазы В) конгруэнтно плавятся и отделены от RF₃ двухфазными областями. Вторая эвтектика между R_{1-y}Sr_yF_{3-y} и RF₃ имеет температуру плавления меньше, чем эвтектика между твердыми растворами флюоритового и тисонитового типа (А и В).

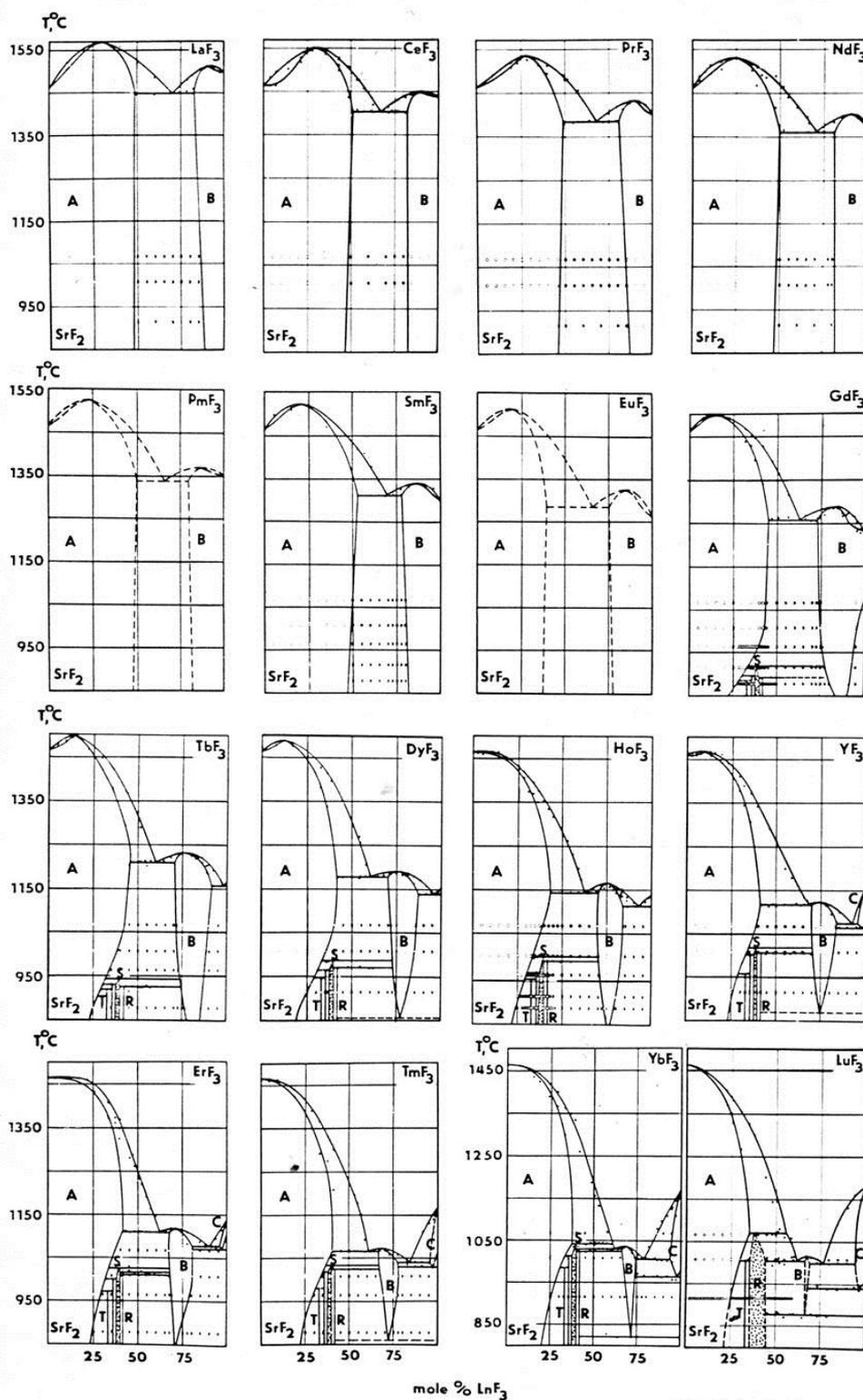


Рисунок 0.9. Диаграммы состояния систем $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$ [15]. А – нестехиометрические фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита, В – нестехиометрические фазы $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита. С – фазы $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$), Т, R, R' и S – упорядоченные фазы с соответственно тетрагональными, тригональными (два типа) искажениями и фазы с многократным увеличением параметра флюорита при сохранении кубической симметрии.

Системы $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{Er} - \text{Lu}, \text{Y}$, содержат фазы С четвертого структурного типа ($\alpha\text{-YF}_3$). Они представляют собой твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций RF_3 ($R = \text{Er} - \text{Lu}, \text{Y}$). Область гомогенности твердого раствора фаза В уменьшается от La к Lu и приближается к стехиометрическому соединению SrLu_2F_8 (структура представляет собой деформацию структуры тисонита удалением 1/9 ионов фтора с образованием вакансий). В отличие от систем $\text{CaF}_2\text{-RF}_3$ предел устойчивости структуры типа тисонита не достигается с последующим образованием упорядоченных фаз. При понижении температуры ниже определенной точки фазы типа тисонита распадаются на упорядоченные тригональные фазы со структурами, связанными с CaF_2 ($\text{Sr-Yb}, \text{Sr-Lu}$) и $\beta\text{-YF}_3$.

Системы $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{La} - \text{Nd} (\text{Pm})$ – эвтектические системы, содержащие твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурным типом флюорита и $\text{R}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурным типом тисонита [23]. Максимумы температур плавления флюоритовых фаз для этих систем значительно превышают температуру плавления чистого фторида бария и достигают наибольшей разницы для конгруэнтно плавящихся фаз типа $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ для $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ (130 °C). Температуры плавления тисонитовых фаз не демонстрируют такого характера кривых и расположены ниже температуры плавления компонента RF_3 . Температурные максимумы на кривых плавления характерны для систем с $R = \text{La} - \text{Tb}$ и не наблюдаются при дальнейшем продвижении по ряду РЗИ. Твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита сохраняется во всех системах $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$. Твердые растворы $\text{R}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита существуют в системах $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, $R = \text{La} - \text{Dy}$. В системах $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{Sm} - \text{Gd}$, присутствуют три структурных типа: твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурными типами флюорита и тисонита, и фазы со структурой ромбического $\beta\text{-YF}_3$ (низкотемпературная модификация). Системы $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{Tb} - \text{Ho}$, не демонстрируют полиморфизма с RF_3 кристаллизующимся в типе $\beta\text{-YF}_3$. Фазы со структурой тисонита для данных систем отделены от трифторидов двухфазной областью, плавятся инконгруэнтно и являются фазами переменного состава. Образование твердого раствора со структурой тисонита в данных системах проходит по перитектической реакции (температура перитектики снижается от Tb к Ho). В системах от Dy до Lu и Y присутствует соединение BaR_2F_8 . Фазовый состав систем $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$, где $R = \text{Er} - \text{Lu}, \text{Y}$, содержит фазы со структурой ромбического $\beta\text{-YF}_3$, образование твердого раствора фторида бария в трифториде проявляется только в системе $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$. В этой группе систем не формируется фаза со структурным типом тисонита.

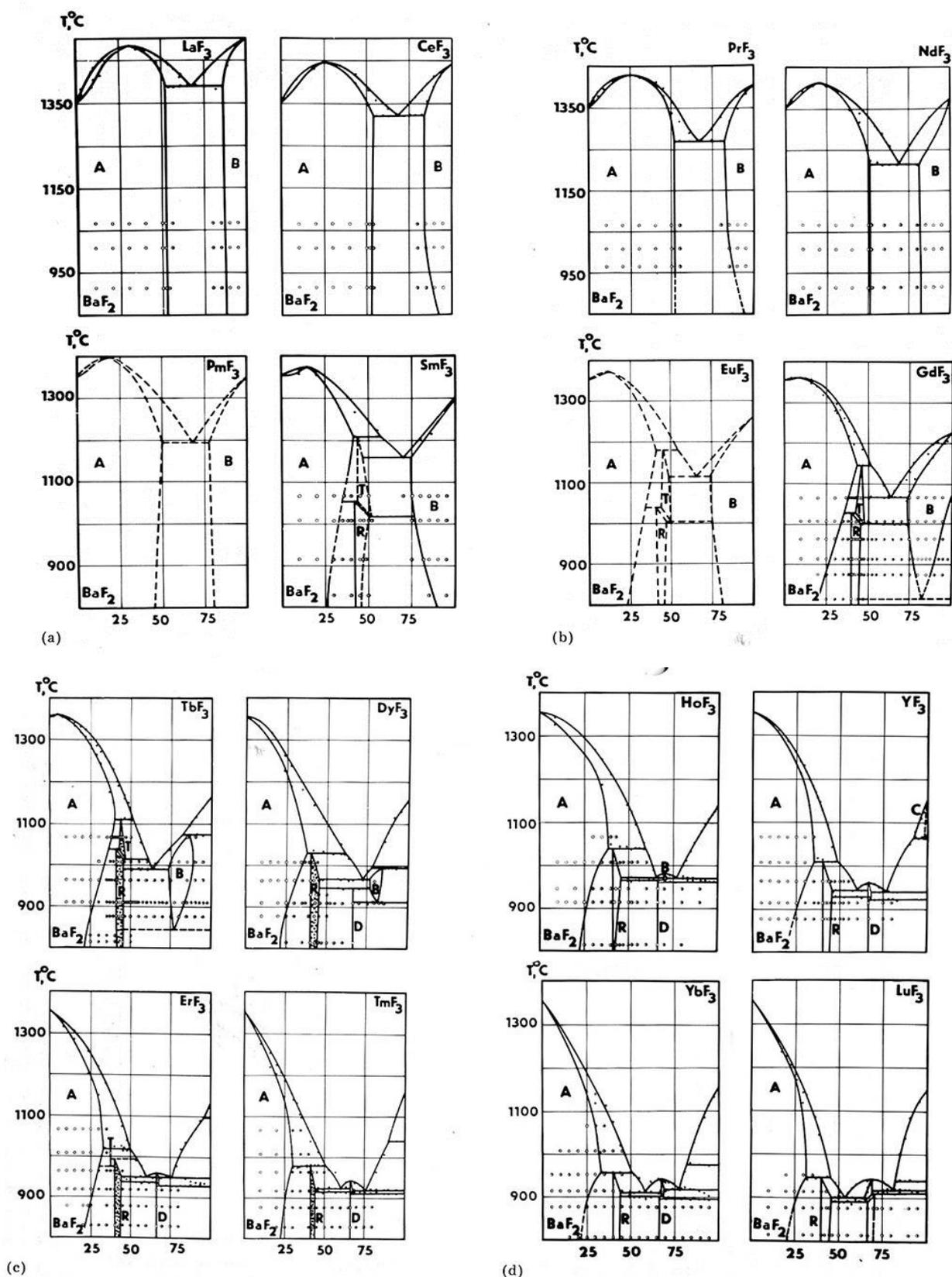


Рисунок 0.10. Диаграммы состояния систем $BaF_2 - RF_3$ [23]. А – твердый раствор со структурой флюорита $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, В – твердый раствор $R_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (LaF_3), С – $\alpha-(R_{1-y}Ba_y)F_{3-y}$ со структурой $\alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$), Т, R – упорядоченные флюоритоподобные фазы, D – соединения BaR_2F_8 .

Высокотемпературная упорядоченная флюоритоподобная фаза (Т) присутствует в системах Sm-Tb. Низкотемпературная упорядоченная флюоритоподобная фаза (R) присутствует в системах Sm-Lu, Y. На рисунке 1.11 представлены низкотемпературные области фазовых диаграмм систем BaF₂-RF₃. При понижении температуры происходит распад твердых растворов Ba_{1-x}R_xF_{2+x} с выделением упорядоченных фаз R идеального состава Ba₄R₃F₁₇.

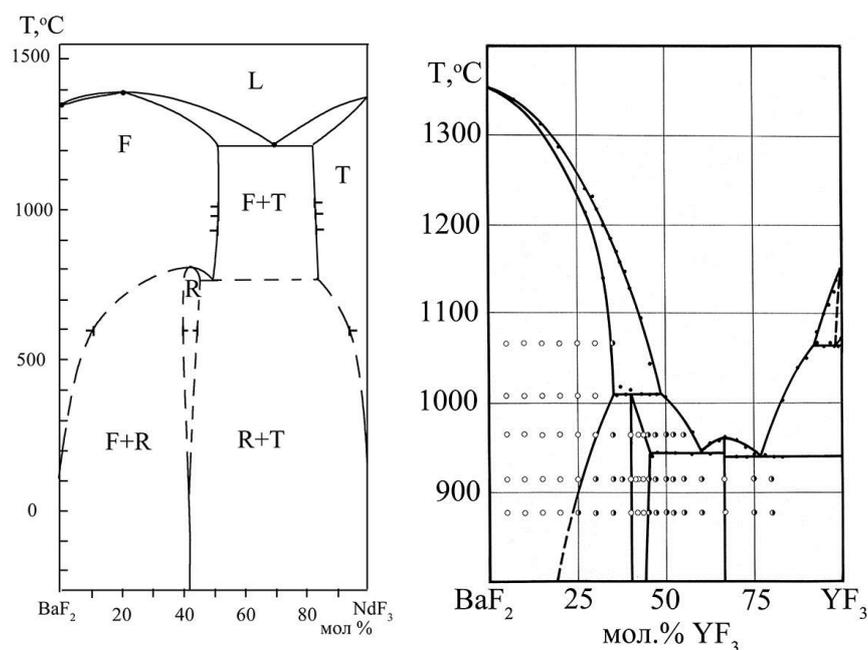


Рисунок 0.11. Диаграммы состояния систем (а) BaF₂ – NdF₃ [21] и (б) BaF₂ – YF₃ [15].

F - твердый раствор со структурой флюорита Ba_{1-x}R_xF_{2+x}, Т – твердый раствор R_{1-y}Ba_yF_{3-y} со структурой тисонита (LaF₃), R – упорядоченная флюоритоподобная фаза.

Диаграмма состояния BaF₂-ScF₃ [24] представлена на рисунке 0.13. В системе наблюдаются два соединения близких составов: Ba₃Sc₂F₁₂ (пр. гр. *P4/mbm*, параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a = 9.482(1)$, $c = 5.587(1)$ Å), устойчивое ниже при температуре ниже 735 °С, и высокотемпературное соединение Ba₅Sc₃F₁₉ плавящееся при 960 °С и разлагается при 650 °С (пр. гр. *P4/mbm*, параметры элементарной ячейки: $a = 21.088(2)$, $c = 15.386(2)$ Å, $z = 16$). Растворимость фторида скандия во фториде бария достигает 9 мол.% при температуре эвтектики 905 °С, и твердый раствор Ba_{1-x}Sc_xF_{2+x} полностью разлагается при 600 °С. Фаза со структурой флюорита Ba_{0.83}Sc_{0.17}F_{2.17} ($a = 6.104(2)$ Å) стабильна в диапазоне температур 810-900 °С.

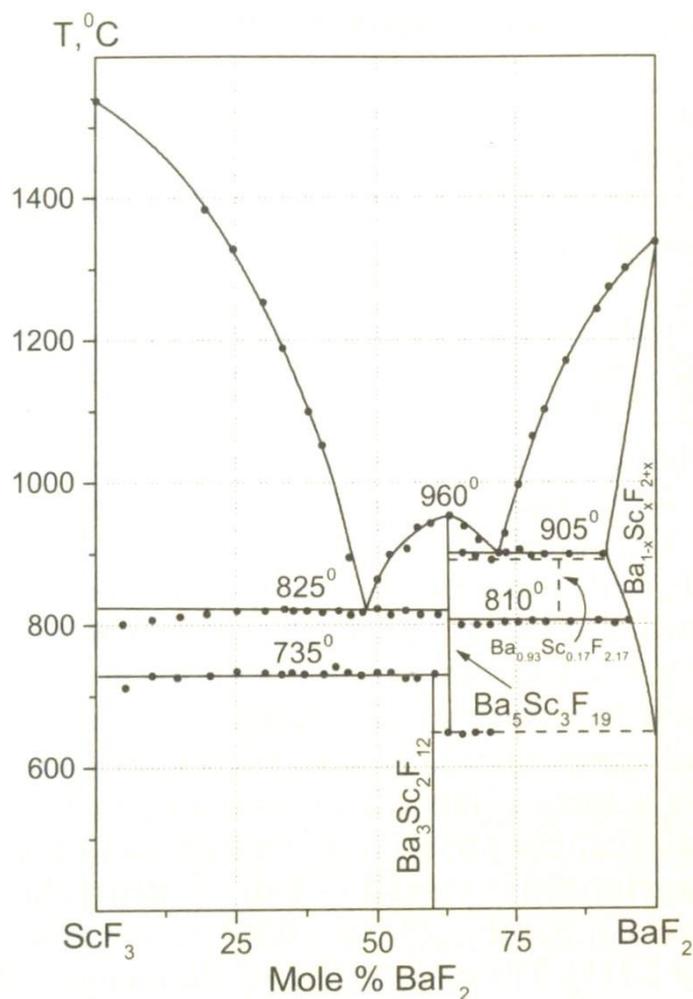


Рисунок 0.12. Диаграммы состояния $\text{BaF}_2 - \text{ScF}_3$ [24].

На рисунке 1.13 представлены фазовые диаграммы системы $\text{PbF}_2 - \text{RF}_3$ [25]. Во всех системах $\text{PbF}_2 - \text{RF}_3$ образуются твердые растворы на основе высокотемпературной модификации PbF_2 со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. В системах с RF_3 от LaF_3 до EuF_3 включительно фазы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ плавятся с разложением по перитектической реакции. В отличие от фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где термическая стабильность фаз флюорита падает монотонно от La к «тяжелым» РЗЭ с уменьшением ионного радиуса R^{3+} , в данном случае присутствует экстремум: температуры перитектических процессов в системах с РЗЭ в подгруппе церия увеличиваются по ряду от La и достигают максимума для Sm, затем происходит их снижение, поскольку плавление фазы флюорита постепенно изменяется от перитектического к эвтектическому (проходя через максимум в системах с $\text{RF}_3 = \text{Nd-Sm}$). Твердые растворы $\text{R}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита формируются в системах с $\text{R} = \text{La} - \text{Ho}, \text{Y}$. Фазы $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ с тригональной деформацией фторидной решетки (rha'), изоструктурные $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$

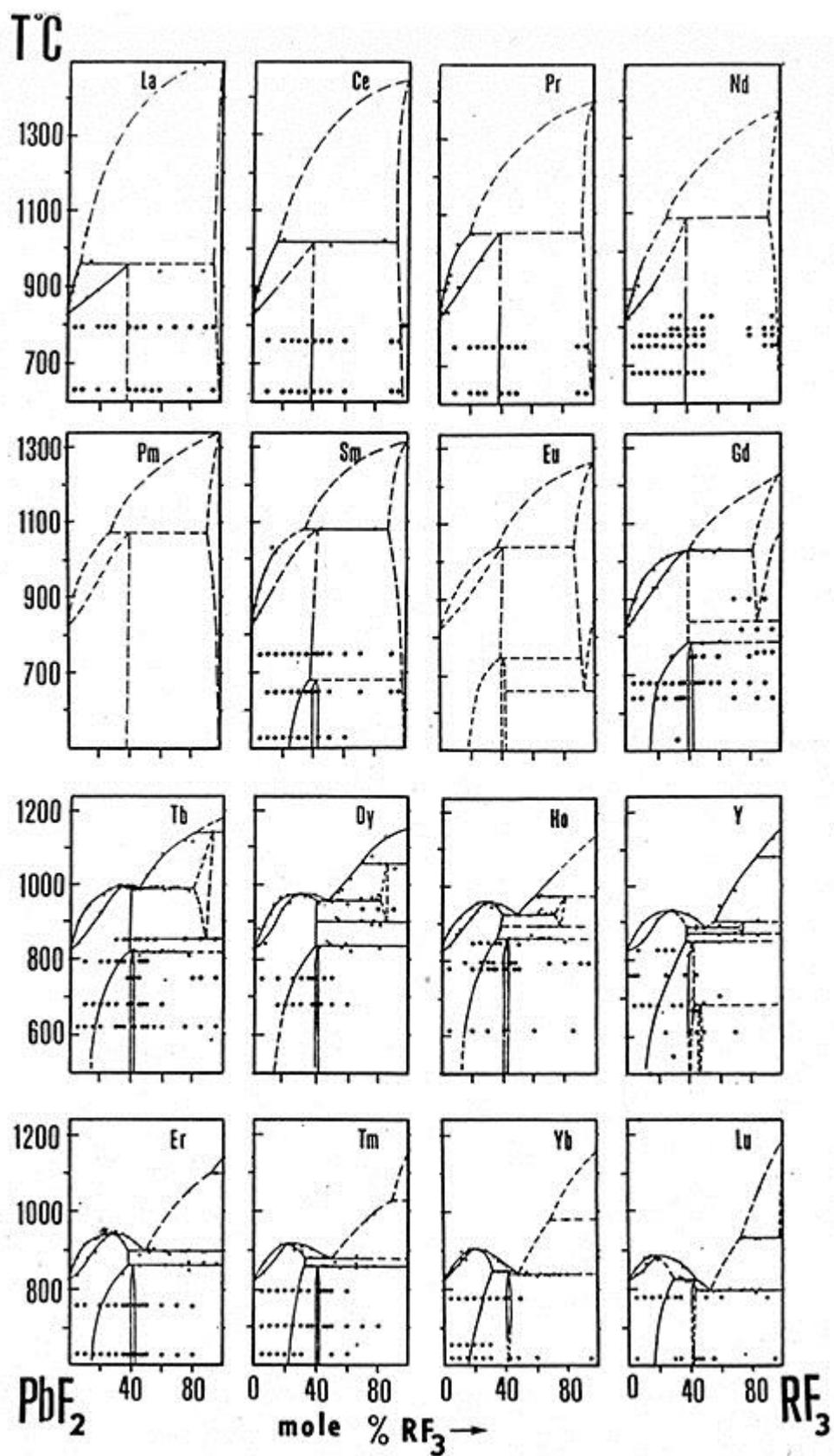
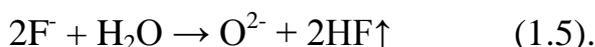


Рисунок 0.13. Диаграммы состояния $PbF_2 - RF_3$ [25].

были получены для R = Sm, Gd, Er – Lu при 600 °С. Фазы подобного состава формируются во всех системах с R = Sm – Lu, Y. Вопрос о существовании фаз Pb₄R₃F₁₇ в системах с редкоземельными металлами из подгруппы Ce остается открытым. Для систем PbF₂ – YF₃ описаны фаза Pb₂RF₇ (t') с тетрагональной деформацией во фторидной решетке (a = 4,0799 Å, c = 17,322 Å) и фаза PbRF₅ с тетрагональной деформацией во фторидной решетке (параметры решетки для состава, содержащего 48 мольных % YF₃: a = 4,076(2); c – 17,400(5) Å). Фазы α-(R_{1-y}Pb_y)F_{3-y} со структурой α-YF₃ на основе высокотемпературной формы RF₃ формируются только в PbF₂ – LuF₃. Можно судить об этом в соответствии с понижением температур полиморфного перехода в LuF₃ в бинарной системе.

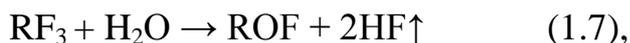
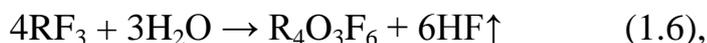
1.4. Пирогидролиз простых фторидов

Пирогидролиз является одной из главных технологических трудностей при работе с фторидами. При нагревании фторидов молекулы воды адсорбируются на поверхности частиц, и в дальнейшем происходит замена фторид иона на анионы OH⁻ и O²⁻ по следующим реакциям:



Замена фторид-иона на гидроксильный анион не сразу нарушает однофазность системы, но ионы кислорода, попадающие в решётку объёмных образцов фторидов, при достижении небольших критических концентраций, приводят к выпадению второй фазы оксида или оксофторида.

В случае фторидов редких земель сначала в процессе гидролиза образуются твердые растворы кислорода в структуре типа тисонита и α-YF₃, затем образуются оксофториды различного состава (R₂OF₄, R₄O₃F₆, ROF и др.), а конечным продуктом пирогидролиза RF₃ являются оксиды (R₂O₃).



Ряд устойчивости некоторых фторидов к пирогидролизу [26] выглядит следующим образом:



В работе [26] фториды были условно разделены на две группы: медленно гидролизующиеся, для которых время, необходимое для полного пирогидролиза

при температуре 1000 °С более 20 минут (фториды щелочных и щелочноземельных металлов за исключением магния и бериллия), и быстро гидролизуются, для которых время пирогидролита составляет менее 20 минут (остальные фториды). Устойчивость фторидов к пирогидролиту снижается при переходе от лёгких к тяжёлым лантаноидам [27, 28], при этом у фторида церия наблюдается аномально высокая скорость пирогидролита [27, 29]. По данным работы [30], трифторид висмута относится к легкогидролизующимся фторидам, и температура начала гидролиза составляет 400 °С.

В работе [31] установлен другой ряд устойчивости фторидов к пирогидролиту. За его основу взята температура начала реакции между порошком фторида и перегретым водяным паром:



Для фторида стронция по результатам исследований [31] температура начала реакции составляет 1120 °С, а для фторида цинка – 400 °С.

Некоторые фториды гидролизуются уже при комнатных температурах, например порошок фторида индия гидролизуется при хранении на воздухе в течение нескольких лет [32], аналогично ведёт себя фторид циркония, а пентафторид ниобия гидролизуется ещё легче.

Процесс гидролиза нанопорошков фторидов проходит значительно быстрее гидролиза объемных образцов, поскольку отношение площади поверхности частицы к её объёму у наночастиц гораздо больше, а также при переходе к наночастицам ввиду сильной адсорбции воды на поверхности фторидов должна резко снизиться температура начала пирогидролита [8]. Для предотвращения пирогидролита при проведении роста монокристаллов фторидов, являющегося высокотемпературным процессом, возможно применение фторирующей атмосферы. Очевидно, что при проведении процесса обезвоживания порошков, нагревание образцов необходимо до температуры ниже температуры начала реакции гидролиза в инертной атмосфере или в глубоком вакууме [8].

1.5. Нанофториды и методы их синтеза

Наноматериалы – это системы, которые содержат частицы с хотя бы одним измерением в нанометровом диапазоне (до 100 нм). Свойства, проявляемые наноматериалами, отличаются от свойств более крупных объектов. Во-первых, при достижении квантового размера, т.е. когда размеры частиц приближаются к длине волны де Бройля, становятся возможным возникновение таких явлений, как, например, туннелирование, размерное кантование

энергитических состояний и др.. Кроме того, имеют место разнообразные химические и физико-химические размерные эффекты, т.е. с уменьшением размеров объекта увеличивается влияние области раздела фаз на общие свойства материала [12].

Известны различные методы синтеза нанофторидов. Подбор методики позволяет получать частицы с наиболее подходящими характеристиками, такими как морфология частиц, размер частиц и их распределение по размеру, степень агломерации частиц, фазовый состав, получение самостоятельных наночастиц или различных матриц, заполненными нанофторидами или, например, монолитных образцов с нанесенными фторидными плёнками. Кроме того, имеет значение дальнейшее применение синтезируемых наночастиц, например необходимость их диспергирования в растворе (физиологический для биомедицинских применений, органические растворители или водные растворы) для дальнейшего использования.

Методы синтеза нанофторидов можно условно разделить на физические и химические. Однако это деление очень условно, поскольку физические методы в той или иной степени сопровождаются химическими превращениями. Например, в работах [33, 34] было показано, что при синтезе путем **механического разрушения** и перемешивания в шаровой мельнице высокой энергии в окружающей среде образование нанофаз сопровождается химическими реакциями. Такие же результаты дает использование **ультразвуковой обработки** [35, 36] или **микроволнового нагревания** [37-39].

Синтез **методом термического разложения прекурсоров** позволяет регулировать фазовый состав образцов, форму (нанопроволоки, нанокубики, нанополиэдры, нанопластины, наностержни), размер нанокристаллов, путем подбора соотношений компонентов, подбора состава растворителя, изменением температурного режима и времени протекания реакции [3, 4, 11]. Для получения нанофторидов путем термического разложения как правило используются трифторацетаты $M(\text{CF}_3\text{COO})_n$. Авторами работ [40-43] были получены монодисперсные наночастицы фторидов щелочноземельных металлов MF_2 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}$ и Sr), LiMAlF_6 , RF_3 , NaMF_3 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) и LiRF_4 , NaRF_4 , KRF_4 , α - и комплексы $\beta\text{-NaYF}_4$: Yb , Er , $\beta\text{-NaYF}_4$: Yb , Tm путем термолиза трифторацетатов металлов в горячих высококипящих растворителях (олеиновая кислота, олеамин, 1-октадецен или их смесях). Кроме того, [44, 45] авторы синтезировали наночастицы фторидов редкоземельных элементов RF_3 путем термолиза соответствующих комплексов фтораммония (в бескислородной атмосфере и / или в высококипящем органическом растворителе, например

бензиламин [46]). Термолиз позволяет получать также и сложные наночастицы. В работе [47] методом термолиза прекурсоров получены сложные наночастицы с активной оболочкой $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ и активным ядром $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ с узким распределением частиц по размерам. В работе [48] синтезированы коллоидные кубические нанокристаллы KY_3F_{10} , солегированные парами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ или $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, со средним размером нанокристаллов около 15 нм.

Одним из самых распространенных методов синтеза, благодаря своей простоте, удобству и сравнительной экологичности, является **синтез осаждением из водных растворов** нерастворимых неорганических фторидов. Однако у данного метода синтеза есть и недостатки: использование водной среды синтеза приводит к сильной гидратации синтезируемых частиц, и при неправильной дальнейшей термической обработке может приводить к пиролизу нанофторидов. В работе [49] путем покапельного смешения водного раствора нитратов и фторирующего агента были синтезированы наночастицы CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ и со средним размером частиц 24 нм. Сушка порошков, которая проводилась при температуре 110 °С, не полностью избавила образцы от содержания адсорбированной воды в процессе синтеза на поверхности частиц, и для полного избавления образцов от OH^- групп потребовался отжиг в атмосфере аргона при 400 °С. В работах [50-52] были синтезированы наночастицы гексагонального NaGdF_4 со средним размером частиц 17 нм путем соосаждения, в качестве фторирующего агента использовали фторид натрия (в небольшом избытке относительно стехиометрии) и промывали осадки водным раствором NH_4HF_2 . Сушили образцы при 50 °С, в дальнейшем проводили нагрев образцов при 650 °С в атмосфере смеси аргона и SF_6 (в соотношении 9:1), в результате размер частиц увеличивался до 34–60 нм.

Метод соосаждения из водных растворов позволяет получать частицы с определенной морфологии путем добавления в растворы дополнительных структурообразующих агентов. В работе [53] в качестве такого агента использовали лимонную кислоту, в результате были синтезированы субмикронные диски $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ гексагональной формы (диаметр 870 нм, толщина 420 нм). Авторами было высказано предположение, что цитратные группы избирательно связаны с определенными кристаллографическими поверхностями нанокристаллов и, таким образом, стимулирует превращение первичных ансамблей частиц в субмикронные диски. Авторами работы [54] также проводили осаждение фторидом натрия (отношение $\text{Na/R} = 2,25$) трифторидов редкоземельных элементов в присутствии лимонной кислоты при 75 °С: для ряда $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}$ были получены наночастицы тригональной структуры

размером около 5 нм, GdF_3 и EuF_3 - тригональной и ромбической фаз (т.е. смесь высоко- и низкотемпературных модификаций), а образцы с ионами Dy, Ho, Er, Yb были идентифицированы как нестехиометрические кубические наночастицы типа флюорита, что свидетельствует о несоответствии химического состава стехиометрии RF_3 . Добавление в водный раствор этанола позволило контролировать размер частиц нанопорошка BaF_2 со структурой флюорита в работе [55]: были получены наночастицы размером около 70 нм при синтезе из водных растворов, в то время как синтез из смеси этанол-вода в соотношении 3:1 привел к образованию частиц размером 33 нм.

Традиционная золь-гель методика синтеза включает в себя приготовление раствора предшественника, его последовательное превращение в золь и затем в гель, старение геля и термическую обработку продукта (однако в ряде случаев один из вышеуказанных этапов может отсутствовать). В работе [56] были синтезированы наночастицы CaF_2 , легированные ионами Eu^{2+} , с использованием ацетатов металлов и трифторуксусной кислоты в качестве фторирующего агента. Стоит отметить, что изменение температурного режима позволяет влиять на размер частиц - увеличение температуры от 200 до 700 °C приводило к росту частиц (с 15 до 200 нм) [57]. В работе [58] золь-гель методом были получены образцы $LiGdF_4:Eu^{3+}$ из изопропанольного раствора хлоридов металлов с использованием в качестве источника лантана и фторирующего агента комплекс $[La(hfa)_3(diglyme)]$.

Гидротермальный метод синтеза позволяет кристаллизовать химические соединения из водных растворов при температурах свыше 100 °C и давлениях выше 1 атмосферы за счет протекания физико-химических процессов в закрытых системах. Преимуществом гидротермального синтеза является использование в качестве растворителя воды и, соответственно, сравнительной экологичности процесса. Влияние на параметры частиц осуществляется подбором температуры, давления в установке, а также химическим составом раствора и скорости охлаждения. В работе [59], гексагональные наночастицы LaF_3 и ромбические EuF_3 , GdF_3 , YbF_3 , YF_3 были получены автоклавированием нитратов редкоземельных элементов в присутствии NH_4F при 120–180 °C и pH = 3–4,5, причем размер частиц увеличивался с 15 до 245 нм при уменьшении ионных радиусов катионов. В работе [60] синтезировали кубическую (наносферы) и гексагональную (микротрубки) фазы $NaYF_4$.

Добавление в раствор дополнительных стабилизирующих компонентов позволяет контролировать морфологию и размер синтезируемых частиц. Например, в работах [61, 62] в присутствии цитрата натрия синтезированы

микрористаллы β - NaYF_4 различной морфологии: микрошарики, гексагональные микропризмы и октаэдра. Также были получены легированные микрористаллы β - $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ (где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb/Er}, \text{Yb/Tm}$) в виде гексагональных микропризм, а трифториды $\text{LaF}_3, \text{CeF}_3, \text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ в форме 2D-пластин и двухкомпонентные нанопластины ядро-оболочка $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$.

Следующим распространённым методом является **синтез наночастиц в коллоидных нанореакторах** - мицеллообразующих системах, которые самоорганизуются в эмульсиях и ионных жидкостях, например с использованием обращенных мицелл (содержащих воду в полостях другой неводной жидкой фазы) или микроэмульсий с размером капель до 100 нм. В результате синтеза происходит образование наночастиц в виде нерастворимых соединений внутри обращенных мицелл. Причем синтез можно проводить как с протеканием обменной реакции между содержимым отдельных мицелл, так и путём взаимодействия между компонентами, растворенным в лиофильных средах, и компонентами в обращенных мицеллах [63]. Данный метод позволяет получать монодисперсные образцы и наночастицы с покрытием, а использование различных ПАВ в различных концентрациях позволяет создавать мицеллы различной формы (цилиндры, ламели, сферолиты и т. д.), а изменяя соотношение воды и органической компоненты можно получать эмульсии с различным удельным объемом водной фазы и, следовательно, влиять на размер синтезируемых частиц.

Авторы работы [64] использовали четвертичную микроэмульсионную систему вода-в-масле (n-бутанол в качестве вспомогательного поверхностно-активного вещества, n-октан в качестве органической фазы, водные растворы GdCl_3 и NaF , $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (цетилтриметиламмония бромид) в качестве поверхностно-активного вещества). Микроэмульсию, содержащую NaF , покапельно добавляли при комнатной температуре в микроэмульсию, содержащую смесь GdCl_3 и EuCl_3 . Мицеллярный раствор гасили смесью метанол/хлороформ (1:1). Образовавшиеся в результате наночастицы отделяли центрифугированием, промывали метанолом и сушили при 50 °C (размер частиц = 8–12 нм). Удаление адсорбированных молекул воды и OH-групп проводили путём нагрева образца в атмосфере смеси аргона и SF_6 (в соотношении 9:1) при 650 °C. Другим вариантом термообработки был отжиг в течение нескольких часов в атмосфере аргона при 300 °C (размер частиц составил около 13 нм) и при 680 °C (размер частиц вырос до 0,1–1 мкм). Кислородное загрязнение полученных образцов было на очень низком уровне, не обнаруживаемым методами оптической спектроскопии. В работе [65] синтезированы частицы BaF_2

со структурой флюорита с использованием в качестве ПАВ цетилтриметиламмония бромида. Этот же ПАВ использовали в работе [66] для синтеза гексагональных $\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ и NaGdF_4 .

Избежать проблем, вызванных гидратацией и последующим пиролизом наночастиц фторидов можно используя **метод синтеза из неводных растворителей**. Сольвотермальный метод синтеза включает нагревание реакционных смесей в подходящих растворителях в автоклавах при температуре до 370 °С. В работе [67] получены монодисперсные наночастицы многочисленных соединений в системах $\text{MeF}-\text{RF}_3$ (Me = щелочные металлы; R = редкоземельные элементы) из хлоридов лантаноидов, фторида аммония и алкоксидов калия (натрия) с использованием в качестве растворителя n-(2-гидроксиэтил)этилендиамин (метанол удаляли позже в роторном испарителе, реакции проводили в безводной среде в атмосфере сухого азота). В рамках данной методики синтеза добавление различных поверхностно-активных веществ позволяет контролировать рост наночастиц в процессе синтеза (например с помощью полиакриловой кислоты [68] или линолеата натрия [69]).

1.6. Перспективные направления применения нанофторидов

1.6.1. Нанопорошки как шихта для керамики

Ростовые методы синтеза фторидных материалов связаны с рядом технологических сложностей, таких как получение концентрационно-однородных образцов, подбор материала тигля, сложность аппаратного исполнения, высокие экономические затраты и др. Альтернативой монокристаллам и керамикам, полученным методом горячего формования монокристалла, могут быть образцы, синтезированные методом соосаждения из водных растворов, а также керамика на их основе. Для синтеза керамики методом горячего прессования необходимо использование в качестве шихты однофазных нанопорошков требуемого гранулометрического состава и морфологии. Наличие в шихте только одной фазы позволит значительно улучшить качество получаемой керамики. Дисперсность порошка имеет не менее важное значение в случае использования его в качестве шихты для изготовления керамики, так как размер частицы определяет размер зерна получаемой керамики, а значит и её характеристики. Данный метод имеет ещё

одно немаловажное преимущество – синтез шихты методом соосаждения из водных растворов значительно дешевле ростовых методов.

1.6.2. Сцинтилляционные материалы

Сцинтилляционные материалы предназначены для преобразования излучения высокой энергии (рентгеновские, γ -лучи и т.д.) в излучение оптического диапазона, которое может быть затем зарегистрировано в виде электрического сигнала. Основными характеристиками являются длина волны и световыход. Для многих применений, таких как, например, ядерная физика и медицина, очень существенными характеристиками сцинтиллятора являются быстроедействие, т.е. короткое время сцинтилляции τ и высокая плотность ρ [144].

Световыход зависит от механизма преобразования излучения высокой энергии в оптическое излучение и от качества кристалла. Обычный механизм преобразования энергии ионизирующего излучения в сцинтилляторах включает в себя процессы внутренней ионизации и последующей рекомбинации электронов и дырок. Свободные электроны и дырки, образующиеся под действием ионизирующего излучения, перед рекомбинацией захватываются дефектами или образуют экситоны, которые также большей частью захватываются дефектами перед рекомбинацией. Дефекты, в которых рекомбинация происходит с излучением света, образуют центры свечения, или центры люминесценции. Такие центры свечения часто образуются примесями переходных и редкоземельных элементов, которые в этом случае называют активаторами. Относительная скорость рекомбинации в центрах свечения определяет световыход. Существование других дефектов, образующих конкурирующие каналы рекомбинации, снижает световыход.

Быстроедействие сцинтилляции зависит от собственного времени высвечивания центра свечения и от времени рекомбинации. Собственное время высвечивания определяется временем жизни возбужденного состояния активатора в данной матрице, т.е. является внутренним свойством активатора. Время рекомбинации зависит не только от свойств активатора, но и от других центров рекомбинации. Присутствие «медленных» центров рекомбинации увеличивает время высвечивания активатора, имеющего малое собственное время высвечивания.

Одним из наиболее перспективных сцинтилляционных материалов в последние годы является фторид бария. В монокристаллическом BaF_2 наблюдаются широкая экситонная полоса с максимумом 300 нм и

коротковолновая полоса остово-валентных переходов на 220 нм с очень коротким временем высвечивания ~ 1 нс. Для монокристаллов фторида бария, легированных редкоземельными элементами, такими как скандий, церий, тулий, зарегистрировано значительное уменьшение интенсивности медленной компоненты по сравнению с BaF_2 .

1.6.3. Люминесцентные материалы

Неорганические люминофоры являются важным классом материалов для многих отраслей науки, техники, медицины и биологии. Одним из вариантов получения люминесцентных наночастиц является легирование фторидов типа MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) различными трехвалентными лантаноидами (Ln^{3+}). Люминесцируют Ln^{3+} в видимой или ближней инфракрасной (ИК) областях спектра при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом. Могут иметь место процессы передачи энергии как между различными ионами (например, от Yb^{3+} к Er^{3+}), так и между одинаковыми ионами (например, от Er^{3+} к Er^{3+}), так и между легирующими РЗИ и структурными элементами матрицы.

Например, наиболее перспективными визуализаторами для лазерной настройки и работы в диапазоне спектра 2 мкм являются антистоксовы люминесцентные визуализаторы на основе матриц, легированных ионами гольмия [70, 71]. Эффективность преобразования с повышением частоты зависит от природы матрицы, содержащей ионы Ho^{3+} ; и более высокая эффективность люминофора может быть достигнута во фторидных матрицах, которые имеют низкую энергию фононов кристаллической решетки и демонстрируют наименьшую вероятность безызлучательной многофононной релаксации [72-74].

Огромный интерес вызывают ап-конверсионные люминофоры, которые позволяют преобразовывать ближнее инфракрасное излучение накачки в видимый диапазон света с использованием легирующих пар $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$, и рассматриваются в качестве перспективных для биомедицинских приложений. Одним из наиболее изучаемых классов веществ для биомедицинских приложений являются фториды; большое количество исследований посвящено гексагональной модификации NaYF_4 [75].

1.6.4. Фотонные структуры

В последнее время значительный прогресс достигнут в изготовлении нанофотонных структур, обладающих новыми оптическими свойствами. Фотонные кристаллы характеризуются упорядоченным расположением идентичных элементов, образующих структуры с регулярно-неоднородным

показателем преломления. Образующие элементы, как правило, считают монодисперсными по геометрическим и диэлектрическим параметрам. Свойства таких материалов определяются упорядоченным ансамблем частиц в целом. В противоположность таким веществам в литературе описаны объекты, состоящие из частиц, расположенных неупорядоченным образом. На данных объектах возможна реализация т.н. случайной индуцированной генерации (random lasing), что открывает колоссальные возможности по миниатюризации лазерных устройств [76-79]. Среды с неупорядоченно расположенными частицами могут состоять из частиц одного размера (т.н. фотонные стекла) либо из частиц разного размера (т.н. стекла Леви). Оптические свойства фотонных стекол, в отличие от фотонных кристаллов, определяются индивидуальными свойствами рассеивателей. Эти особенности придают материалу уникальные оптические свойства и позволяют реализовывать новые режимы распространения света в неупорядоченных средах [76-79].

1.6.5. Композитные материалы

Композиты на основе алмаза

Алмазная нанофотоника вызывает возрастающий с каждым годом интерес и находит применение в квантовых информационных технологиях, оптических биомаркерах и сцинтилляторах (рентгеновских мониторах) [80-82]. Методами ионной имплантации в алмаз [83] или химического осаждения из паровой фазы (CVD) [84] возможно получение в алмазе примесных центров окраски, демонстрирующих узкие (несколько нанометров при комнатной температуре) бесфононные линии в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и короткие времена затухания ФЛ порядка наносекунд. Для синтеза композитных алмазных пленок могут быть использованы нанопорошки фторидов, расположенные на алмазной подложке и затем покрытые дополнительным поликристаллическим алмазным слоем, выращенным посредством микроволнового плазменного химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Нанокompозиты на основе целлюлозы

Основными функциями полимерной матрицы являются защита наночастиц от окружающей среды и обеспечение межсионных взаимодействий различного типа между указанными частицами и самой матрицей. Целлюлоза и ее производные являются одними из представляющих наибольший интерес полимерных матриц. Использование нанокристаллов целлюлозы позволяет изготавливать легкие, эластичные, тонкие и относительно недорогие материалы с достаточной прочностью и жесткостью, которые можно использовать для

изготовления органических светодиодов (OLED), гибких дисплеев, фотоприемников, органических солнечных панелей, датчиков и многих других фотонных устройств [85]. Одним из способов активации такой полимерной матрицы может быть внедрение наночастиц фторидов. Использование целлюлозы соответствует принципам «зеленой химии», т.к. это – биоразлагаемый полимер.

1.7. Выводы из обзора литературы

1. Неорганические фториды обладают уникальной совокупностью физико-химических свойств. Они характеризуются большой шириной запрещенной зоны (то есть являются типичными диэлектриками); «коротким», по сравнению с оксидами, фононным спектром; хорошими, по сравнению с хлоридами и бромидами, механическими свойствами; термически устойчивы и, во многих случаях, влагостойки. Фториды широко исследуются и используются в качестве материалов фотоники: конструкционные оптические материалы, прозрачные от УФ до ближнего ИК; твердотельные лазеры, сцинтилляторы, люминофоры и т.д.

2. Нанофториды – активно развивающаяся область знаний. У веществ, переведённых в нанодисперсное состояние, появляются новые, отличные от объёмных образцов, свойства. 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 синтез лазерной керамики; активно проводятся работы по изучению фторидных частиц сложного состава для биомедицинских приложений, биологических меток, агентов доставки лекарств, волоконно-оптических усилителей, источников света для низкопороговых лазеров.

3. Гетеровалентные твёрдые растворы трифторидов редких земель во фторидах щелочноземельных элементов являются хорошими оптическими средами, а изменение их состава в широких пределах позволяет получать материалы с разными свойствами, этим объясняется большой интерес, проявляемый к таким системам. Нестехиометрические фазы с флюоритовыми ($M_{1-x}R_xF_{2+x}$) и тисонитовыми ($R_{1-x}M_xF_{3-x}$) типами структур имеют наибольшие области гомогенности (сильные нарушения стехиометрии), а также сохраняют частично разупорядоченную структуру при понижении температуры.

5. Существуют различные методы синтеза нанопорошков фторидов, например, такие как гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез, золь-гель синтез, соосаждение из растворов, механохимический и т.д. Для систем

типа MF_2-RF_3 методом твердофазного синтеза изучено фазообразование в высокотемпературной области (выше 800 °С). Также в литературе существует множество данных по синтезу конкретных соединений или твердых растворов выделенного состава при низких температурах. Однако, системной информации по фазообразованию в системах бинарных фторидов при температуре, близкой к комнатной, нет.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика реактивов и материалов

Все используемые в работе реактивы приведены в таблице 2.1. В таблице 2.2. — список использованных материалов.

Таблица 2.1. Используемые реактивы.

№	Название реактива	Химическая формула	Марка / квалификация	Производитель
1	Фтороводородная кислота, 40% водный раствор	HF	ОС.Ч. 27-5	TECH System
2	Фторид аммония, 40% водный раствор	NH ₄ F	ОС.Ч. 5-4	Сигма-Тек
3	Фторид натрия	NaF	Х.Ч.	ХИММЕД
4	Нитрат гидрат кальция	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
5	Нитрат стронция	Sr(NO ₃) ₂	Ч.Д.А.	Ланхит
6	Нитрат бария	Ba(NO ₃) ₂	ОС.Ч. 10-2	Реахим
7	Нитрат свинца	Pb(NO ₃) ₂	Х.Ч.	ХИММЕД
8	Нитрат висмута	Bi ₂ (NO ₃) ₃	—	синтез из Bi ₂ O ₃
9	Оксид висмута	Bi ₂ O ₃	ОС.Ч. 13-3	Реахим
10	Нитрат скандия	Sc(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
11	Нитрат гидрат иттрия	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
12	Нитрат гидрат лантана	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
13	Нитрат гидрат церия	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
14	Нитрат гидрат празеодима	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
15	Нитрат гидрат неодима	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
16	Нитрат гидрат европия	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
17	Нитрат гидрат гадолиния	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
18	Нитрат гидрат тербия	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
19	Нитрат гидрат диспрозия	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
20	Нитрат гидрат гольмия	Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
21	Нитрат гидрат эрбия	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
22	Нитрат гидрат тулия	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
23	Нитрат гидрат иттербия	Yb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99 мас.%	Ланхит
24	Бидистиллированная вода	—	—	—
25	Дифениламин	(C ₆ H ₅) ₂ NH	99%	Aldrich
26	Серная кислота	H ₂ SO ₄	Х.Ч.	ХИММЕД
27	Гидроксид калия	KOH	Х.Ч.	ХИММЕД
28	Фенолфталеин	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Ч.Д.А.	ХИММЕД

Таблица 2.2 – Используемые материалы

№	Название материала	Свойства
1	Реактор полипропиленовый с крышкой	Материал — полипропилен. Объем — 1200 мл.
2	Делительная воронка стеклянная	Материал — стекло. Объем — 500 мл.
3	Делительная воронка полипропиленовая	Материал — полипропилен. Объем — 500 мл.
4	Мешальник якорный магнитный в оболочке	Якорный магнитный мешальник. Размер 5×50 мм. Тефлоновая оболочка.
5	Пропиленовые и стеклянные бюксы	Объем 100 мл. Цилиндрические, Ø35. Высота 30 мм.
6	Стакан химический стеклянный	Объем 500 мл, цилиндрический.
7	Стакан химический полипропиленовый	Объем 500 мл, цилиндрический.
8	Стакан мерный	Объем 1000 мл, цилиндрический.
9	Полипропиленовые пипетки	Объем 50 мл.
10	Груша	
11	Тигли платиновые	Материал — платина. Объем тигля 30 мл.
12	Стеклоуглеродные площадки	Диаметр 100 мм, высота 5 мм, толщина стенки 1,5 мм
13	Грипперы (пакеты с замком)	Размеры 40×60 мм
14	Пробирки для центрифугирования	Материал — полипропилен, объем 50 мл.

2.2. Оборудование

Весы аналитические

Для взвешивания шихты и образцов использовали электронные весы неавтоматического действия AND HR-AZG со следующими основными параметрами: наибольший предел взвешивания 150 г, наименьший предел взвешивания 0,01 г, дискретность 0,0001 г, класс точности I.

Мешалка магнитная

Для обеспечения непрерывного перемешивания реакционной смеси во время синтеза использовались магнитные мешалки ULAB US-1500D. Диапазон скорости вращения 100 – 1500 об/мин., точность указываемой скорости вращения 1 об/мин. Температурный диапазон нагрева – от комн. темп. до 340 °С, точность регулирования температуры нагрева 1 °С.

Водяная баня

Для поддержания заданной температуры реакционной смеси (при необходимости) использовалась водяная баня ULAB UT-4301E. Диапазон регулируемых температур в рабочей камере – до 100 °С, точность установки заданной температуры – 0,1 °С, рабочая жидкость – вода дистиллированная, материал камеры – нержавеющая сталь.

Центрифуга

Для ускорения этапа промывок образцов в ряде синтезов применялось центрифугирование осадков на центрифуге Eppendorf 5804. Максимальная скорость вращения – 14 000 об/мин.

Бидистиллятор

Для очистки воды применялся бидистиллятор стеклянный БС Мб 2.983.038 РЭ (ОАО «Химлабприбор»), производительностью ~ 3,2 л/ч.

Печь для отжига и термообработки нанопорошков

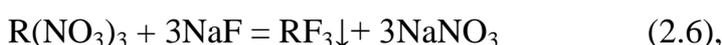
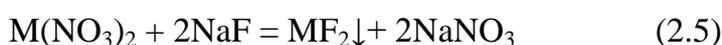
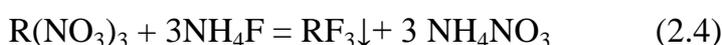
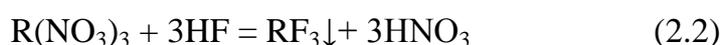
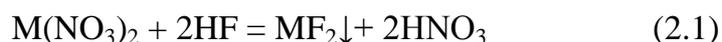
Для дополнительной термообработки образцов использовалась муфельная печь МИМП-6УЭ (ЗАО «МИУС», Тула). Универсальные лабораторные муфельные печи с программным управлением МИМП-П применяются для обжига изделий, плавки и термообработки металлов при температуре до 1150 °С, используются в качестве универсальных муфельных печей в химических лабораториях, металлургическом, ювелирном и керамическом производстве. Печь снабжена ПИД регулятором температуры. Основные параметры печи: диапазон регулируемых температур внутри муфеля – до 1150 °С, диапазон задания скорости нагрева равен 0.1 – 20.0 с шагом 0.1 °С/мин, точность поддержания температуры – 2 °С, размер камеры обжига – 205x 200x 185 мм.

2.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез неорганических фторидов методом соосаждения из водных растворов

Данный метод отличается простотой аппаратного исполнения и высокой скоростью проведения процесса синтеза.

В процессе синтеза методом соосаждения из водных растворов происходит выпадение нерастворимого осадка по следующим типичным химическим реакциям:



где M = Ca, Sr, Ba, Pb, R = PЗЭ, Y, Sc, Bi.

Необходимо выделить следующие основные этапы проведения синтеза:

1. Приготовление исходных водных¹ растворов² нитратов ЩЗ и PЗЭ с концентрацией раствора C_n .
2. Приготовление водного раствора фторирующего агента с концентрацией раствора C_f .
3. Проведение химической реакции, путем покапельного смешения раствора нитратов и раствора фторирующих агентов в полипропиленовом реакторе при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.
4. Отстаивание осадка, декантация и последующие промывки.
5. «Мягкая» сушка осадка при температуре 40-50 °С.
6. Дополнительная термообработка при высоких температурах (при необходимости, в платиновом тигле под стеклоглеродной крышкой).

¹ В качестве растворителя во всех случаях использовалась бидистиллированная вода.

² Относительное содержание какого-либо катиона в исходном растворе указывается в процентном содержании данного катиона от суммы всех катионов исходного раствора нитратов, принятой за 100 %.

2.3.1 Вариации методики синтеза

Подбор фторирующего агента

В качестве фторирующих агентов были выбраны фтороводородная кислота, фторид аммония и фторид натрия. Фтороводородная кислота и фторид аммония легко удаляются при термической обработке осадка, создавая при этом фторирующую атмосферу в виде HF, которая предотвращает пиролиз порошка фторидов. Раствор фторирующего агента брался в избытке по отношению к стехиометрии.

Порядок подачи реагентов в реактор.

Возможны следующие вариации этапа смешения реагентов:

- «прямой» порядок подачи реагентов («обратное титрование») – исходный раствор нитратов по капле добавляется в раствор фторирующего агента («ПП»);
- «обратный» порядок подачи реагентов - раствор фторирующего агента по капле добавляется в исходный раствор нитратов («ОП»);
- «совместный» порядок подачи реагентов («СП»).

Центрифугирование осадка.

Для ускорения этапа промывок образцов в ряде синтезов применялось центрифугирование осадков.

2.3.2 Контроль качества промывок осадка

Контроль качества промывок осадка проводился до отрицательной реакции на нитрат ионы дифениламина. Раствор дифениламина (1 мас.%) готовят в концентрированной серной кислоте. Затем на сухое часовое стекло наносится 2-3 капли исследуемой суспензии (синтезируемый осадок с небольшим количеством промывных вод) и 4-5 капель раствора дифениламина. В присутствии нитрат-ионов дифениламин даёт качественную реакцию (рисунок 2.1) и раствор приобретает ярко-синюю окраску.

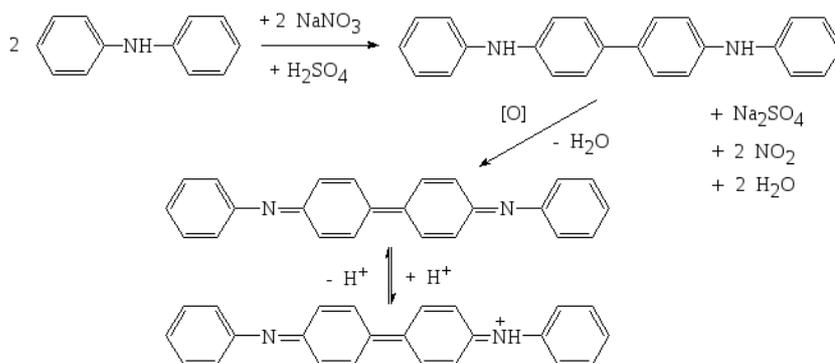


Рисунок 0.1. Качественная реакция дифениламина на нитрат-ионы.

2.4. Методы исследования

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на изучении дифракции рентгеновских лучей и позволяет проводить количественную и качественную оценку фазового состава кристаллических образцов на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

Спектры рентгенофазового анализа получены³ на дифрактометрах Дрон-4 и Bruker D8 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Скорость поворота детектора при съемке составляла 2 град/мин. Диапазон измерения углов 2Θ 10-70 град с погрешностью измерения 0,02 град 2Θ .

Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения TOPAS, Difwin, Powder2.0. Расчет параметров ячейки проводили с помощью программного обеспечения TOPAS и Powder 2.0. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали с помощью программного обеспечения TOPAS и по формуле Селякова-Шерера [86]:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (2.7)$$

где λ – длина волны пробного рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, β – интегральная полуширина дифракционного рефлекса, $k = 0,9$ – коэффициент формы.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) позволяет получить сведения о кристаллической структуре материала, отдельного зерна поликристаллического образца. Изображения ультратонкого образца получают путём пропускания через него пучка электронов и последующей его регистрации. На изображениях высокого разрешения можно наблюдать полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Исследование проводилось⁴ на микроскопах Zeiss Libra 200 FE и Leo 912 AB Omega.

³ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Воронову В.В. за проведение съемки спектров РФА.

⁴ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Уварову О.В. и сотруднику МИСИС Гонтарю И.В. за проведение исследований образцов методом ПЭМ.

2.4.3 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп - это сканирующий силовой микроскоп высокого разрешения. Принцип действия ССМ основан на взаимодействии гибкого кантиливера с поверхностью исследуемого образца. Сила взаимодействия определяется по отклонению кантиливера при контакте его иглы с поверхностью образца или по величине напряжения обратной связи необходимой для поддержания заданной постоянной силы взаимодействия. Атомно-силовая микроскопия проводилась⁵ на зондовой установке Ntegra Prima.

2.4.4 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Растровое изображение поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением формируется путём взаимодействия электронного пучка и анализируемого образца с последующим сбором детектором сгенерированных в результате этого взаимодействия низкоэнергетичных вторичных электронов. При взаимодействии электронов с поверхностью образца возникает широкий диапазон сигналов: тормозное и характеристическое рентгеновское излучение, катодлюминесценция в диапазоне видимого света, инициированный электрический ток, обратно рассеянные электроны, вторичные эмитированные электроны, ОЖЭ-электроны.

Изображения получены⁶ на сканирующих (растровых) электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40 и JSM 67600F JEOL.

2.4.5 Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Элементный анализ⁶ проводился на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с помощью микрозондового анализатора Oxford Instruments X-MAX. Для анализа элементного состава применялся метод спектроскопии характеристических потерь электронов. Электронный пучок микроскопа используется для генерации характеристического рентгеновского излучения, затем проводится анализ спектра рентгеновских лучей, прошедших сквозь образец или испущенных им. Результатом измерений является энергетический спектр, в котором характеристические линии соответствуют различным

⁵ Автор выражает благодарность сотруднику УдмФИЦ УрО РАН Карбань О.В. за проведение исследований образцов методом АСМ.

⁶ Автор выражает благодарность сотруднику ИОНХ РАН Баранчикову А.Е. и сотруднику НЦЦВО РАН Исхаковой Л.Д. за проведение исследований образцов методами СЭМ и РСМА.

химическим элементам. Пространственное разрешение рентгеновского микроанализа для растровых электронных микроскопов находится в области 1 мкм.

2.4.6 Анализ состава образцов методом ЛИЭС

Анализ методом лазерно-эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) проводился ⁷ на лазерном анализаторе элементного состава вещества и материалов LEA-S500. В данном методе используются спектры плазмы лазерного пробоя (лазерной искры) для анализа твёрдых образцов, жидкостей, газовых сред, взвешенной пыли и аэрозолей. Лазерный анализатор элементного состава вещества и материалов LEA-S500 позволяет определять элементы от H до U, при диапазоне измерения 0.01 ppm – 100 %. Количественный анализ проводился в диапазонах длин волн 290 и 302 нм.

2.4.7 Анализ состава образцов аналитическими методами

Содержание фтористого водорода во влажных осадках, в пробах после сушки и прокалки (после растворения навески в горячей воде) определяли титриметрическим методом с использованием 0.1 М раствора гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. В интервале содержаний HF от 0.5 до 5.0 масс.% включительно и от 5.0 до 30.0 масс.% доверительные границы относительной суммарной погрешности составляют 6.2% и 4.3%, соответственно, при доверительной вероятности 0.95.

2.4.8 Измерение энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции порошков

Исследования люминесценции⁸ проводились с использованием установки для лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии, включающей волоконно-оптический спектроанализатор ЛЭСА-01-Биоспек и лазер на 974 нм. Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра измеряли с помощью установки, где исследуемый образец помещался в модифицированную интегрирующую сферу производства Avantes, возбуждающее ИК-излучение вводилось внутрь сферы, рассеянное излучение из сферы собиралось волокном, соединенным со спектрометром. Спектральные данные анализировались с помощью программы обработки спектров

⁷ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Ермаковой Ю.А.

⁸ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Поминовой Д.В. за проведение измерений энергетического выхода люминесценции.

UnoMemento с учетом аппаратной функции спектрометра и интегрирующей сферы. Определение квантового выхода ап-конверсионной люминесценции проводилось по формуле:

$$QY = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} P_{i_emitted}^{Sample}}{P_{974_absorbed}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} P_{i_emitted}^{Sample}}{P_{974_scattered}^{Reference} - P_{974_scattered}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} k_i \cdot S_i^{Sample}}{k_4 (S_4^{Reference} - S_4^{Sample})}$$

где $P_{974_absorbed}^{Sample}$ – мощность возбуждающего лазера 974 нм, поглощаемая исследуемым образцом, измеряемая как разность мощности рассеянного лазерного излучения от референсного непоглощающего образца $P_{974_scattered}^{Reference}$ и исследуемого образца $P_{974_scattered}^{Sample}$.

2.4.9 Спектры рентгенолюминесценции

Спектры люминесценции измеряли⁹ на спектрометре КСВУ-23 в области 200-700 нм. Рентгенолюминесценцию возбуждали излучением рентгеновской трубки с медным анодом при напряжении 20 кВ и токе 10 мА. Рентгеновские лучи направляли под углом 45° на переднюю поверхность образца со стороны входной щели спектрометра, расположенную под 45° к направлению на входную щель.

2.4.10 Дифференциально-термический и гравиметрический анализ

Метод исследования, который заключается в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

Дифференциально-термический (ДТА) и гравиметрический анализ (ТГА) были проведены¹⁰ на дериватографах MOM Q-1500 D и NETZSCH DSC 404 F1 Regasus с использованием платиновых тиглей, со скоростью нагрева 10 °С/мин на воздухе.

⁹ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Батыгову С.Х. за исследование рентгенолюминесценции образцов.

¹⁰ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Кузнецову С.В. и сотруднику МГУ им. Н.П. Огарева Пыненкову А.А. за исследование образцов методом ДТА

2.4.11 Инфракрасная спектроскопия

Исследования методом инфракрасной (ИК) спектроскопии осуществляли¹¹ при помощи вакуумного фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR в спектральном диапазоне 400–5000 см⁻¹ (разрешающая способность прибора до 0.001 см⁻¹) с использованием нагревающей ячейки, позволяющей регулировать температуру образца в пределах от 25 до 500 °С.

¹¹ Автор выражает благодарность сотруднику ИСАН Болдыреву К.Н. за помощь в проведении исследований методом ИК-спектроскопии.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

3.1. Синтез индивидуальных фторидов

В качестве краевых точек бинарных систем методом соосаждения из водных растворов были синтезированы следующие индивидуальные фториды

Фторид кальция. При осаждении из водных растворов фторида кальция ($C_n = 0,2$ М; $C_\phi = 1,4$ М, «ПП») с использованием в качестве осадителя фтороводородной кислоты и фторида натрия получены наноразмерные порошки собственно CaF_2 и $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{2-x}$. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазные, имеют кубическую (флюоритовую) структуру. Параметр решетки $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{2-x}$ во всех случаях незначительно отличался от параметра решетки CaF_2 и практически не зависел от избытка осадителя. Параметр элементарной ячейки осажденного CaF_2 составил $a = 5.465$, а для порошков $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{2-x}$ $a = 5.473 \pm 0.003 \text{ \AA}$. РСМА показал наличие в образце, полученном по реакции (2), 3.5 ± 0.6 мол. % NaF. Таким образом, область твердого раствора на основе флюорита в системе NaF– CaF_2 невелика. По данным РФА, размер областей когерентного рассеяния (D) для CaF_2 составил 100 нм, а для порошков $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{2-x}$ $D = 50 \pm 10$ нм.

Фторид бария. Параметр элементарной ячейки фторида бария ($C_n = 0,1$ М, $C_\phi = 1,9$ М, десятикратный избыток HF, «ПП») флюоритовой структуры составил $a = 6,2014 \text{ \AA}$ ($a = 6.200 \text{ \AA}$ [87]). Подробнее об особенностях осаждения фторида бария в главе 4.

Фторид стронция. Параметр ячейки фторида стронция ($C_n = 0,2$ М, $C_\phi = 1,5$ М, десятикратный избыток HF, «ПП») флюоритовой структуры, составил $a = 5.799(8) \text{ \AA}$ ($a = 5.800 \text{ \AA}$ [88]).

Фторид иттрия При осаждении номинально чистого фторида иттрия фтороводородной кислотой ($C_n = 0,1$ М, $C_\phi = 1,9$ М, десятикратный избыток HF, «ПП») получен кристаллогидрат $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $a = 15,480(1) \text{ \AA}$ (пространственная группа $Fm \bar{3} m$; структура типа $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89]). При соосаждении раствором фторида натрия ($C_n=0,1$ М, $C_\phi= 2$ М, «ПП») получен однофазный образец флюоритовой структуры с параметром решётки $a = 5.5216(3) \text{ \AA}$. С использованием данных [90] по концентрационной зависимости параметра решетки флюоритовой фазы в системе NaF – RF_3 рассчитан состав: $\text{Na}_{0.372}\text{Y}_{0.628}\text{F}_{2.256}$.

Фторид лантана. Рентгенограмма фторида лантана, осажденного фтороводородной кислотой ($C_n = 0,3$ М; $C_\phi = 1,3$ М, «ПП») проиндексирована в

тригональной сингонии пространственной группе $P\bar{3}c1$, рассчитанные параметры решетки $a = 7,1844$, $c = 7,372$ Å соответствуют литературным данным ($a = 7,185$, $c = 7,351$ Å [91]). Образцы, осажденные фторидом аммония имеют близкие значения параметров решетки: $a = 7,1920$, $c = 7,3001$ Å. При осаждении раствором фторида натрия различной концентрации получены образцы, рентгенограммы которых соответствуют тригональной структуре типа LaF_3 . Рассчитанные параметры решетки $a = 7.159(4)$, $c = 7.456(6)$ Å, однако, значительно отличаются от литературных данных, что свидетельствует об образовании твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{3-2x}$, присутствующего на фазовой диаграмме [15].

Фторид церия. Рентгенограмма фторида церия, осажденного фтороводородной кислотой ($C_{\text{H}} = 0,2$ М; $C_{\text{F}} = 1,9$ М, семикратный избыток HF, «ПП») проиндцирована в тригональной сингонии пространственной группе $P\bar{3}c1$, рассчитанные параметры решетки $a = 7.123(1)$, $c = 7.149(1)$ Å ($a = 7.129$ $c = 7.287$ [88]).

Фторид празеодима. Рентгенограмма фторида празеодима, осажденного фтороводородной кислотой ($C_{\text{H}} = 0,2$ М; $C_{\text{F}} = 1,9$ М, семикратный избыток HF, «ПП») проиндцирована в тригональной сингонии пространственной группе $P\bar{3}c1$, рассчитанные параметры решетки $a = 7.052(1)$, $c = 7.220(1)$ Å ($a = 7.079$, $c = 7.238$ [88]).

Фторид неодима. Рентгенограмма фторида неодима, осажденного фтороводородной кислотой ($C_{\text{H}} = 0,2$ М; $C_{\text{F}} = 1,9$ М, семикратный избыток HF, «ПП») проиндцирована в тригональной сингонии пространственной группе $P\bar{3}c1$, рассчитанные параметры решетки $a = 7.031(1)$, $c = 7.204(1)$ Å.

Фторид европия. Рентгенограмма фторида европия, осажденного фтороводородной кислотой ($C_{\text{H}} = 0,2$ М; $C_{\text{F}} = 1,5$ М, семикратный избыток HF, «ПП») проиндцирована в тригональной сингонии пространственной группе $P\bar{3}c1$, рассчитанные параметры решетки $a = 6.9191(1)$, $c = 7.0967(1)$ Å. ($P\bar{3}c1$, $a = 6.920$, $c = 7.085$ [88]).

Фторид гольмия. Рентгенограмма фторида европия, осажденного фтороводородной кислотой ($C_{\text{H}} = 0,15$ М; $C_{\text{F}} = 1,5$ М, семикратный избыток HF, «ПП») проиндцирована в структурном типе $\beta\text{-YF}_3$ (ромбическая сингония, пр.гр. $R\bar{3}m$) $a = 6.32(1)$, $b = 6.90(1)$, $c = 4.55(1)$ Å ($a = 6.396$, $b = 6.874$, $c = 4.382$ Å).

Фторида висмута. При осаждении фторида висмута ($C_H=0,14$ М, $C_F= 1,7$ М, десятикратный избыток HF) получен однофазный образец с кубической флюоритоподобной структурой, рассчитанный параметр решётки $a = 5.829(3)$ Å. Данные РСМА позволили оценить состав этой фазы: $BiO_{0.475}F_{2.050}$, то есть в результате осаждения образуются не фторид, а оксофторид висмута.

Фторид скандия. Рассчитанный параметр элементарной ячейки (осаждение HF, $C_H=0,1-0,2$ М, $C_F= 1,9$ М, десятикратный избыток HF): $a = 4.0035$ Å (пр. гр. *Rm3m*). По данным рентгеноспектрального анализа, не наблюдается гидролиз образцов.

3.2. Бинарные системы типа $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ¹² ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $\text{R} = \text{Sc, Y, Bi, La, Eu, Ho}$)

В данной главе будут рассмотрены бинарные системы фторидов типа $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$, $\text{R} = \text{Sc, Y, Bi, La, Ce, Eu, Ho}$). Системы с иттрием моделируют всю группу тяжелых редкоземельных элементов: иттербий, тербий, тулий, гольмий, а также совместное легирование парами этих элементов. Сравнение фазообразования в бинарных системах фторидов кальция, стронция или бария с фторидом иттрия позволяет оценить различия при переходе между щелочноземельными элементами. Сравнение для систем с участием фторида бария позволяет оценить влияние на фазообразование компонента RF_3 ($\text{R} = \text{PЗЭ, Y, Sc, Bi}$). Например, система фторид бария - фторид церия моделирует легкие РЗЭ, синтез соосаждением из водных растворов системы с фторидом висмута интересен тем, что висмут относится к легкогидролизуемым фторидам.

В системе $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ¹³ ($C_n = 0,2 \text{ M}$; $C_\phi = 1,4 \text{ M}$, десятикратный избыток HF) твердые растворы типа флюорита (кубическая система, $Fm \bar{3} m$) на основе фторида кальция образовывались при относительном содержании иттрия в исходном растворе до 30 мол.%. Параметры решетки осажденных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,05 - 0,20$ мол.%) совпадают с погрешностью $\pm 0,004 \text{ \AA}$ с функцией зависимости концентрации $a(x)$ для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, синтезированных при более высоких температурах [92] (рисунок 3.1). Об образовании твёрдого раствора на основе фторида кальция свидетельствуют увеличение параметра кристаллической решетки, а также присутствие на рентгенограмме слабых линий около $32,5^\circ 2\Theta$ ($hkl(200)$) - эта линия отсутствует на рентгенограмме чистого гранецентрированного CaF_2). На рентгенограмме образца, синтезированного из раствора с относительным содержанием иттрия 30 мол.% различимы пики второй фазы - уширенные линии $\beta\text{-YF}_3$ (ромбическая система, $Pnma$ SSG [15] (рисунок 0.2). Стоит отметить, что уширение линий

¹² В данной главе представлены результаты осаждения с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты, порядок осаждения - прямое.

¹³ P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, Yu.A. Ermakova, A.E. Baranchikov // Synthesis of $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // Nanosystems: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, 2017, 8 (4), P.462-470.

свидетельствует о малых величинах областей когерентного рассеяния. Однако, линия (020) β - YF_3 соответствующая $26^\circ 2\Theta$, не имеет значительного уширения, что может свидетельствовать о вытянутой морфологии наночастиц β - YF_3 .

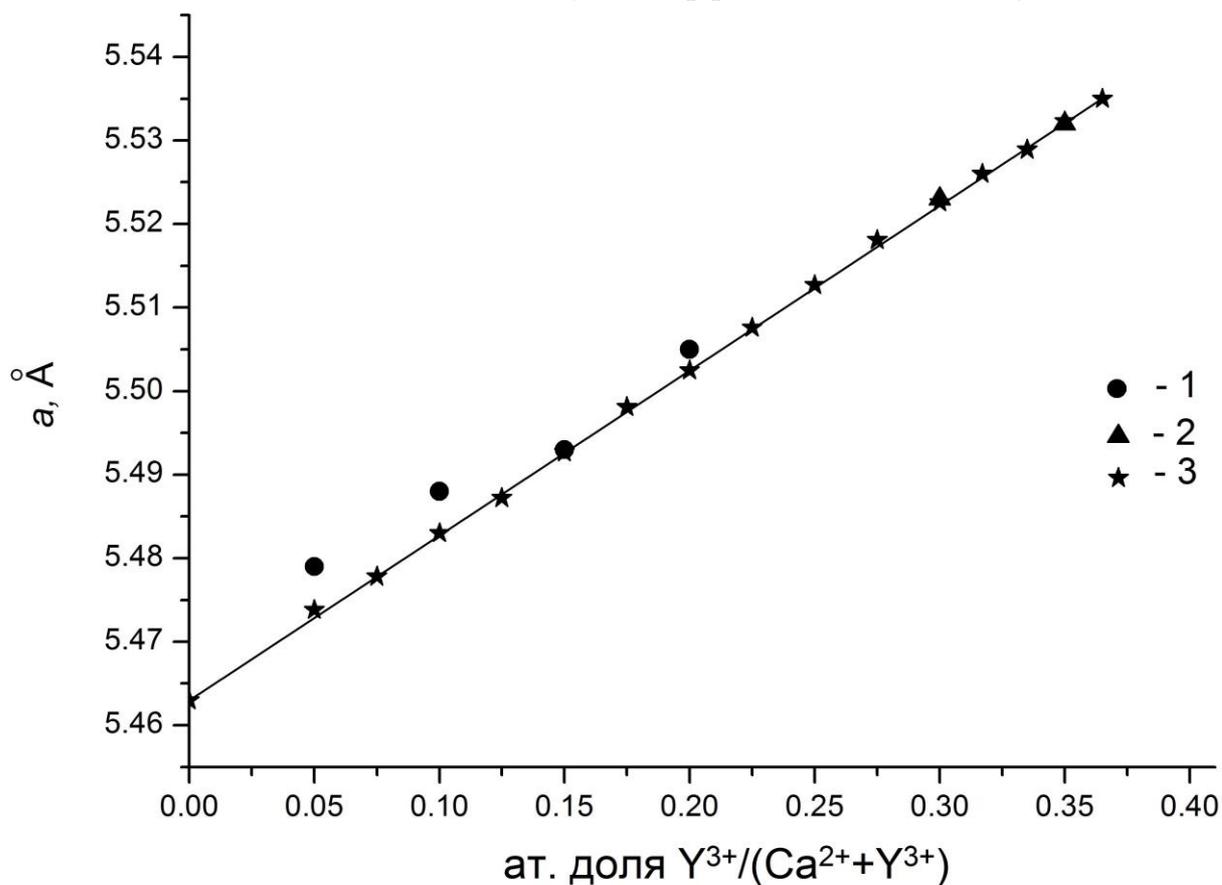


Рисунок 0.1. Параметры элементарной ячейки для твердых растворов типа флюорита $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: 1- соосаждение из водных растворов (данная работа); 2 - твердофазный синтез [93]; 3 - твердофазный синтез [94], прямая — зависимость [92].

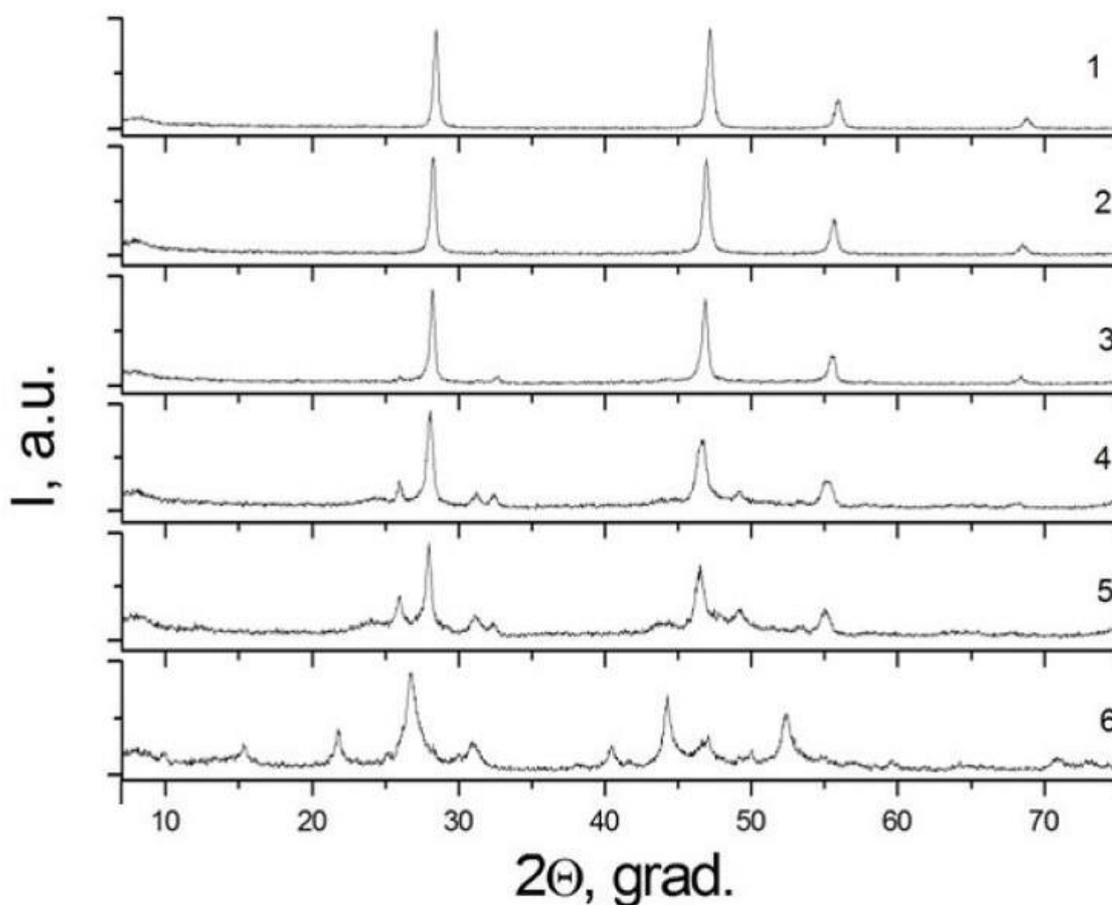
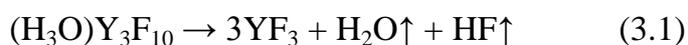


Рисунок 0.2. Рентгенограммы образцов, осажденных из растворов в системе «CaF₂-YF₃» с относительным содержанием иттрия в исходном растворе: 10 мол.% (1); 20 мол.% (2); 30 мол.% (3); 50 мол.% (4); 70 мол.% (5); 90 мол.% (6).

Из раствора с относительным содержанием иттрия 90 мол.% получена новая фаза (рисунок 0.2), индексированная в *P-cubic* с параметром $a = 5,800$ (2) Å (таблица 3.1) или в *F-cubic* с $a = 11,60$ Å (расчетный размер области когерентного рассеяния $D = 25$ нм). СЭМ-изображение этого образца содержало соединенные вместе нанокристаллы пластинчатого типа (рисунок 0.3 в и г). Рентгенограмма этой фазы аналогична рентгенограмме соединения KY₃F₁₀ (пр. гр. $Fm \bar{3} m$), поэтому можно предположить, что это соединение (H₃O)Y₃F₁₀ с ионами гидроксония, занимающими позиции калия в кристаллической решетке. Структура типа KY₃F₁₀ родственна на структуре флюорита. Решетка состоит из трехмерного каркаса, образованного кластерами (Y₆F₃₆) (рисунок 1.4), соединенными их вершинами. Моновалентные катионы занимают полости вышеупомянутого каркаса [92, 95, 96]. KR₃F₁₀ (R = Dy – Lu, Y) и RbR₃F₁₀ (R = Sm – Tb) [97] кристаллизуются в этом типе структуры. Однако структуру для KY₃F₁₀ также можно описать как трехмерный каркас кластеров (Y₆F₃₂) (построенный из координационных иттриевых многогранников иттрия

антипризмы Томпсона иным способом) [98], которые также присутствуют в структуре фазы $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($Fm\bar{3}m$ SSG, $Z = 16$) [99]. Однако последние кластеры упакованы по-другому, и описанная фаза $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не является фазой типа флюорита, в отличие от фазы, полученной в экспериментах для образца твердого раствора состава 90% YF_3 – 10% CaF_2 .

Нагрев данного образца привел к потере массы, равной 11,3 мас. %. Необходимо отметить, что гидратированными являются все образцы, синтезируемые данным методом. Гидратация образцов, синтезированных в рамках данной системы из растворов с меньшим относительным содержанием иттрия в растворе составила $5,5 \pm 0,3$ мас.%. Термическое разложение $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}$ может быть описано следующим уравнением:



Таким образом, потеря массы при термическом разложении составляет 8 мас.%, а так же имеет место дополнительное испарением воды из твердого образца. Можно предположить, что с учетом потерянной воды формула соединения выглядит следующим образом: $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot 10,8\text{H}_2\text{O}$.

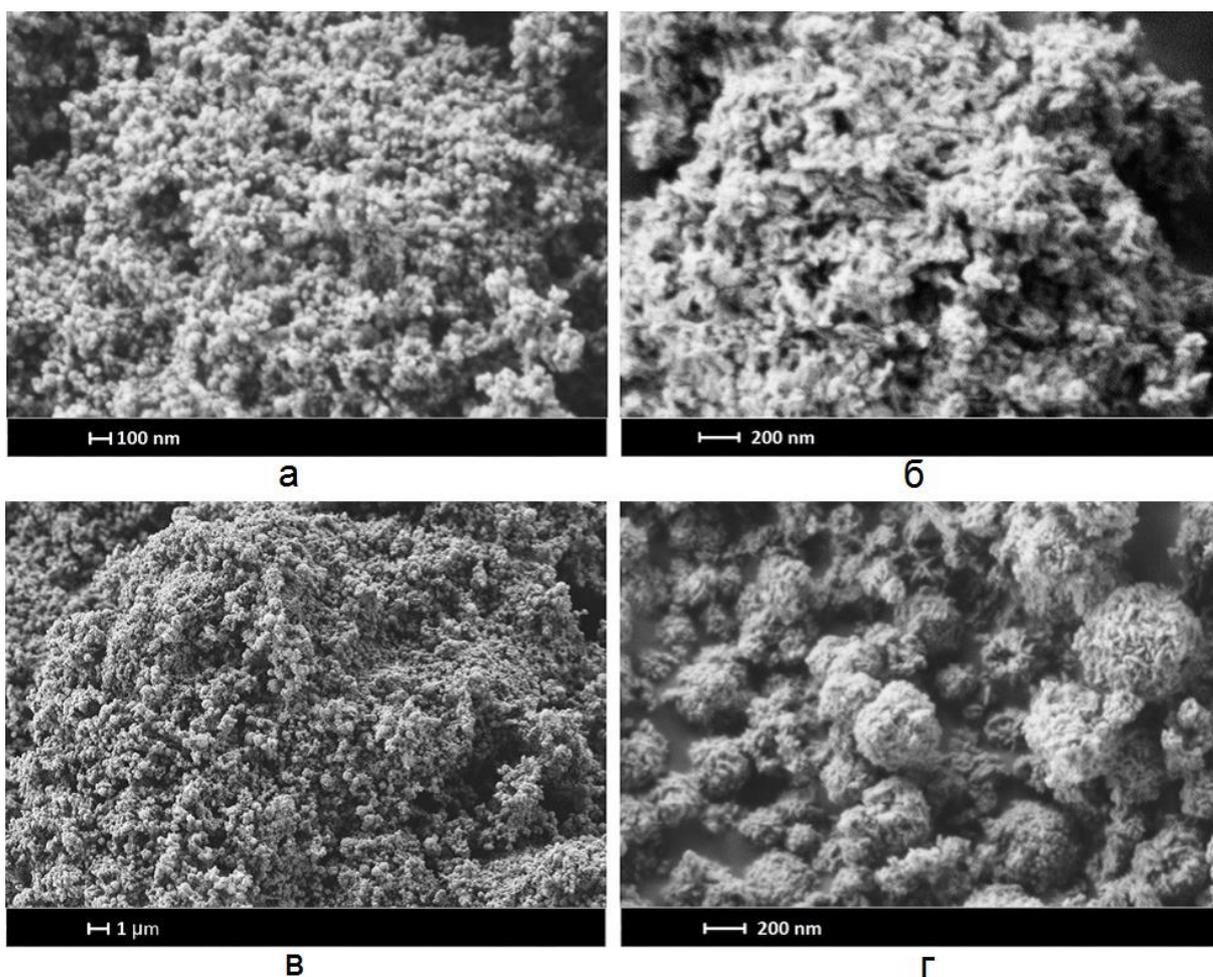


Рисунок 0.3. СЭМ изображение образцов с номинальным относительным содержанием иттрия: 10 mol. % (а), 50 % mol. (б), 90 % mol.% (в, г).

Таблица 3.1. Индексирование рентгенограммы образца номинального состава $\text{Ca}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{F}_{2.90}$ ($Q = 10^4/d^2$, примитивная кубическая ячейка, $a = 5:800(2) \text{ \AA}$, $F(14) = 11:9$, $M(14) = 25:8$)

№	2Θ , град.	d , °А	Q	I/I_0 , %	hkl	Q(calc)	ΔQ
1	15,32	5,78	299,44	15,00	100	297,25	2,19
2	21,73	4,09	598,79	39,00	110	594,50	4,29
3	26,74	3,33	901,15	100,00	111	891,75	9,40
4	30,90	2,89	1196,06	15,00	200	1189,00	7,06
5	38,02	2,36	1788,18	5,00	211	1783,50	4,68
6	44,24	2,05	2389,55	75,00	220	2378,00	11,55
7	47,00	1,93	2679,64	30,00	221	2675,25	4,38
8	52,35	1,75	3279,16	50,00	311	3269,75	9,40
9	54,74	1,68	3562,14	10,00	222	3567,00	-4.86
10	59,53	1,55	4153,75	7,00	321	4161,50	-7.75
11	64,17	1,45	4754,93	3,00	400	4756,01	-1.07
12	70,82	1,33	5658,34	8,00	331	5647,76	10,58
13	72,81	1,30	5936,32	5,00	420	5945,01	-8.68

Аналогичные результаты получены при изучении системы **CaF₂-HoF₃**¹⁴ ($C_n = 0,15 \text{ M}$, $C_f = 1,5 \text{ M}$, семикратный избыток HF). На рисунке 0.4 и в таблице 3.2 представлены данные РФА для образцов, синтезированных в этой системе. При относительном содержании гольмия в исходных растворах, соответствующим 10 и 20 мол. %, согласно данным РФА, образуются однофазные образцы твердого раствора флюоритовой структуры, пр. гр. $Fm \bar{3} m$. Об этом также свидетельствуют увеличение параметра кристаллической решетки и присутствие на рентгенограмме слабых линий около $32,5^\circ 2\Theta$, соответствующих hkl (200). Для образца твердого раствора с содержанием 10 мол. % HoF₃ потеря массы составляет 5.17 мас. % и заканчивается при температуре 600 °С (ДТГ), что соответствует составу $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_{2.1} \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$. Проведенные исследования фазового состава данного образца после нагревания не выявили изменений, однако размер областей когерентного рассеяния по данным РФА резко возрастает, что свидетельствует об укрупнении частиц порошка. Рассчитанный параметр решетки флюоритовой фазы для $x = 0,1$ после обезвоживания соответствует литературным данным [100] (таблица 3.2) и хорошо соответствует концентрационной зависимости параметра решетки твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, определенной для образцов, полученных высокотемпературным спеканием [101] (рисунок 0.5). На рисунке представлены

¹⁴ П.П. Федоров, М.Н. Маякова, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов. Фазообразование в системе CaF₂ - HoF₃ //ЖНХ, 2017. Т. 62. № 9. 1179-1183

параметры решётки, рассчитанные для образцов, полученных при осаждении из цитратных растворов [102], которые также хорошо ложатся на эту зависимость.

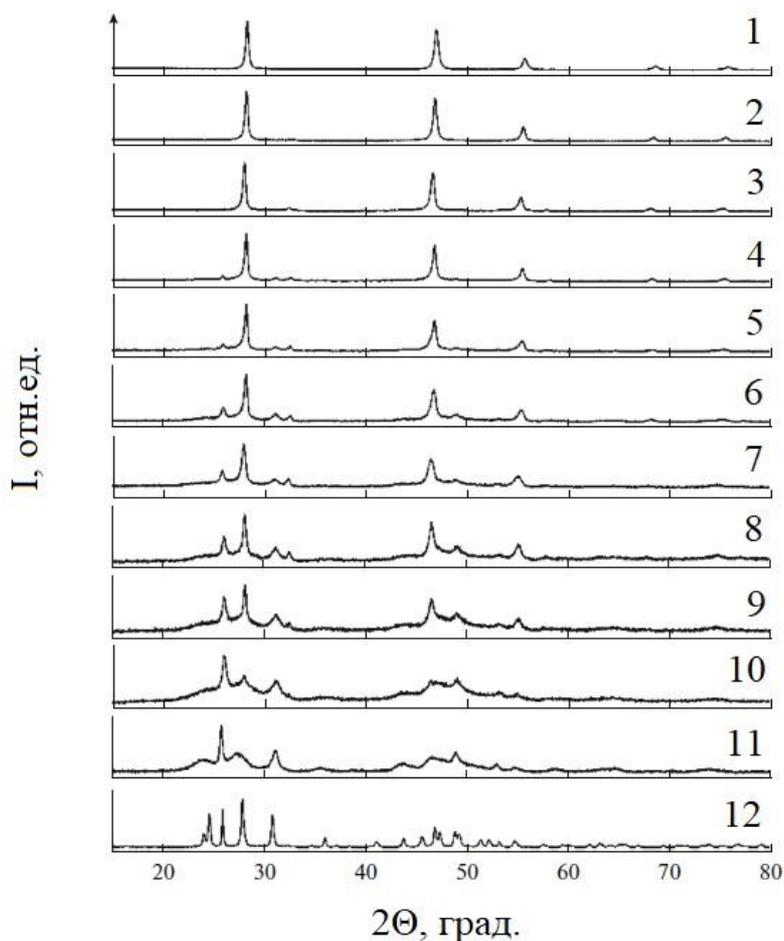


Рисунок 0.4. Рентгенограммы образцов (система $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$) с относительным содержанием гольмия в исходном растворе: 0 (1), 10 мол.% (2), 20 мол.% (3), 30 мол.% (4), 40 мол.% (5), 50 мол.% (6), 60 мол.% (7), 70 мол.% (8), 80 мол.% (9), 90 мол.% (10), 100 мол.% (11), 100 мол.% после ДТА(12).

Таблица 3.2. Данные рентгенофазового анализа для системы $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$

	Номинальный состав	Пр. гр. $Fm \bar{3} m$		Пр. гр. $Pnma$	
		Параметр решетки, a , Å	D , нм	Параметр решетки, $a; b; c$, Å	D , нм
1	CaF_2	5.4701(1)	—	—	—
2	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	5.4844(3)	25±1	—	—
3	$\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (после ДТА)	5.4816(1)	>150	—	—
4	$\text{Ca}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	5.4881(1)	—	—	—
5	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	5.4905(3)	26±1	—	—
6	$\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	5.540(4)	—	6,32; 6,86; 4,26	—

7	$\text{Ca}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	5.502(1)	51±5	6,35; 6,89; 4,51	11±2
8	$\text{Ca}_{0.4}\text{Ho}_{0.6}\text{F}_{2.6}$	5.521(2)	–	6,38; 6,88; 4,23	–
9	$\text{Ca}_{0.3}\text{Ho}_{0.7}\text{F}_{2.7}$	5.519(1)	>100	6,36; 6,89; 4,55	16±4
10	$\text{Ca}_{0.2}\text{Ho}_{0.8}\text{F}_{2.8}$	5.508(1)	–	6,32; 6,84; 4,58	–
11	$\text{Ca}_{0.1}\text{Ho}_{0.9}\text{F}_{2.9}$	5.52(1)	–	6,40; 6,96; 4,53	8±2
12	HoF_3	–	–	6,32; 6,90; 4,55	6±2
13	HoF_3	–	–	6,3956(3); 6,8761(3); 4,3885(2)	38±2

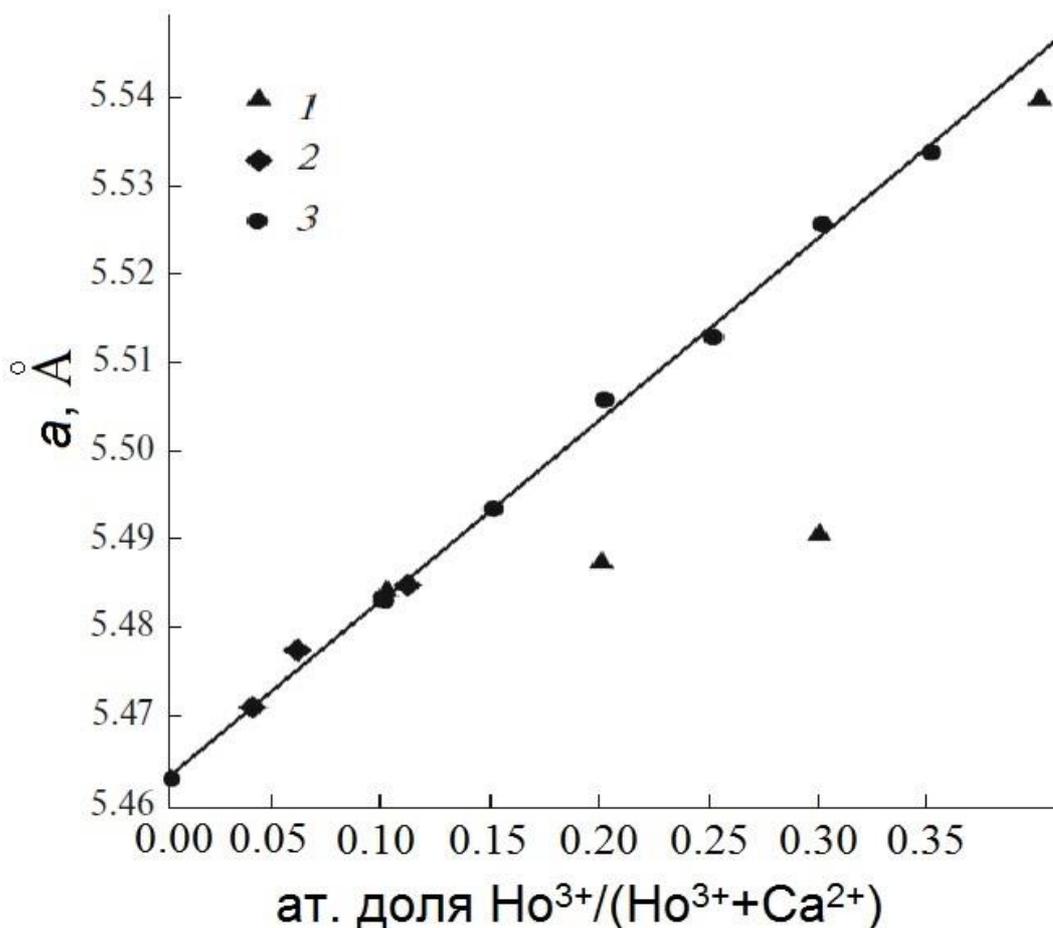


Рисунок 0.5. Параметры решетки твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$: соосаждение из водных растворов (1); синтез спеканием [20] [101] (2); соосаждение из цитратных растворов [102].

Таким образом, для небольших концентраций гольмия соотношение катионов в водном растворе сохраняется в однофазном осадке твердого раствора на основе флюорита. Однако при повышении концентрации гольмия в исходном водном растворе параметры решетки и, соответственно, составы твердого

раствора отклоняются от номинальных, а также проявляются очень широкие размытые пики, соответствующие наноразмерным частицам ромбического HoF_3 , пр. гр. *Pnma* [100, 103]. Размытие пиков на рентгенограммах, соответствующих наночастицам $\text{HoF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, приводит к менее точному определению параметров решетки ромбической фазы. Сравнительно узкая линия на рентгенограммах при $\sim 26^\circ 2\Theta$, соответствующая отражению (020) ромбической решетки HoF_3 , свидетельствует о вытянутой форме наночастиц, удлинённых вдоль оси *b*. Расчёты по программе TOPAS дают только усреднённую величину *D* (таблица).

Потеря массы при дегидратации образца чистого HoF_3 составила 7.84 мас. % и заканчивается при 550 °С, причем обезвоживание HoF_3 происходит в две стадии:



Таким образом, полученные результаты в системах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ схожи. Фазовые диаграммы систем фторида кальция с трифторидами иттрия и гольмия подобны [15, 21, 101], за исключением твердых растворов на основе высокотемпературной модификации $\alpha\text{-YF}_3$ [104] (фторид гольмия не имеет полиморфных превращений [95, 105, 106]). При высоких температурах на них присутствуют области флюоритовых твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.4$), которые в краевой части претерпевают низкотемпературное (ниже 800–700 °С) упорядочение с образованием серии флюоритоподобных фаз [95, 107], а также высокотемпературные фазы со структурой тисонита LaF_3 , распадающиеся по эвтектоидной схеме [101, 108, 109].

В системе $\text{SrF}_2 - \text{YF}_3$ ¹⁵ ($C_{\text{H}}=0,17\text{-}0,20$ М, $C_{\text{F}}= 1,5$ М, десятикратный избыток HF) полученная область осаждения однофазных образцов твердых растворов со структурой флюорита гораздо шире, чем в системах с фторидом кальция. По данным РФА однофазные образцы твердого раствора со структурой флюорита на основе фторида стронция (фаза F) осаждаются до 60 мол.% относительного содержания иттрия в исходном растворе (рисунок 0.6). Параметр решетки фазы F варьируется от 5,799(8) Å для чистого фторида стронция, что соответствует литературным данным 5,800 Å [110], до 5,676(1) Å для $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с $x = 0,60$. Изменение параметра решётки твёрдого раствора на основе фторида стронция описывается уравнением:

¹⁵ M.N. Mayakova, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, O.V. Karban', P.P. Fedorov. Synthesis of $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions // *Mendeleev Communications*, 24(6), 360-362 (2014)

$$a = 5.800 - 0.230x \text{ [Å]} \quad (3.3),$$

где x - молярное содержание иттрия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Это согласуется с данными [111] для $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0,41$) полученными твердофазным отжигом и позволяет использовать количественные корреляции для твердых растворов редкоземельных фторидов на основе SrF_2 [92] для оценки состава наночастиц, осажденных из водных растворов. Данные химического анализа и дифракции рентгеновских лучей представлены в таблице 3.3. Они подтверждают хорошее согласие между экспериментальной и исходной концентрациями иттрия в образцах. Соответствие отношения Sr:Y в исходных растворах составу нанопорошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ указывает на конгруэнтный характер кристаллизации твердого раствора из водных растворов.

Таблица 3.3. Данные РФА и анализа состава для образцов в системе $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$

№	Номинальный состав	Относительное фактическое содержание иттрия (химический анализ), мол. %	Параметр решетки, a , Å	D, нм
1	SrF_2	—	5.799 ± 0.008	37 ± 3
2	$\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	19 ± 0.6	5.750 ± 0.001	11 ± 1
3	$\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	29 ± 1.0	5.740 ± 0.007	15 ± 1
4	$\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	38 ± 1.3	5.710 ± 0.001	13 ± 1
5	$\text{Sr}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.6}$	57 ± 1.9	5.676 ± 0.001	30 ± 6

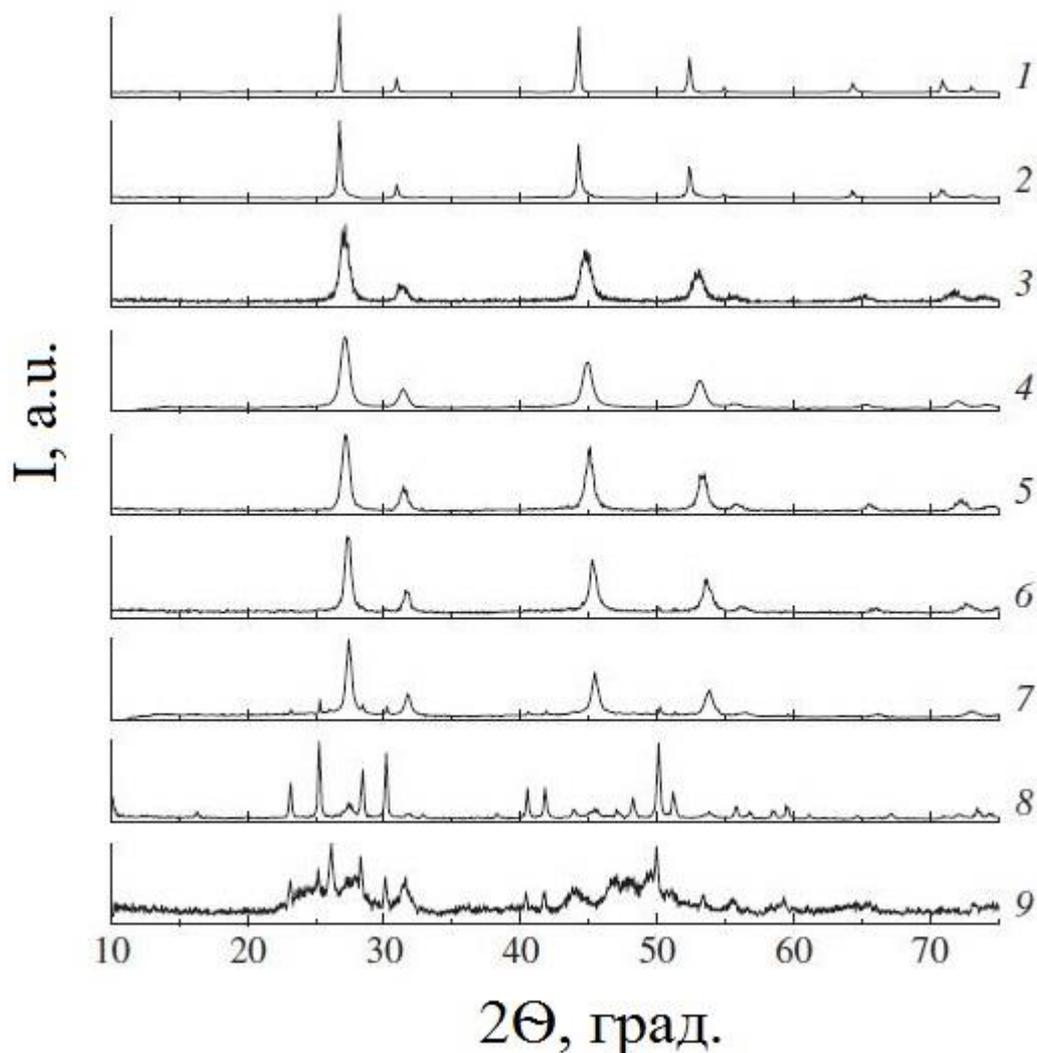


Рисунок 0.6. Рентгенограммы образцов (система $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$) с относительным содержанием иттрия в исходном растворе: 0 (1), 10 мол.% (2), 20 мол.% (3), 30 мол.% (4), 40 мол.% (5), 60 мол.% (6), 70 мол.% (7), 90 мол.% (8), 100 мол.% (9).

Данные образцы также гидратированы и содержат 2,5–4 мас.% адсорбированной воды, параметры элементарной ячейки образцов не изменились после обезвоживания при 300 °С.

На СЭМ-изображении образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с $x = 0,20$ и $0,40$ различимы наночастицы размером ~ 20 нм (рисунок 0.7 (a), (b)). Это согласуется с расчетными значениями D (таблица 3.3). Данные АСМ для образца с $x = 0,40$ (рисунок 0.8) показывают образование более крупных агломератов размером около 100 нм, что подтверждает иерархические механизмы строения кристаллитов.

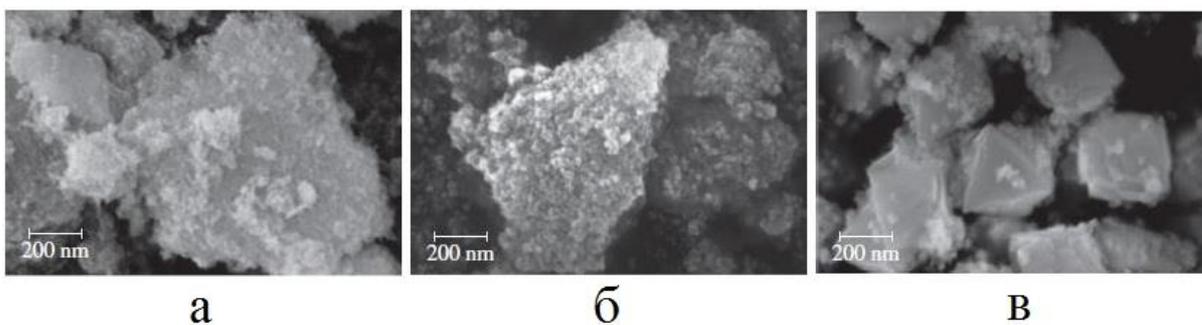


Рисунок 0.7. Изображения сканирующей электронной микроскопии образцов с номинальным соотношением: $\text{Sr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{F}_{2,2}$ (а), $\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{F}_{2,4}$ (б), $\text{Sr}_{0,1}\text{Y}_{0,9}\text{F}_{2,9}$ (в)

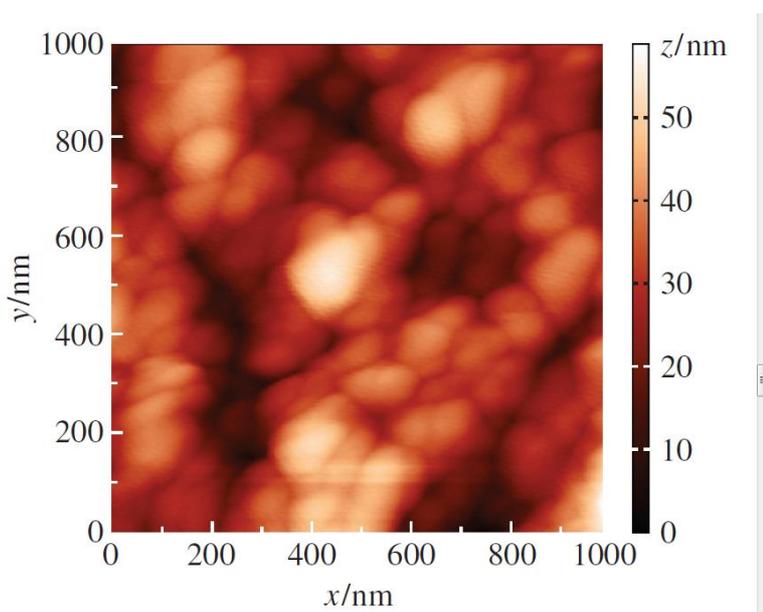


Рисунок 0.8. Изображение атомно-силовой микроскопии образца с номинальным соотношением $\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{F}_{2,4}$.

При увеличении относительного содержания иттрия в исходном растворе до 70–90 мол.% происходит осаждение двухфазных образцов, аналогично системе $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$: фаза F со средним значением $a = 5,658 (2) \text{ \AA}$ и кубическая фаза $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, с параметром кристаллической решетки $a = 15,480 (1) \text{ \AA}$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$; структура типа $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [89]). На СЭМ изображениях данного образца хорошо различимы маленькие наночастицы размером 20 нм и более крупные ограниченные кристаллиты октаэдрического габитуса $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ размером $\sim 200 \text{ нм}$.

Сравнение приведенных выше результатов с фазовой диаграммой $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ [112] показывает, что область флюоритоподобного кубического твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (фаза F) шире для осажденных образцов ($x = 0\text{--}0,60$), чем для образцов, полученных высокотемпературным синтезом ($x = 0\text{--}0,41$). Также

не наблюдается образование ряда упорядоченных флюоритовых фаз при 33–44 мол.% Y, которые являются термодинамически стабильными при низких температурах, а также образования высокотемпературной фазы состава тисонитного типа переменного состава T [109, 112]. Можно предположить, что граница области гомогенности фазы F близка к спиnodальной границе системы $\text{SrF}_2\text{--YF}_3$ [14]. Расширение области гомогенности продуктов фазы фторированного типа, полученных при температуре окружающей среды, является важным для синтеза нового поколения твердых электролитов, поскольку твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R = PЗЭ) обладают высокой фторид-ионной проводимостью, которая растет с концентрацией редкоземельного элемента (R) [113].

Более сложные результаты получены в системе **$\text{BaF}_2\text{--YF}_3$** ¹⁶ ($C_{\text{H}} = 0,089\text{--}0,103$ M, $C_{\text{F}} = 1,9$ M, десятикратный избыток HF). При осаждении чистого фторида бария получен однофазный образец с кубической флюоритовой структурой и параметром решётки $a = 6.1903$ Å. Это соответствует литературным данным $a = 6.200$ Å [87]. Образцы с относительным содержанием иттрия в растворе до 30 мол.% состоят из двух фаз флюоритовой структуры. Фаза со средним параметром решётки $a = 6.2013 \pm 0,0018$ Å соответствует практически чистому фториду бария. Узкие линии на рентгенограммах (рисунок 0.9) свидетельствуют о том, что осаждаются частицы сравнительно больших (микронных) размеров. Вторая фаза с уширенными линиями на рентгенограммах (фаза F) имеет параметр решётки $a = 5.9329 \pm 0,0077$ Å. Стоит отметить, что фторид бария осаждается в области с содержанием фторида иттрия менее 35 мол.% в случае использования для осаждения раствора с объёмной долей фтороводородной кислоты 7,8 %. В случае её недостатка получены образцы, содержащие только фазу F. Зависимость параметров ячейки образующихся фаз от содержания катионов в исходных растворах приведена на рисунке 0.10.

¹⁶ P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, K.S. Samarina, A.I. Popov, V.V. Osiko. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions // Materials Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794–1799

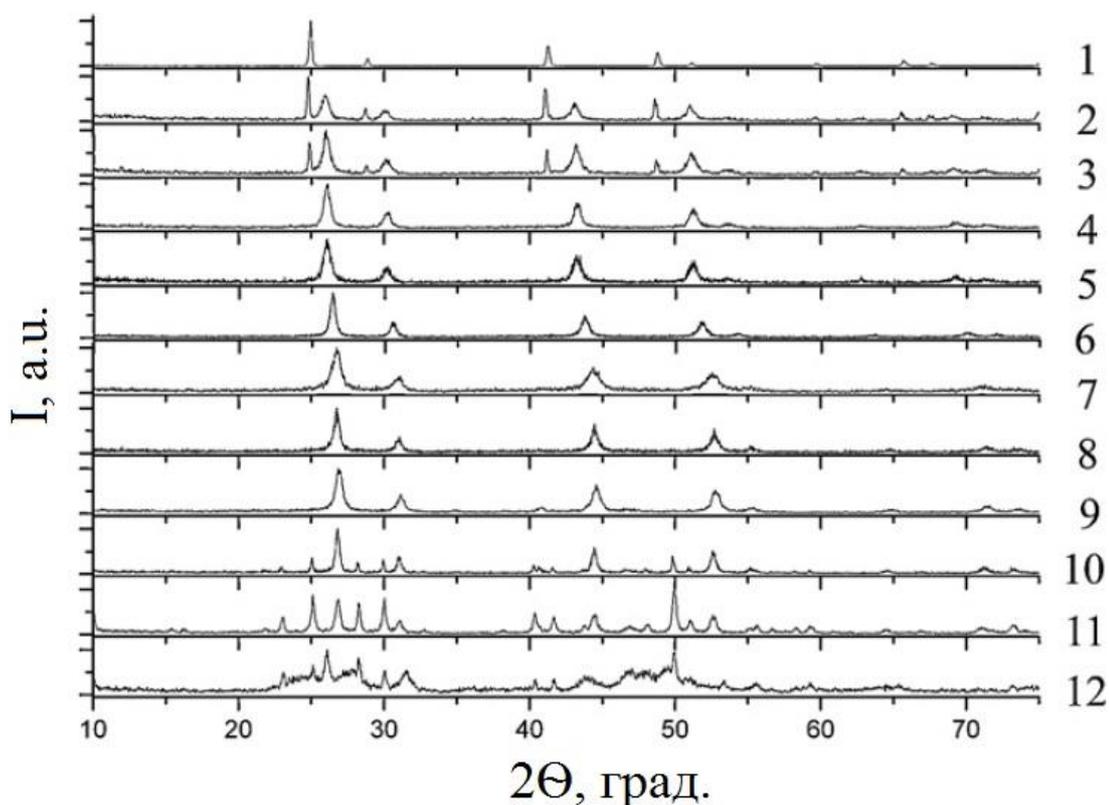


Рисунок 0.9. Рентгенограммы образцов (система $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$) с относительным содержанием иттрия в исходном растворе: 0 мол.% (1), 25 мол.% (2), 30 мол.% (3), 35 мол.% (4), 50 мол.% (5), 60 мол.% (6), 75 мол.% (7), 80 мол.% (8), 85 мол.% (9), 90 мол.% (10), 95 мол.% (11), 100 мол.% (12).

В области с относительным содержанием фторида иттрия в растворе от 35 до 75 мол.% получены однофазные порошки с кубической флюоритоподобной структурой. Однако параметры решётки в этом интервале меняются не монотонно от 5.922(1) до 5.754(2) Å. Параметры решётки для образцов с относительным содержанием иттрия в растворе 35 и 43 мол.% ложатся на концентрационную зависимость параметра решётки твёрдого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.26$), полученную на образцах, приготовленных методом высокотемпературного твердофазного синтеза [15, 23]. Для образцов, синтезированных из раствора с содержанием иттрия 50-75 мол.% имеет место другая линейная зависимость параметра решётки от состава. Эта область концентраций обозначена как фаза F1.

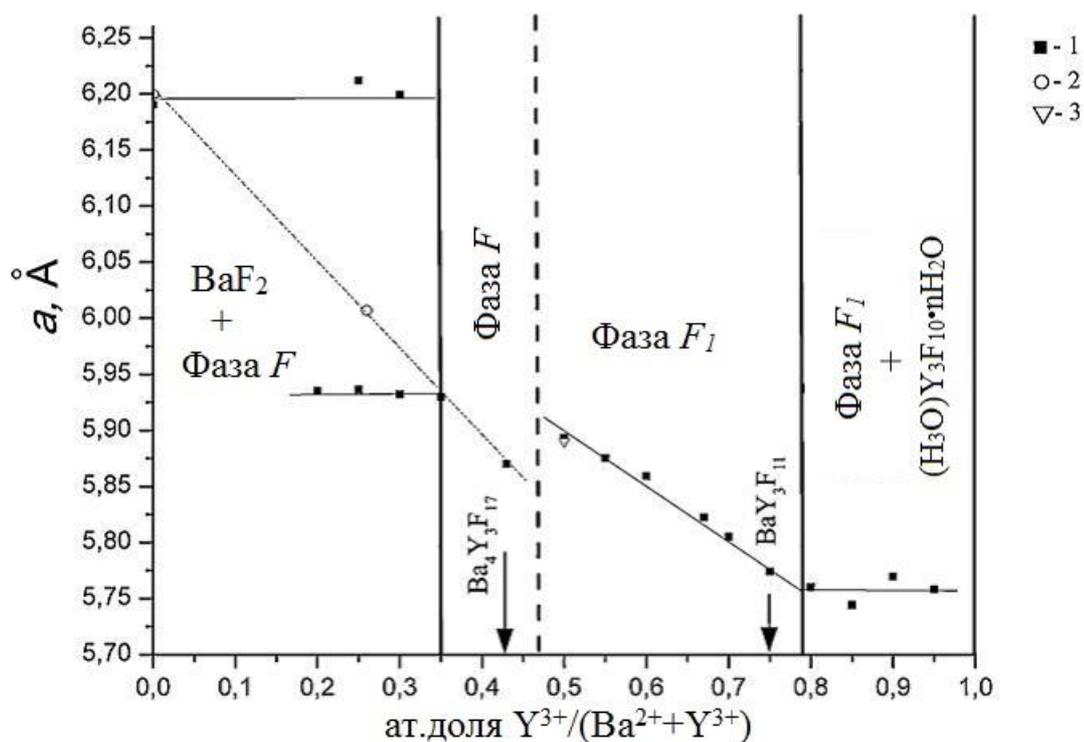


Рисунок 0.10. Параметры элементарной ячейки различных фаз в системе $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$: сосаждение из водных растворов (1); литературные данные (2) [114, 115] и (3) [116]

При увеличении доли фторида иттрия в растворе до 80 - 95 мол.% получены двухфазные образцы: фаза F1, со средним параметром решётки $a = 5.757 \pm 0.013 \text{ \AA}$, а также вторая фаза. Рентгенограмма второй фазы проиндцирована в кубической сингонии (таблица 3.4) по аналогии с образцами, полученными в системах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$, где наблюдается аналогичная дифракционная картина для соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Среднее значение параметра решётки в этой области составило $a = 15,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Таблица 3.4. Индцирование фазы $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Y}_3\text{F}_{10}^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$, образец номинального состава $\text{Ba}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{F}_{2.95}$

№	2Θ , град.	I/I_0 , %	d_e , \AA	h k l	ΔQ
1	10.04	19	8.8031	1 1 1	4.16
2	16.28	8	5.4436	2 2 0	4.44
3	23.01	28	3.8621	4 0 0	4.37
4	25.09	67	3.5464	3 3 1	4.16
5	28.24	52	3.1576	4 2 2	3.88
6	29.99	61	2.9772	3 3 3	4.22
7	32.75	7	2.7323	4 4 0	7.39
8	38.18	7	2.3553	5 3 3	12.61
9	40.32	43	2.2351	4 4 4	3.56
10	41.63	35	2.1682	5 5 1	4.11
11	43.76	17	2.0670	6 4 2	9.36

12	46.87	17	1.9368	8 0 0	1.59
13	48.07	21	1.8913	7 3 3	6.51
14	49.91	100	1.8258	6 6 0	2.55
15	51.01	32	1.7889	5 5 5	2.70
16	52.71	40	1.7352	8 4 0	-9.04
17	55.61	21	1.6514	6 6 4	3.56
18	56.64	13	1.6238	9 3 1	4.38
19	58.27	15	1.5822	8 4 4	-1.70
20	59.24	19	1.5585	7 5 5	-4.17
21	60.82	7	1.5218	8 6 2	-11.35
22	64.47	10	1.4442	9 5 3	7.24
23	66.84	7	1.3986	7 7 5	-8.05
24	73.17	22	1.2924	8 8 4	-7.55

Образцы с номинальным составом 43, 60 и 95 мол.% фторида иттрия в водном растворе исследованы посредством сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 0.11а представлены изображения сканирующей электронной микроскопии образца с номинальным содержанием 60 мол.% фторида иттрия, различимы частицы размером 30 нм. Расчёт размера областей когерентного рассеяния дал величину 29 нм. На фотографии образца с содержанием фторида иттрия в растворе 95 мол.% (рисунок 0.11б) хорошо различимы агломераты частиц размером от 80 до 300 нм. Некоторые из этих агломератов имеют чёткую огранку, а у многих других есть только признаки «зарождающейся» огранки.

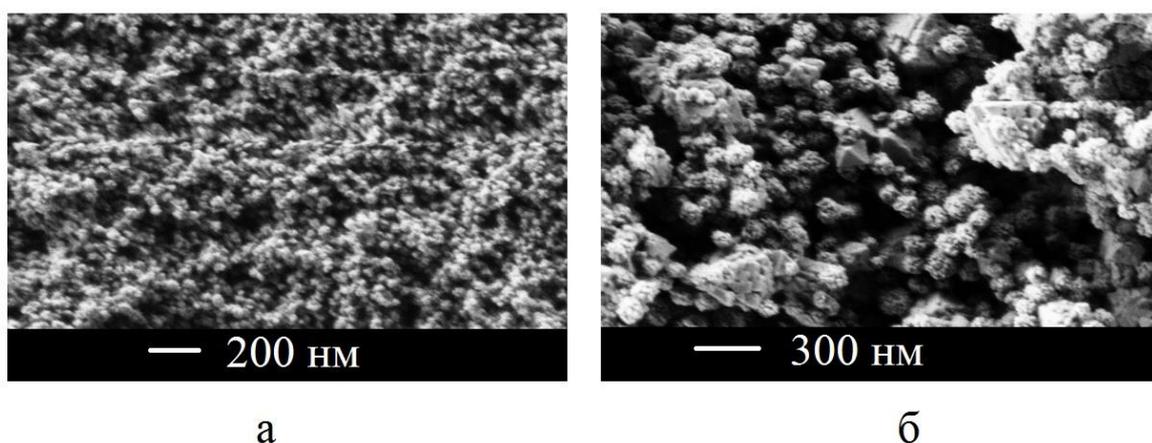


Рисунок 0.11. Изображения сканирующей электронной микроскопии образцов номинального состава $\text{Ba}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.6}$ и $\text{Ba}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{F}_{2.95}$

Для изучения термической стабильности порошка были проведены термогравиметрические исследования образцов с относительным содержанием фторида иттрия в растворе 70 и 95 мол.%. Дегидратация образца с содержанием фторида иттрия в растворе 70 мол.% происходит до температуры 200 °С, общая

потеря веса составила $\Delta m = 4,7$ вес.%. Параметр решётки образца практически не изменился вследствие нагрева и составил $a_2 = 5.8057 \text{ \AA}$ (до нагрева – $a_1 = 5.8051 \text{ \AA}$). В образце с содержанием фторида иттрия в исходном растворе 95 мол.% изменение веса происходит в 2 этапа, общая потеря массы составила 8,9 вес.% и продолжалась до температуры 400°C . Параметр решётки изменился с $a_1 = 5,7706$ до $a_2 = 5.7471 \text{ \AA}$.

Данные микронзондового анализа показали, что при относительном содержании иттрия в растворе 95 мол.%, получен образец с долей фторида иттрия 94%. А при синтезе из раствора с содержанием иттрия 60 мол.% , полученный порошок содержит 55% фторида иттрия.

Во многом схожая картина наблюдается при осаждении в системе **BaF₂-BiF₃**¹⁷ ($C_{\text{H}}=0,07-0,14 \text{ M}$, $C_{\text{F}}= 1,7 \text{ M}$, десятикратный избыток HF). На рисунке 0.12 представлены рентгенограммы образцов, синтезированных в системе фторид бария-фторид висмута.

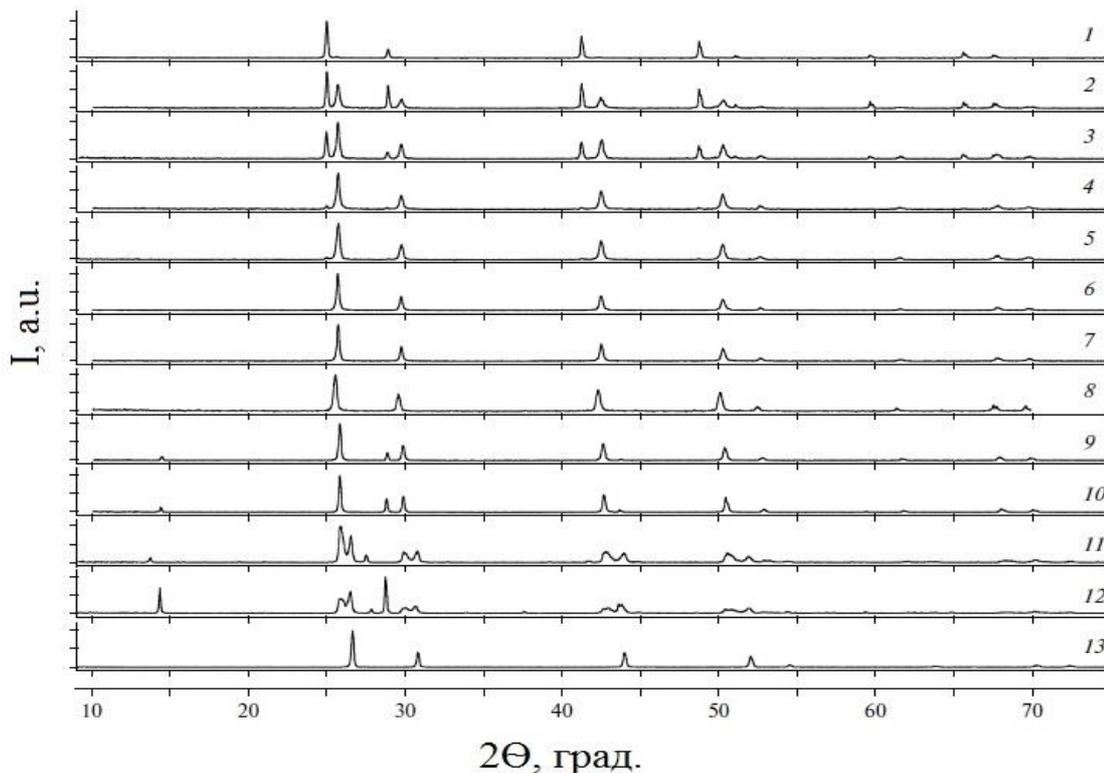


Рисунок 0.12. Рентгенограммы образцов (система BaF₂ – BiF₃) с относительным содержанием висмута в исходном растворе: 1 мол.% (1), 10 мол.% (2), 15 мол.% (3), 25

¹⁷ 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.

мол.% (4), 30 мол.% (5), 35 мол.% (6), 40 мол.% (7), 43 мол.% (8), 50 мол.% (9),
67 мол.% (10), 80 мол.% (11), 90 мол.% (12), 100 мол.% (13).

При относительном содержании висмута в растворе до 35 мол.% образуются двухфазные образцы, содержащие практически чистый фторид бария (фаза F) и фазу с кубической флюоритоподобной структурой (фаза R) и параметром решётки $a = 6,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Фаза R осаждается в чистом виде при относительном содержании висмута в исходном растворе от 35 до 43 мол.%, и по удельному объему соответствует соединению $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$, но не имеет признаков искажения кубической сингонии на рентгенограммах. Приведённый к формуле $(\text{M,R}_x)\text{F}_{2+x}$ объём полученной нами фазы равен $54,46 \text{ \AA}^3$, а пересчёт данных работы [117] даёт близкую величину объёма $54,02 \text{ \AA}^3$. Рассчитанный из данных EDS состав соответствует формуле BaBiF_5 .

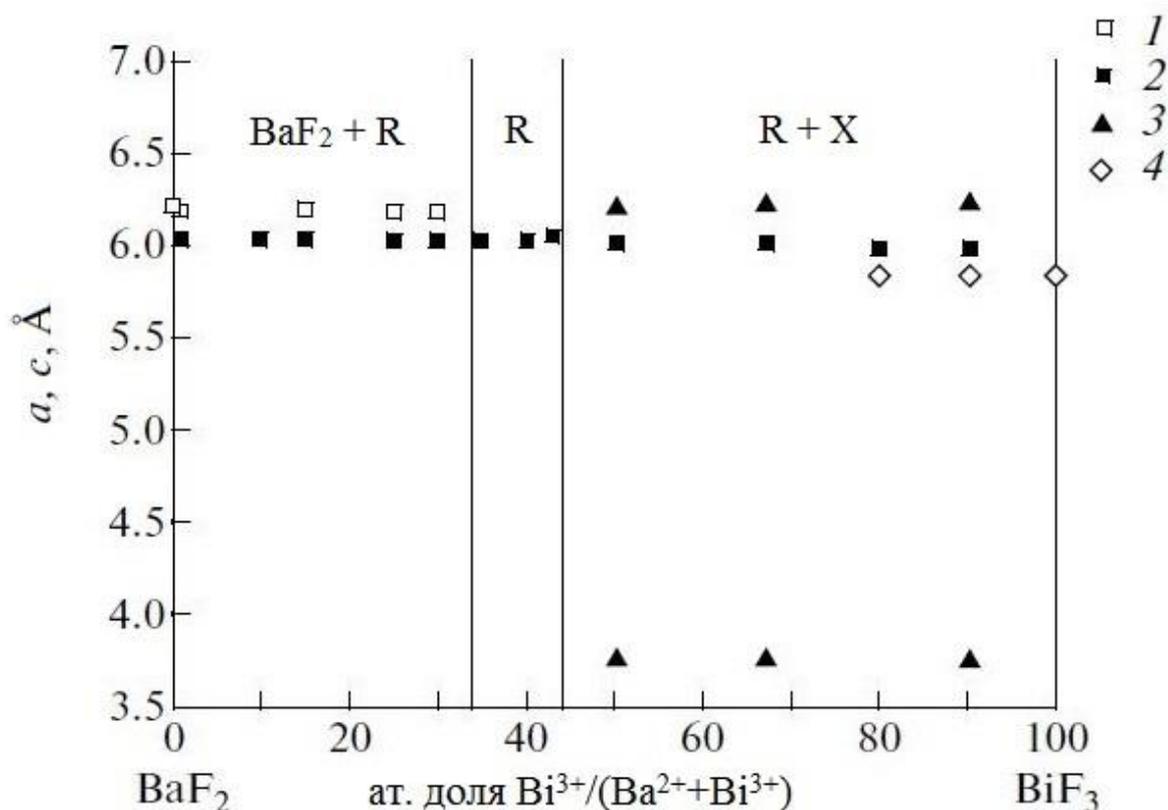


Рисунок 0.13. Параметры элементарной ячейки различных фаз в системе $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$: фторид бария (фаза F) (1), фаза R ($\text{Ba}_{4 \pm x}\text{Bi}_{3 \pm x}\text{F}_{17 \pm x}$) (2), BiOF (3), фаза на основе фторида висмута (4).

Образцы, полученные из растворов с относительным содержанием висмута от 50 до 67 мол.%, содержат основную фазу R и оксофторид BiOF (тетрагональная сингония, пр.гр. $P4/nmm$ [118]). При дальнейшем увеличении

доли висмута в исходном растворе до 80 мол.% наблюдается наличие трёх фаз: фазы R, второй флюоритоподобной фазы с параметром $a_2 = 5.834(2) \text{ \AA}$, а также неизвестной фазы. Рентгенограмма этой фазы проиндцирована в тетрагональной примитивной ячейке с параметрами решётки $a = 9.190(2)$, $c = 6.173(7) \text{ \AA}$ (таблица 3.5). Образец, осажденный из раствора с относительным содержанием висмута 90 мол.% также представляет собой трёхфазную систему, но вместо неизвестной фазы в нём, как и в образцах с относительным содержанием висмута в растворе 50 и 67 мол.%, обнаружен оксофторид висмута.

Таблица 3.5. Рентгенограмма фазы осажденной из раствора с содержанием висмута 80 мол.%. Тетрагональная примитивная ячейка, параметры решётки $a = 9.190(2)$, $c = 6.173(7) \text{ \AA}$.

№	2Θ , град.	I, %	d, \AA	h k l	$\Delta Q, 10^4/\text{\AA}^2$
1	13.670	10.4	6.4725	1 1 0	1.87
2	19.380	2.4	4.5765	2 0 0	3.80
3	25.860	100	3.4425	2 1 1	-10.64
4	27.480	18.4	3.2431	2 2 0	3.47
5	30.720	28.1	2.9081	3 1 0	-1.69
6	41.710	4.7	2.1637	3 3 0	4.57
7	42.750	24.1	2.1135	3 1 2	4.98
8	43.920	22.5	2.0599	0 0 3	-4.83
9	50.600	28.1	1.8025	5 1 0	-0.90
10	51.920	16.1	1.7597	4 3 1	6.66
11	52.940	7.1	1.7282	5 1 1	7.05
12	62.090	3.1	1.4937	5 2 2	-1.57
				3 3 3	-10.99
13	68.380	4.7	1.3708	6 0 2	9.24
				4 3 3	-0.18
				6 3 0	-6.91
14	70.260	6.9	1.3386	6 3 1	-10.20
15	72.680	4.3	1.2999	5 5 0	-2.63

Данная система похожа на системы фторида бария с фторидами РЗЭ: в отличие от систем с фторидами кальция и стронция флюоритовые твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ при химическом осаждении не образуются, а высаживается смесь практически чистого фторида бария и промежуточной гцк фазы [119]. Эта фаза в данной системе является конгруэнтно-растворимой (в отличие, например, от фаз в системах BiF_3 со фторидами щелочных металлов [120, 121]). Обращает на себя внимание то, что, хотя удельный объем выделенной фазы R соответствует удельному объему описанной в литературе тригональной фазы $Ba_4Bi_3F_{17}$, рентгенограмма синтезированных образцов соответствует кубической сингонии. Возможно, кубическая модификация стабилизирована

адсорбированной водой, но, как показано в работе [119], удаление воды из нанопорошков $Ba_4R_3F_{17} \cdot nH_2O$ не приводит к появлению тригонального искажения, свойственного соединениям, полученным твердофазным синтезом. Таким образом, низкотемпературный синтез наночастиц приводит в данном случае к формированию неравновесной модификации.

Далее будут представлены результаты по осаждению в системе **BaF₂-CeF₃**¹⁸ ($C_H = 0,089-0,103$ М, $C_\Phi = 1,9$ М, десятикратный избыток HF). На рисунке 0.14. приведены рентгенограммы образцов, синтезированных прямым осаждением с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты, можно выделить три области: область осаждения однофазных твердых растворов со структурой флюорита, область осаждения однофазных твердых растворов со структурой тисонита и двухфазная область, содержащая обе фазы. Однофазный твердый раствор на основе фторида церия со структурой тисонита осаждался из растворов с номинальным содержанием церия не менее 80 мол.%. Параметры кристаллической решетки твердых растворов со структурой тисонита $Ce_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ (рисунок 0.15.) хорошо согласуются с аналогичными данными для спеченных образцов [109]. Из растворов с номинальным содержанием бария до 60 мол.% осаждались однофазные образцы флюоритового типа.

¹⁸ M.N. Mayakova, V.Voronov, L.D. Iskhakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. Low-temperature phase formation in the BaF₂-CeF₃ system // J. Fluorine Chem. 2016, v.187, p. 33-39.

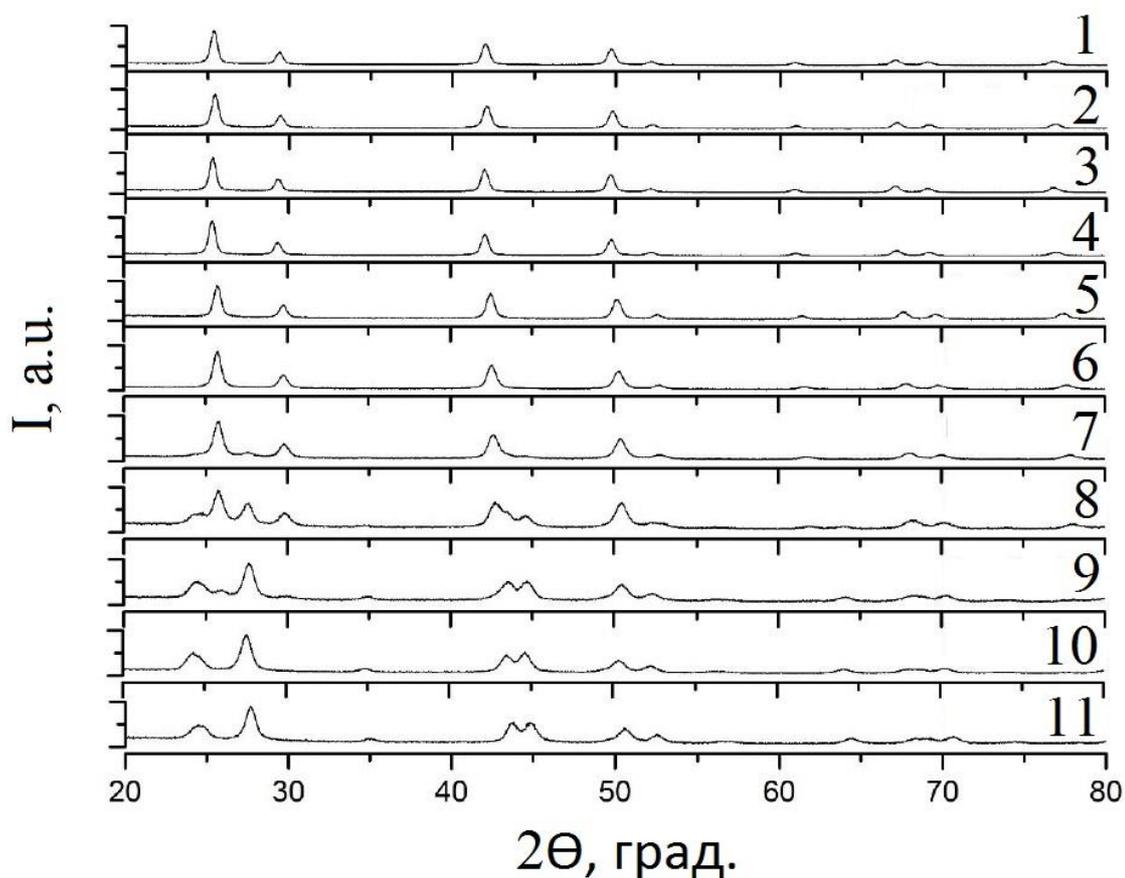


Рисунок 0.14. Рентгенограммы образцов (система $\text{BaF}_2 - \text{CeF}_3$) с относительным содержанием церия в исходном растворе: 4 мол.% (1), 7 мол.% (2), 10 мол.% (3), 20 мол.% (4), 30 мол.% (5), 40 мол.% (6), 50 мол.% (7), 60 мол.% (8), 70 мол.% (9), 80 мол.% (10), 90 мол.% (11), 100 мол.%.

Таблица 3.6. Данные рентгенофазового анализа для системы $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$.

Номинальный состав	Тип флюорита (F)		Тип тисонита (Т)	
	Параметр решетки (a, Å)	D, нм	Параметр решетки (a ; c, Å)	D, нм
BaF_2	6.200			
$\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.04}\text{F}_{2.04}$	6.0853(2)	34±1	-	-
$\text{Ba}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{F}_{2.07}$	6.0826(2)	31±1	-	-
$\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	6.0787(2)	32±1	-	-
$\text{Ba}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	6.0653(2)	30±1	-	-
$\text{Ba}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	6.0501(3)	29±1	-	-
$\text{Ba}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	6.0298(3)	31±1	-	-
$\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	6.0128(2)	22±2	7.242(2); 7.369(3)	11
$\text{Ba}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{F}_{2.6}$	5.9912(4)	23±2	7.2168(9); 7.371(2)	36±2
$\text{Ba}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{F}_{2.7}$	5.988(2)	17±2	7.226(1); 7.387(2)	21±1
$\text{Ba}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{F}_{2.8}$	-	-	7.212(1); 7.374(1)	21±11
$\text{Ba}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{F}_{2.9}$			7.176(1); 7.341(1)	21±1
CeF_3			7.125; 7.292	

Однако реальные химические составы осадков типа флюорита иногда сильно отличались от первоначально взятых соотношений $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Ce})$, но после

внесения поправок на реальные химические составы параметры кристаллической решетки таких нано-осадков флюоритового типа пришли в согласие с линейной корреляцией между параметром кубической решетки $a(x)$ и $Ba/(Ba+Ce)$ [23, 92, 109], а также с данными [125]. Увеличение концентрации церия в твердом растворе $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки в соответствии со следующим уравнением:

$$a = 6.200 - 0.36 x, \text{ \AA} \quad (3.4)$$

где 6.200 \AA - параметр кристаллической решетки чистого фторида бария.

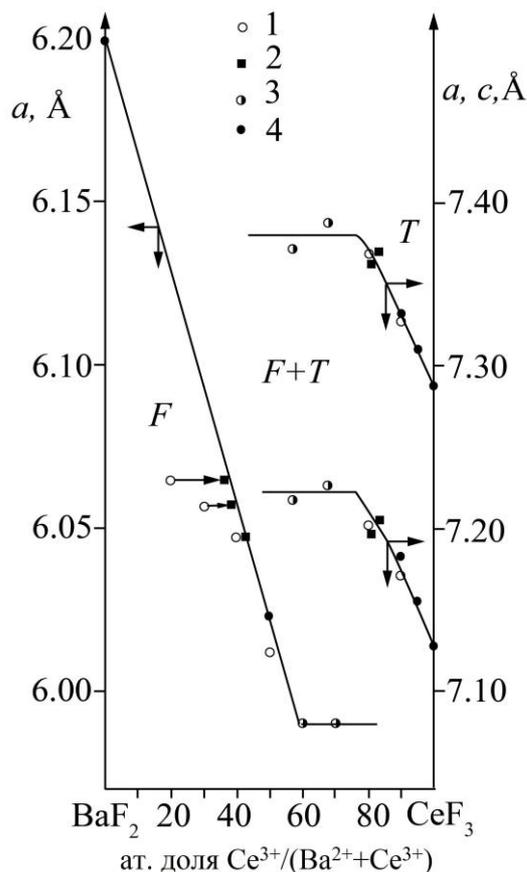


Рисунок 0.15. Параметры элементарной ячейки различных фаз в системе BaF₂-CeF₃: нескорректированные исходные составы (1), данные после поправок химического состава (2), данные для двухфазных образцов (3), данные [23, 92, 109] для твердофазных синтезов (4), F — фаза переменного состава типа флюорита; T- фаза переменного состава типа тисонита.

Учитывая параметры решетки $a = 6,0853$ (2) \AA , полученного для соотношения металлов $Ce/(Ce+Ba) = 0,04$ в исходных нитратных растворах и $a = 5,9912$ (4) \AA для $Ce/(Ce+Ba) = 0,6$; можно рассчитать минимальную (32 мол.% CeF₃, $x = 0,32$) и максимальную (58 мол.% CeF₃, $x = 0,58$) концентрации фторида церия в твердом растворе $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ со структурой флюорита.

Эти данные близки к полученным для систем $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ — флюоритовый твердый раствор образуется в области 35-45 мол % BiF_3 , соответствующей высокотемпературной тригональной фазе на основе $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$, и так же кубическая фаза для системы с фторидом иттрия, соответствующая фазе $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, осаждается в том же интервале концентраций 35-45 мол % YF_3 (отличаются эти системы фазообразованием в области с низким содержанием фторида бария).

Были проведены исследования термической стабильности образцов со структурой флюорита (номинальное содержание церия в растворе 20 мол.%) и тисонита (номинальное содержание церия в растворе 80 мол.%) при нагревании до 600 °С. Нагревание сопровождалось незначительной потерей массы (1.6; 3.6; вес.%, соответственно), по-видимому, связанной с потерей адсорбированной воды. Основная часть воды непрерывно уходила до температуры 500 °С. Образец флюоритового типа сохранил структуру при незначительном уменьшении параметра решетки (с 6.0653(2) до 6.0629(1) Å). В соответствии с уравнением (1), это соответствует содержанию 38 мол% CeF_3 в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$. Наблюдалось сужение линий на рентгенограмме, свидетельствующее о резком увеличении размеров области когерентного рассеяния. Признаков упорядочения твердого раствора нет. Рентгенограммы второго образца после нагрева демонстрируют появление второй фазы со структурой флюорита ($a = 6.024(1)$ Å), а также отмечено присутствие слабых рефлексов при 28.7; 33.1; 47.5 2 θ . Идентифицировать эту фазу не удалось. Рассчитанный параметр решетки a соответствуют содержанию 48-49 мол.% CeF_3 в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ (расчет по уравнению (1), см. также рис. 3). При этом после нагревания параметры решетки тисонитовой фазы существенно уменьшились с $a = 7.212(1)$, $c = 7.374(1)$ Å до $a = 7.184(3)$, $c = 7.332(1)$ Å. Это свидетельствует об уменьшении содержания фторида бария в твердом растворе на основе фторида церия с 20 мол % до примерно 10 мол.% ($\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$, см. Fig. 3). Твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ при $x < 0,3$ не осаждается (аналогично результатам в рассмотренных выше системах $\text{BaF}_2 - \text{YF}_3$ и $\text{BaF}_2 - \text{BiF}_3$) по причине образования гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, который, в отличие от фторида бария, не обладает изоморфной емкостью к катионам редкоземельных элементов. В результате промывки синтезируемых образцов гидрофторид разрушается, и рентгенографически фиксируется фаза чистого BaF_2 . Подробнее об особенностях образования гидрофторида бария будет сказано в главе 4.

В системе **BaF₂-LaF₃** ($C_n = 0,3$ M; $C_\phi = 1,3$ M, десятикратный избыток HF) получены иные результаты. На рисунке 0.16 представлены рентгенограммы

образцов, полученных при использовании в качестве фторирующего агента HF. Образец, осажденный из раствора с относительным содержанием лантана 10 мол.%, двухфазный и содержит фторид бария, а также твердый раствор флюоритовой структуры, рассчитанные параметры решётки равны 6,2005 Å и $a = 6,0891$ Å соответственно (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). При увеличении содержания лантана в исходном растворе (30 мол.% и 50 мол.%) осаждаются однофазные твердые растворы флюоритовой структуры $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. Параметры решётки, по данным РФА, составили 6,0847 Å и $a = 6,0584$ Å, соответственно. При дальнейшем увеличении относительного содержания лантана в растворе до 70 мол.% получен двухфазный образец, содержащий твердый раствор со структурой флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 6,028$ Å) и твердый раствор на основе фторида лантана (пр.гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7,273$, $c = 7,432$ Å). Из раствора с относительным содержанием лантана 90 мол.% осаждается однофазный твердый раствор на основе фторида лантана (пр.гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7,220$, $c = 7,397$ Å).

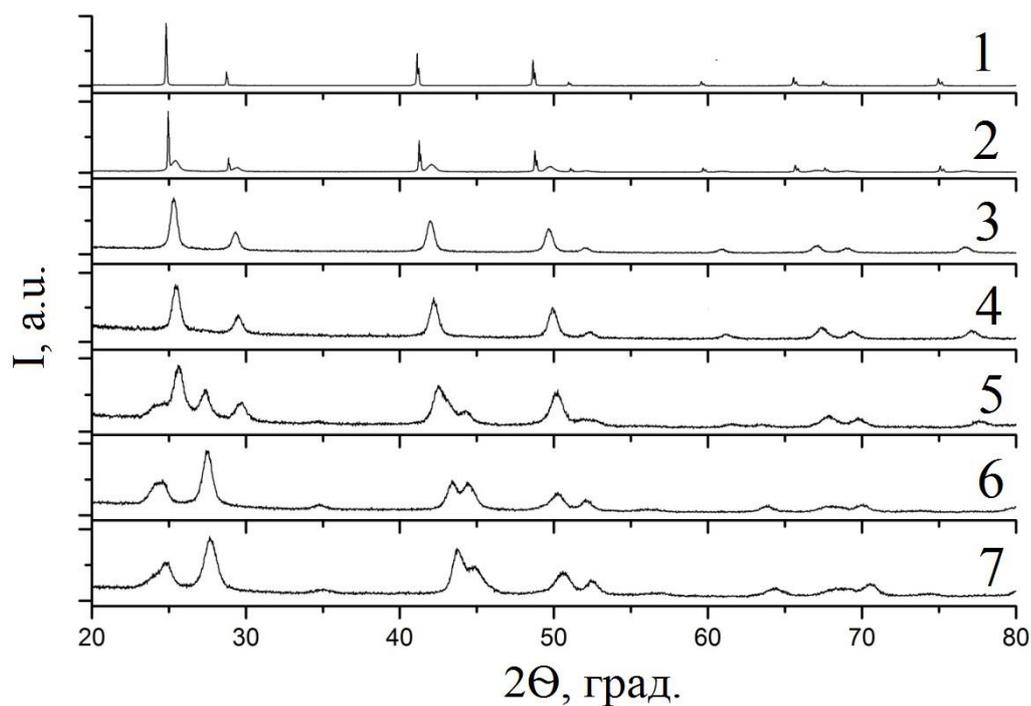


Рисунок 0.16. Рентгенограммы образцов, осажденных в системе «BaF₂-LaF₃» с номинальным содержанием лантана в исходном растворе (осаждение фтороводородной кислотой): 1 – 0 мол. %; 2 – 10 мол. %; 3 – 30 мол. %; 4 – 50 мол. %; 5 – 70 мол. %; 6 – 90 мол. %; 7 – 100 мол. %.

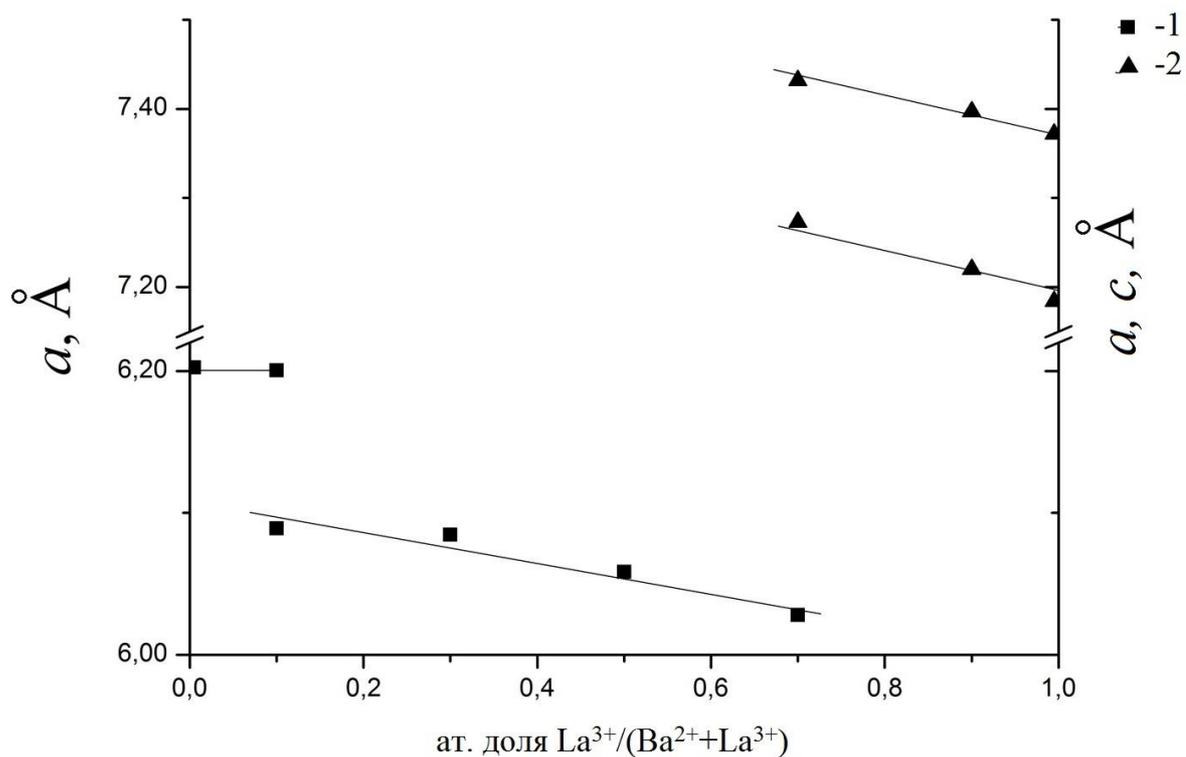


Рисунок 0.17. Зависимость параметров решетки от номинального состава в системе «BaF₂-LaF₃» для фаз со структурой флюорита (1) и тисонита (2).

В системе **BaF₂-ScF₃**¹⁹ ($C_H=0,1-0,2$ М, $C_\Phi= 1,9$ М, десятикратный избыток HF) рентгенограммы представлены на рисунке 0.18.

¹⁹ Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Федоров П.П. Синтез порошков в системе BaF₂-ScF₃ методом мягкой химии // Ж. неорган. химии. 2014, Т.59, № 7, с. 988-992.

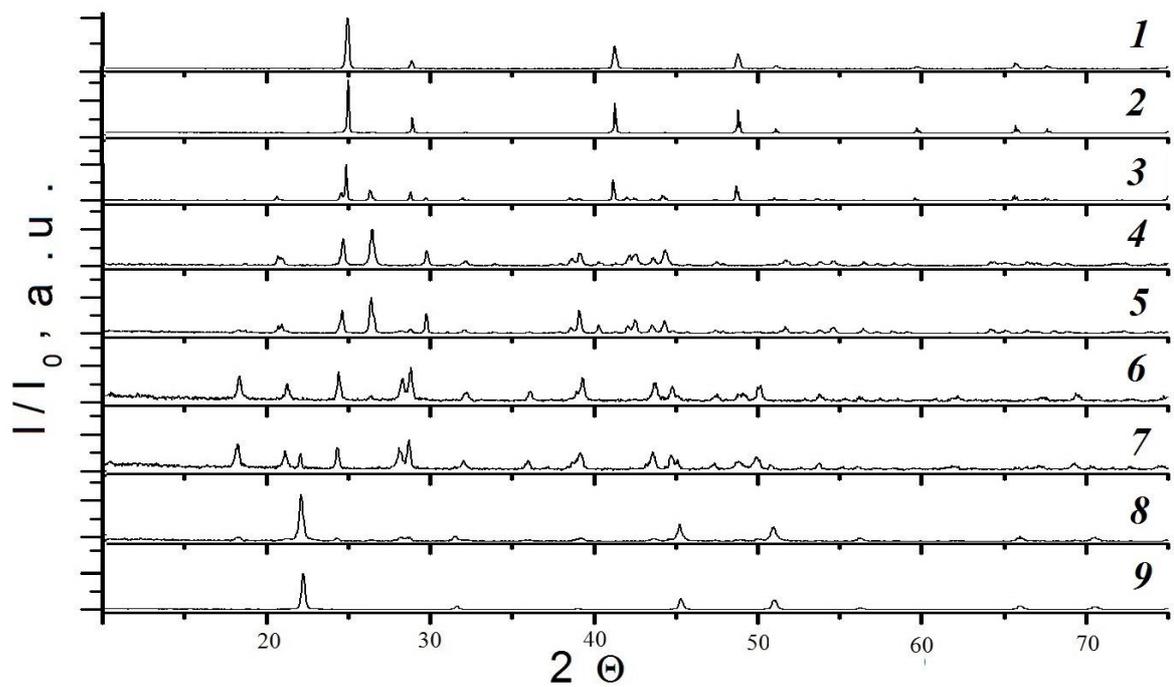


Рисунок 0.18. Рентгенограммы образцов, осажденных из растворов в системе «BaF₂-ScF₃», номинальное относительное содержание скандия в исходном растворе: 0 мол.% (1), 5 мол.% (2), 10 мол.% (3), 50 мол.% (4), 60 мол.% (5), 65 мол.% (6), 80 мол.% (7), 95 мол.% (8), 100 мол.%.

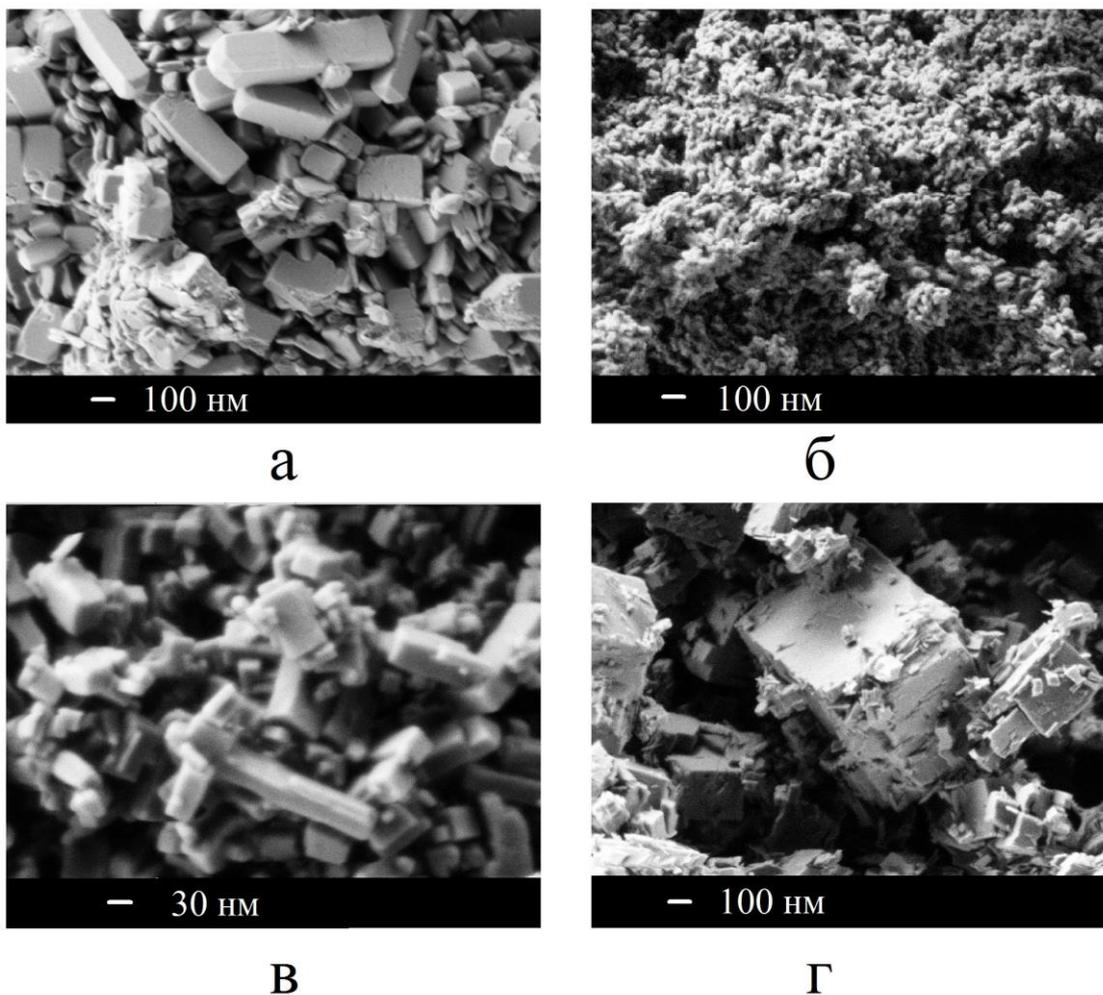


Рисунок 0.19. СЭМ изображения порошков в системе «BaF₂-ScF₃», номинальное относительное содержание скандия в исходном растворе: 50 мол.% (а), 60 мол.% (б), 65 мол.% (в), 95 мол.% (г).

При содержании 5 мол. % скандия в растворе был синтезирован однофазный образец кубического твердого раствора Ba_{1-x}Sc_xF_{2+x} с параметром решетки $a = 6.0421 \text{ \AA}$. При относительном содержании скандия в исходном растворе 10 мол. % на рентгенограмме хорошо различимы рефлексы второй фазы, отвечающие соединению Ba₃Sc₂F₁₂ (параметры элементарной ячейки: $a = 9.4923$, $c = 5.6001 \text{ \AA}$).

Соединение Ba₃Sc₂F₁₂ осаждается в широкой области концентраций при относительном содержании скандия в исходном растворе 10–60 мол. %. Рентгенограмма образца, полученного при относительном содержании скандия в исходном растворе 50 мол. %, соответствует соединению Ba₃Sc₂F₁₂ в чистом виде (по данным РФА: пр. гр. *P4/mbm*, $a = 9.489$, $c = 5.568 \text{ \AA}$). На рисунке 0.19 (а) представлены данные СЭМ для этого образца. Различимы агломераты микронных размеров, состоящие из частиц размером от 30 до 500 нм. При увеличении относительного содержания скандия в растворе до 60 мол. % также

получен однофазный образец, рентгенограмма которого соответствует соединению $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ ($a = 9.469$, $c = 5.559$ Å), однако морфология частиц совсем другая. На СЭМ изображении (рисунок 0.19 (б)) различимы частицы размером ~30 нм.

При дальнейшем увеличении содержания скандия в исходном растворе соединение $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ больше не образуется. Основной фазой становится ранее неизвестная фаза X. Образец, полученный из раствора с относительным содержанием скандия 65 мол. %, однофазный, рентгенограмма проиндексирована в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 9.6346$, $c = 4.0483$ Å (таблица 3.7). Исследование образца методом термогравиметрического анализа показало, что образец потерял 9.1% массы в интервале температур 100–285°C. Расчет позволяет предположить химическую формулу $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По данным РФА, образец после ДТГ – двухфазный: состоит из соединения $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ ($a = 9.4932$, $c = 5.9447$ Å) и фторида скандия ($a = 4.014$ Å). Это соответствует реакции следующей разложения:

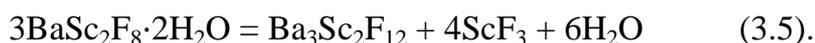


Таблица 3.7. Индексирование рентгенограммы фазы $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осажденной из раствора с относительным содержанием скандия 65 мол. %

h	k	l	d , Å	2θ , град	I/I_0 , %	ΔQ
1	0	0	8.344	22555,00	10,00	0.01
1	1	0	4.817	18.40	17,00	-0.05
2	0	0	4.172	21.28	15,00	0.03
1	0	1	3.642	24.42	32,00	-0.10
2	1	0	3.154	28.28	20,00	0.21
1	1	1	3.099	28.78	55,00	-0.16
0	3	0	2.781	32.16	21,00	-0.25
2	1	1	2.488	36.07	14,00	0.17
3	1	0	2.314	38.89	12,00	-0.25
3	0	1	2.292	39.27	84,00	-0.66
4	0	0	2.086	43.34	5,00	0.11
2	2	1	2.070	43.69	100,00	0.06
0	0	2	2.024	44.74	71,00	-0.36
3	1	1	2.009	45.09	10,00	-0.17
3	2	0	1.914	47.46	19,00	-0.57
1	1	2	1.866	48.76	30,00	-0.33
4	0	1	1.854	49.09	46,00	-0.85
1	4	0	1.821	50.05	16,00	0.77
4	1	0	1.821	50.06	49,00	0.77
3	2	1	1.731	52.86	5,00	1.93
2	1	2	1.703	53.77	28,00	-1.86

На рисунке 0.19 (в) представлено СЭМ изображение этой фазы. На фотографии различимы частицы характерной вытянутой формы – “палочки” диаметром 30–50 нм и длиной до 200 нм. При дальнейшем увеличении содержания скандия в исходном растворе до 95 мол. % осаждаются двухфазные образцы, состоящие из $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ScF_3 в различном соотношении.

На рисунке 0.19 (д) представлено СЭМ изображение двухфазного образца с относительным содержанием скандия в исходном растворе 95 мол. %. На фотографии различимы крупные кубические частицы размером 100–500 нм. На рисунке 0.19 (е) представлено СЭМ изображение фторида скандия (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.0035 \text{ \AA}$). Примечательно, что, по данным рентгеноспектрального анализа, для синтезированных в системе $\text{BaF}_2\text{--ScF}_3$ образцов не наблюдается гидролиз, тогда как для систем $\text{BaF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Bi, Y}$) гидролиз наблюдали в области малых концентраций бария.

В этой системе методом низкотемпературного синтеза получены практически те же фазы, которые были выявлены при подходе к равновесию «сверху». Методом соосаждения из водных растворов возможен синтез однофазного порошка $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$. Твердофазный синтез этого соединения чрезвычайно затруднен, поскольку это соединение устойчиво только в низкотемпературной области, и потребовал бы большой продолжительности отжига, особенно с учетом высоких температур плавления компонентов. Небольшое различие параметров элементарной ячейки образцов может указывать на область гомогенности этой фазы.

Далее представлены результаты синтеза в системе $\text{PbF}_2\text{--EuF}_3$ ²⁰. Рентгенограммы образцов, синтезированных методом соосаждения из водных растворов ($C_n = 0,08 \text{ M}$, $C_\phi = 5 \text{ M}$, десятикратный избыток HF), представлены на рисунке 0.20. Образцы, осажденные из раствора с относительным содержанием европия от 1 до 3 мол. % являются двухфазными: первая фаза – низкотемпературная модификация фторида свинца ($Pnma$) и вторая фаза – твёрдый раствор на основе высокотемпературной кубической модификации фторида свинца. Расчет состава из данных рентгенофазового анализа твердого раствора флюоритовой структуры показал, что для стабилизации

²⁰ Т. С. Севостьянова, А. В. Хомяков, М. Н. Маякова, В. В. Воронов, О. Б. Петрова. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{--EuF}_3$ и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} .

высокотемпературной фазы дифторида свинца требуется около 7 мол.% номинального содержания европия. При увеличении содержания европия в исходном растворе, в области концентраций от 10 до 40 мол.%, осаждаются однофазные образцы, представляющие собой твёрдый раствор на основе фторида свинца с номинальным составом $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($Fm\bar{3}m$).

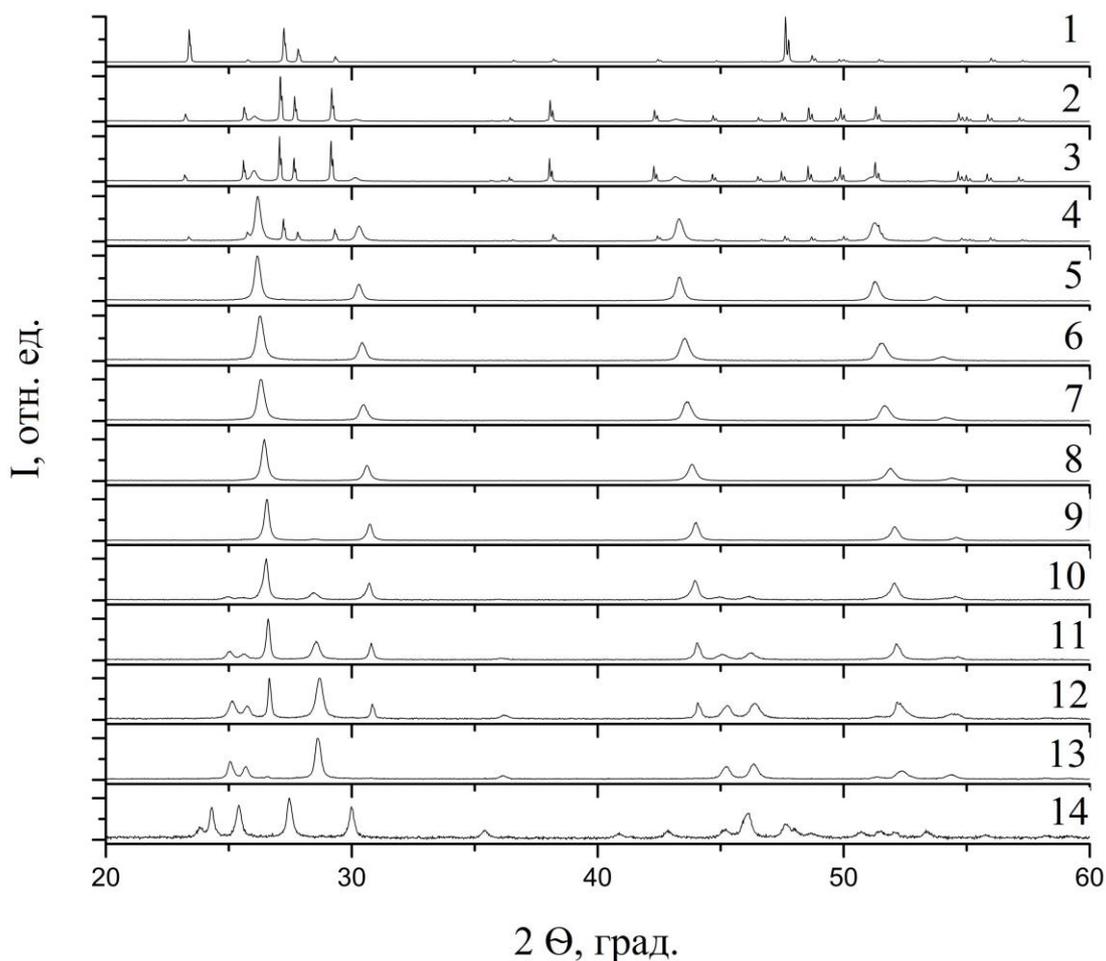


Рисунок 0.20. Рентгенограммы образцов (система PbF_2 - EuF_3) с относительным содержанием иттрия в исходном растворе: 0 мол.% (1), 1 мол.% (2), 2 мол.% (3), 5 мол.% (4), 7 мол.% (5), 20 мол.% (6), 30 мол.% (7), 40 мол.% (8), 50 мол.% (9), 60 мол.% (10), 70 мол.% (11), 80 мол.% (12), 90 мол.% (13), 100 мол.% (14). Θ

При увеличении содержания европия до 50 мол. % осаждается двухфазный образец, вторая фаза в котором является твёрдым раствором на основе фторида европия со структурным типом тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$).

Параметр a , соответствующий решётке флюоритового типа, уменьшается при росте концентрации европия. Размеры областей когерентного рассеяния, наоборот, тем больше, чем больше концентрация европия в растворе, и

достигают значений свыше 200 нм для образца, осажденного из раствора с номинальным относительным содержанием европия 80 мол. %. В образце, осажденном из раствора с номинальным относительным содержанием европия 90 мол. %, пики фазы со структурой флюорита слабо различимы и расчет параметров решётки затруднителен.

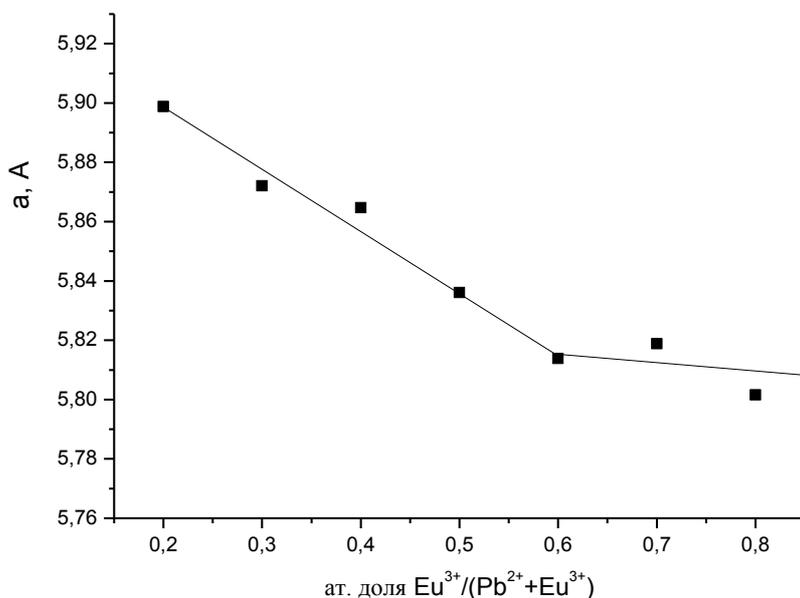


Рисунок 0.21. Зависимость параметра решётки a твёрдых растворов состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ от концентрации ионов европия в растворе.

На рисунке 0.21 представлены значения параметра решётки в зависимости от концентрации европия в растворе. Как видно, до 60 мол. % европия в растворе прямая зависимости подчиняется правилу Вегарда, подтверждая, что в пределах этих концентраций европия образуется твёрдый раствор со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ ($Fm \bar{3} m$). Зависимость параметра решётки от концентрации ионов европия на этом отрезке будет соответствовать уравнению:

$$a = 5,939 - 0,002x \quad (3.6)$$

3.3. Заключение по главе 3.

1. В качестве модельных бинарных систем были исследованы: системы $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$, $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-ScF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$, и установлены границы существования фаз, полученных методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре. Проведенные исследования показали, что синтез путем

соосаждения из водных растворов в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов даёт 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° С (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.

2. 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 малопригоден как фторирующий агент при соосаждении фторидов из нитратных растворов, поскольку натрий входит в кристаллическую решетку образующихся фаз.

3. 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

4. В бинарных системах неорганических фторидов впервые получены соединения : $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

4.1. Закономерности влияния условий синтеза на морфологию частиц

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

4.1.1. Особенности синтеза гидрофторидов

Как было показано в главе 3, при получении нанофторидов щелочноземельных металлов, легированных редкоземельными ионами, путем соосаждения из нитратных растворов фтороводородной кислотой с успехом синтезируются твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Sr$, R — редкоземельный элемент. Однако, при этом синтез твердых растворов на основе фторида бария вызывает затруднения. Одним из возможных объяснений этой аномалии может быть образование на первой стадии синтеза вместо фторида бария, обладающего высокой изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным ионам, гидрофторида $BaF_2 \cdot HF$, не обладающего таким свойством.

Осаждение вели путем прикапывания растворов, и по завершении перемешивали суспензию в течение 3 часов²¹. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии использовали стехиометрическое количество фторирующего реагента (раствор фтороводородной кислоты или фторида аммония), соответствующее получению фторида бария. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали. Осадок промывали разбавленным раствором фтороводородной кислоты. На второй стадии отмытый осадок после первой стадии переводили в гидрофторид бария, используя концентрированную

²¹ А.А. Лугинина, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, А.Е. Баранчиков. Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов // Наносистемы: физика, химия, математика, 2012. Т. 3(5). С. 125-137.

фтороводородную кислоту, избыток которой определяли по изотерме растворимости $\text{HF}-\text{BaF}_2-\text{H}_2\text{O}$.

На первой стадии осаждается гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, не зависимо от концентрации и избытка фтороводородной кислоты. На рисунке 0.1. представлена рентгенограмма этого однофазного образца гидрофторида бария ($a = 7.290$, $b = 4.302$, $c = 4.975 \text{ \AA}$, $\beta = 115.48$).

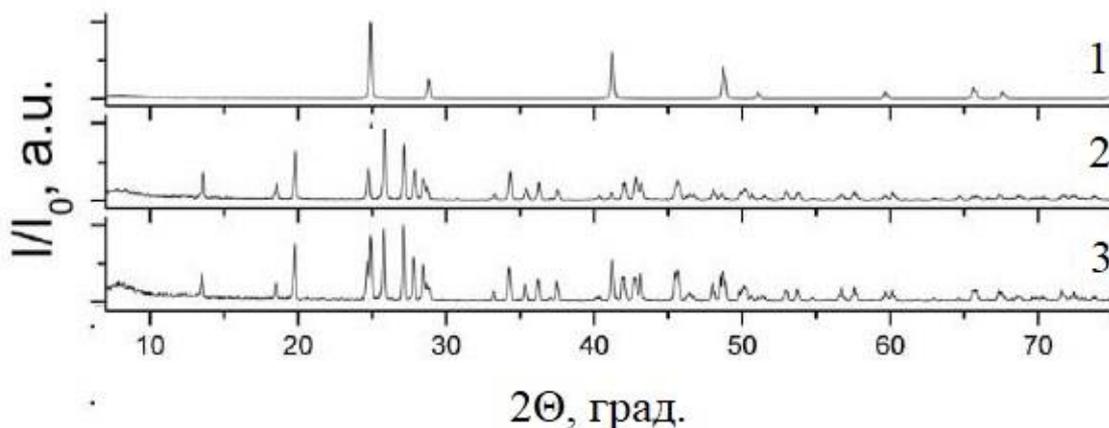


Рисунок 0.1. Рентгенограммы образцов фторида и гидрофторида бария: осаждение NH_4F , после первой стадии (1) и после второй стадии (2); осаждение HF , первая стадия (3).

Химический анализ показал заниженное содержание HF в отмытом осадке после первой стадии относительно теоретического в $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ (10.26 масс.%). При синтезе со стехиометрическим количеством фтороводородной кислоты (рассчитано по уравнению реакции получения фторида бария), содержание HF в осадке ниже по сравнению с образцами, полученными при избытке фтороводородной кислоты. Пониженное содержание HF в отмытом осадке, по-видимому, обусловлено инконгруэнтным растворением гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде.

Высушенные осадки гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, полученные после первой и второй стадии, индивидуальность которых подтверждена РФА, растворяли в воде при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух суток. Растворимость $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде составила 0.424 г в 100 г H_2O . Анализ рентгенограмм нерастворившегося осадка, высушенного при $30 \text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствует об образовании фторида бария.

На изображении СЭМ (рисунок 0.2.) порошков после первой стадии синтеза с использованием избытка фтороводородной кислоты, различимы длиннопризматические частицы, длина которых увеличивается от 15 до 100 мкм с возрастанием концентрации реагентов от 3 до 26 М для раствора фтороводородной кислоты и от 0.2 до 0.8 М для раствора нитрата бария.

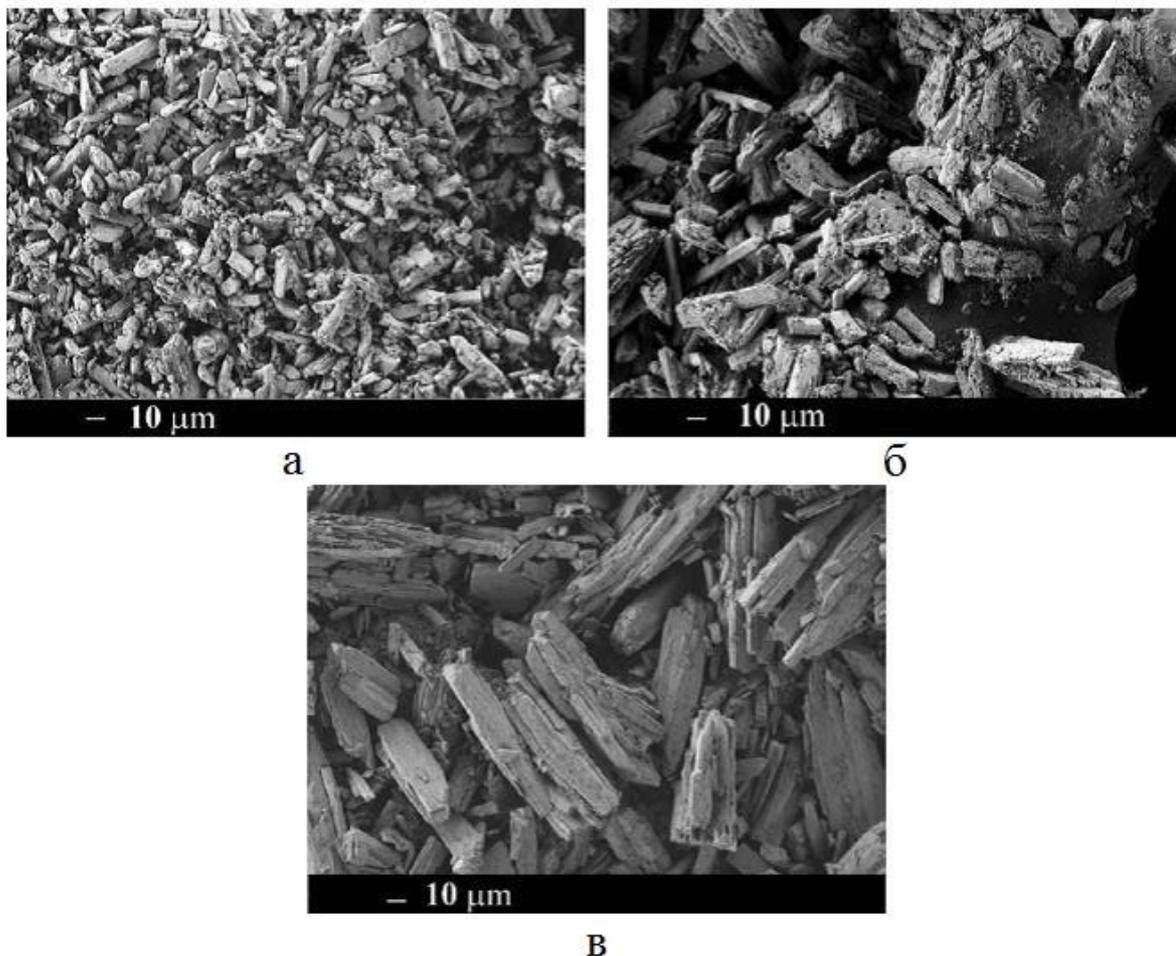


Рисунок 0.2. Изображение СЭМ образцов после первой стадии синтеза BaF_2 в зависимости от концентрации реагентов: а) $C_n = 0,3 \text{ M}$, $C_f = 3 \text{ M}$; б) $C_n = 0,2 \text{ M}$, $C_f = 26 \text{ M}$; в) $C_n = 0,8 \text{ M}$, $C_f = 26 \text{ M}$.

Такую же форму имеют частицы осадка, полученного при использовании стехиометрического количества фтороводородной кислоты, однако при прямом порядке подачи реагентов (прикапывание раствора нитрата бария в раствор фтороводородной кислоты, рисунок 0.3.а) частицы крупнее в ~ 4 раза, чем при обратном порядке (рисунок 0.3.б). Форма осаждаемых частиц нехарактерна для кристаллов кубической сингонии, что также подтверждает образование гидрофторида бария.

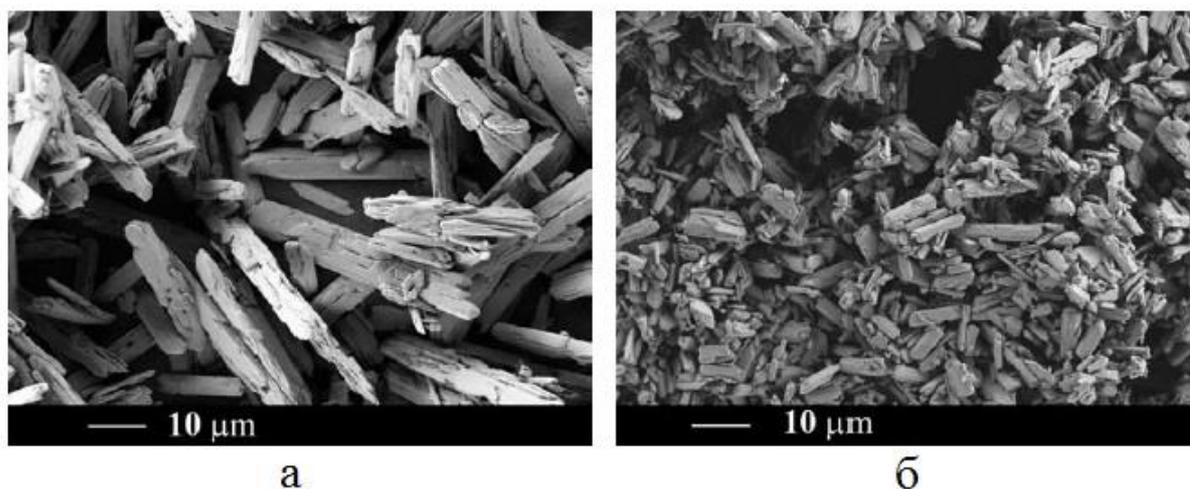


Рисунок 0.3. Изображение СЭМ порошков после первой стадии синтеза BaF_2 в зависимости от порядка подачи реагентов: (а) - прямой порядок, (б) - обратный порядок.

На выход осадка после первой стадии синтеза влияют избыток фтороводородной кислоты и концентрации исходных растворов. При использовании стехиометрического количества фтороводородной кислоты из разбавленных растворов выход осадка не превышает 10 % от теоретического. При использовании концентрированной фтороводородной кислоты и двукратном избытке выход возрастает до 60 %. При таких же условиях выход возрастает до 68 % при увеличении концентрации нитрата бария до 0.8 М (для достижения указанной концентрации раствора нитрата бария опыт проводился при температуре 80 °С).

Фторид бария может быть получен при использовании на первой стадии синтеза фторида аммония в качестве фторирующего агента. На рисунке 0.4. представлен снимок СЭМ такого образца, хорошо видно, что в процессе синтеза образуются частицы другой морфологии — кубической формы. Рентгенограмма порошка и рассчитанный параметр $a = 6.196 \text{ \AA}$ подтверждают образование фторида бария (рисунок 0.1.).

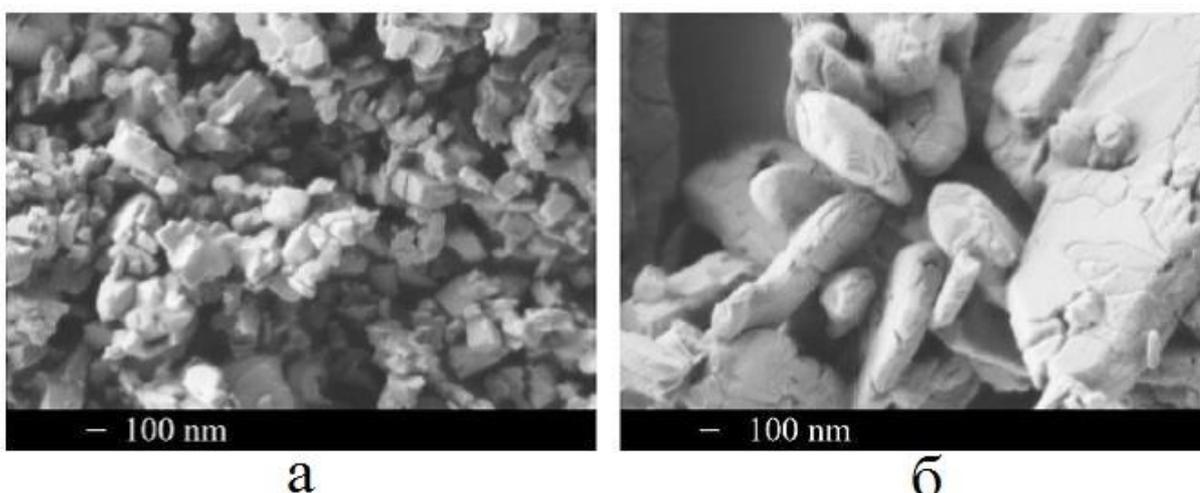
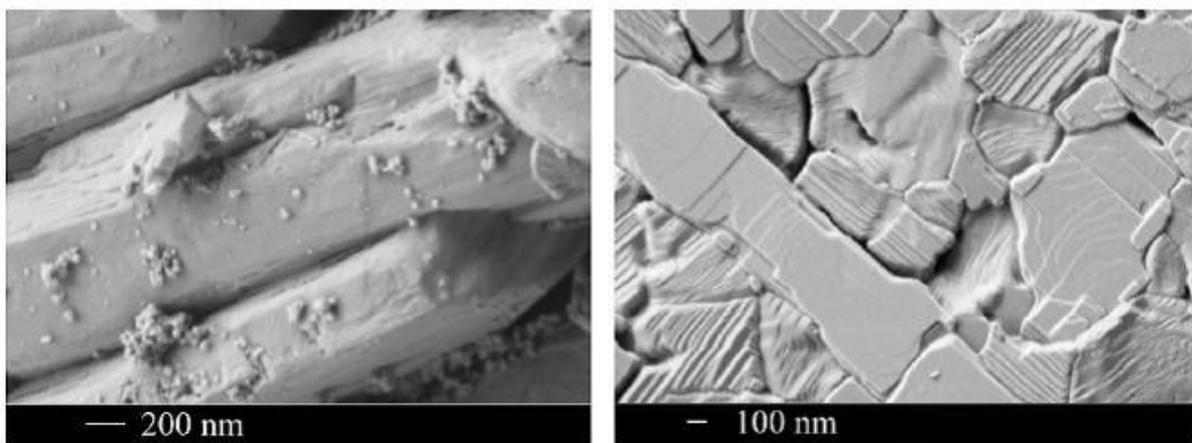


Рисунок 0.4. Изображение СЭМ порошков, полученных взаимодействием растворов нитрата бария и фторида аммония: а) после первой стадии синтеза, высушенного при 35 °С, б) после второй стадии синтеза, прокаленного при 500 °С

После второй стадии во всех случаях синтеза образуется гидрофторид бария $BaF_2 \cdot nHF$, по данным РФА (рисунок 0.1. б) рассчитанные параметры моноклинной решетки составили $a = 7.290$, $b = 4.302$, $c = 4.975 \text{ \AA}$, $\beta = 115.48$.

Процесс разложения гидрофторида бария при нагревании протекает одностадийно в диапазоне температур $203 \div 294 \text{ }^\circ\text{C}$. Потери массы составляют 11.0% (эндоэффект при $225 \text{ }^\circ\text{C}$ на гравиметрической кривой). Температурный отжиг гидрофторида бария приводит не только к изменению типа решетки, но и к изменению формы и размеров частиц. На рисунке 0.5. представлены изображения порошков после сушки при $35 \text{ }^\circ\text{C}$ и после термообработки при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. При термообработке происходит разрушение длиннопризматической частицы гидрофторида бария с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария в форме неправильных многогранников, разделенных нанотрещинами (рисунки 0.4.б, 0.5.б). В результате термообработки гидрофторида бария получается порошок фторида бария с большой удельной поверхностью, рыхлой и напряженной структурой, по своим характеристикам перспективный для изготовления оптической керамики.



а

б

Рисунок 0.5. Изображение СЭМ порошков после первой стадии синтеза BaF_2 при использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты: (а) - высушен при 30 °С, (б) - прокален при 500 °С

Гидрофториды кальция и стронция обладают значительно меньшей устойчивостью, чем гидрофторид бария, поэтому при взаимодействии растворов нитратов кальция и стронция с фтороводородной кислотой наблюдается образование их фторидов. Такой характер взаимодействия делает возможным синтез твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr$) в указанных условиях. Однако, гидрофторид стронция также наблюдался при синтезе твердого раствора на основе фторида стронция. На рисунке 0.7. приведены результаты СЭМ для порошка $Sr_{0.993}Nd_{0.007}F_{2.007}$, синтезированного с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты. Как видно, порошок состоит из пластинчатых частиц толщиной ~ 10 нм. Следует отметить, что такая форма частиц нехарактерна для кристаллов кубической сингонии и, по-видимому, связана с образованием на стадии зародышеобразования гидрофторида стронция. В высушенном при комнатной температуре осадке содержание HF составило 4.7 мас. %. РФА также подтверждает образование гидрофторида стронция, на рентгенограмме отмечено наличие второй фазы (рисунок 0.6.а). Для стронция известен гидрофторид состава $SrF_2 \cdot HF$ с температурой начала разложения $\sim 100^\circ C$ [126]. Фторид аммония разлагается ступенчато в диапазоне температур 170–240°C [127].

Для проверки предположения об образовании гидрофторида стронция полученный осадок был дополнительно обработан концентрированной фтороводородной кислотой при непрерывном перемешивании в течение 2 ч с последующей декантацией и высушиванием при комнатной температуре. Анализ рентгенограммы полученного образца свидетельствует, что состав образца соответствует фазе гидрофторида стронция (рисунок 0.6.б [128]).

Содержание HF, согласно химическому анализу, составляет 11.9 мас. %. Этому соответствуют потери массы (11.91 %) и эндоэффект при 183 °С на гравиметрической кривой. Процесс разложения гидрофторида стронция протекает одностадийно в диапазоне температур 95–210 °С. После прокалики осадка при 350 °С рентгенограмма порошка соответствует однофазному образцу с гранецентрированной кубической решеткой (рисунок 0.6.в).

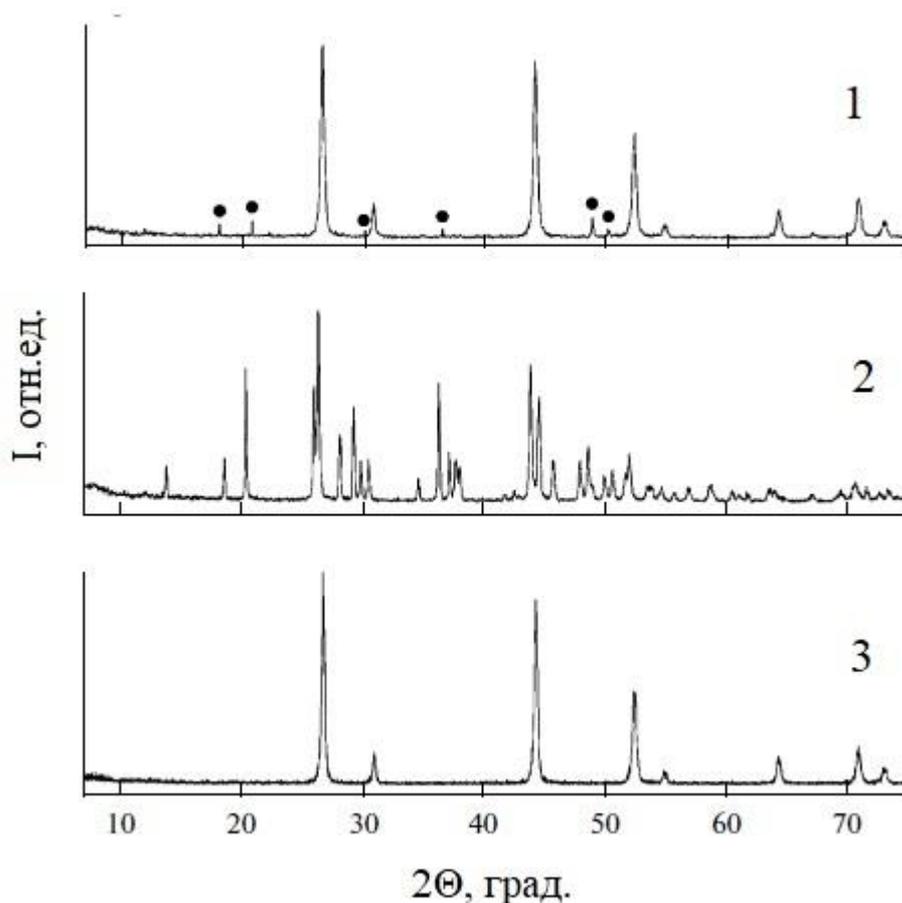


Рисунок 0.6. Рентгенограммы порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ после сушки при комнатной температуре: после первой стадии синтеза (1), после дополнительной обработки фтороводородной кислотой на второй стадии синтеза (2), после стадии термообработки (3). Кружками (●) отмечены пики гидрофторида стронция $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$.

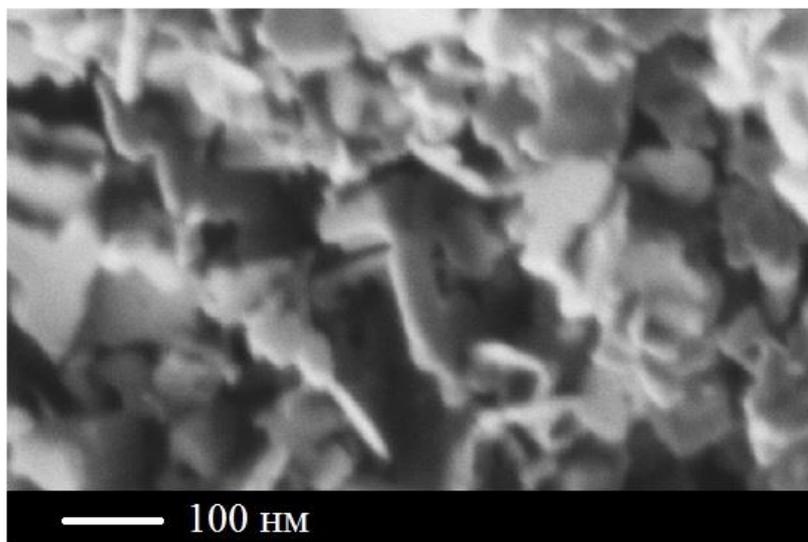


Рисунок 0.7. Изображение СЭМ порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ после первой стадии осаждения фтороводородной кислотой.

4.1.2. Влияние условий синтеза на морфологию порошков

Для изготовления оптической керамики морфология и дисперсность порошков исходной шихты имеет существенное значение. Во-первых, этими характеристиками в большей мере определяется микроструктура (размер зерен) получаемой керамики и, как следствие, ее механическая прочность. Если размер зерна в керамике превосходит некоторое критическое значение, то ее прочность резко снижается. Во-вторых, повышение дисперсности исходного материала положительно сказывается на скорости и степени его уплотнения, а следовательно, на прозрачности керамики. Благодаря высокой удельной поверхности границ зерен создаются благоприятные условия для интенсивного массопереноса. Для изготовления оптической керамики лазерного качества рекомендуется использовать порошки с частицами хорошо ограниченной кубической формы.

Было исследовано влияние параметров синтеза, таких как природа фторирующего реагента, концентрации растворов, порядок подачи исходных реагентов, продолжительность перемешивания и температура реакционной среды на примере процесса осаждения фторида стронция, активированного неодимом ($\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$).

Как уже было отмечено выше, при синтезе с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты, вследствие образования на первой стадии синтеза гидрофторида, морфология частиц порошка носит ярко выраженный пластинчатый характер. При использовании в качестве фторирующего агента раствора фторида аммония образуются частицы кубической формы. На рисунке 0.8. приведены изображения СЭМ образцов, синтезированных с помощью фтороводородной кислоты (а) и фторида аммония (б).

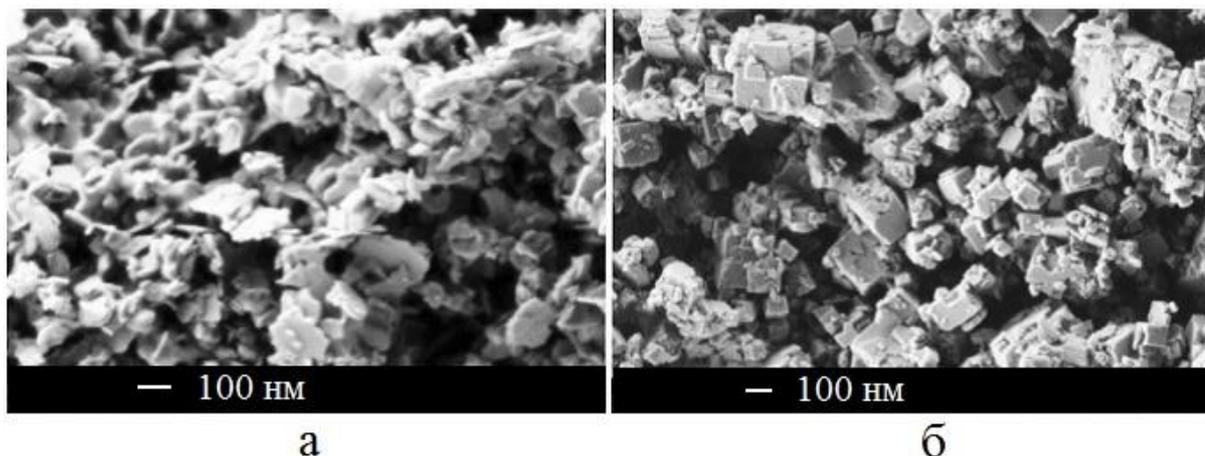


Рисунок 0.8. Изображение СЭМ порошка $Sr_{0.993}Nd_{0.007}F_{2.007}$ с различной морфологией в зависимости от фторирующего агента: (а) HF ; (б) NH_4F .

На рисунке 0.9. представлены изображения СЭМ для образцов, осажденных фторидом аммония ($C^1_n = 0,04$ М, $C^1_\phi = 0,08$ М — а, в, д; $C^2_n = 0,25$ М, $C^2_\phi = 0,5$ М — б, г, е). Варьирование порядка подачи реагентов приводит к изменению размера частиц и влияет на их распределение по размеру. При обратном порядке подачи реагентов (рисунок 0.9. а, б), осаждаются более крупные частицы, нежели при прямым порядком подачи реагентов (рисунок 0.9. в, г). Одновременная подача реагентов позволяет получить порошки с более узким распределением частиц по размерам (рисунок 0.9.д, е).

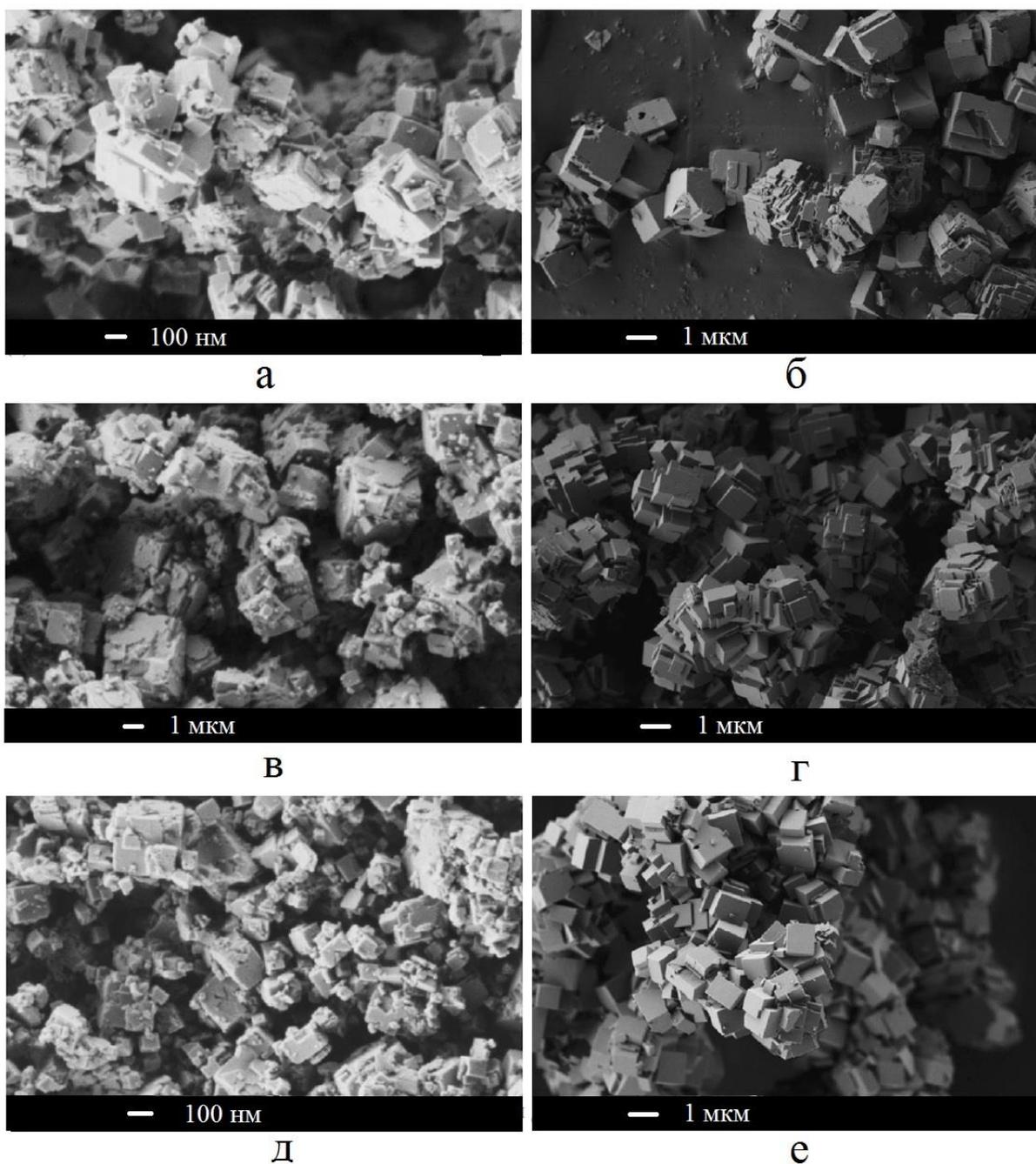


Рисунок 0.9. Изображение СЭМ порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ в зависимости от порядка подачи реагентов: (а, б) - обратный порядок; (в, г) - прямой порядок; (д, е) - одновременное прикапывание реагентов.

Влияние концентраций исходных растворов на морфологию частиц показано на рисунке 0.10. При концентрации исходных растворов 0.25 М для раствора нитрата стронция и 0.5 М для раствора фторида аммония получены частицы в виде плохо ограненных нано и микрокубов размером 30–200 нм. Наблюдается агрегация частиц с образованием сrostков. При разбавлении растворов до концентраций 0.04 М для раствора нитрата стронция и 0.08 М для раствора фторида аммония (при соблюдении остальных параметров) получены

частицы в виде ограненных микрокубов размером 0.4 – 2.5 мкм, часто со ступенчатой поверхностью граней .

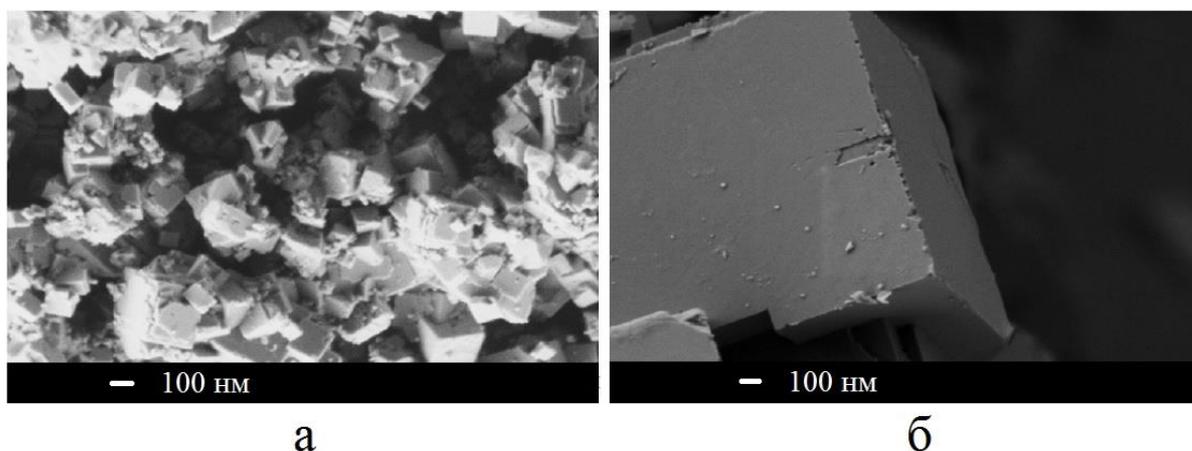


Рисунок 0.10. Изображение СЭМ (с малым увеличением (а, б) и высоким увеличением (в, г)) порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ в зависимости от концентрации реагентов.

Повышение температуры реакционной смеси влияет на формирование огранки частиц получаемых осадков. Из горячих растворов ($\sim 80^\circ\text{C}$) осаждаются хорошо ограненные частицы кубической формы с узким распределением частиц по размерам (рисунок 0.11., $C_{\text{H}} = 0,08 \text{ M}$, $C_{\text{Ф}} = 0,18 \text{ M}$).

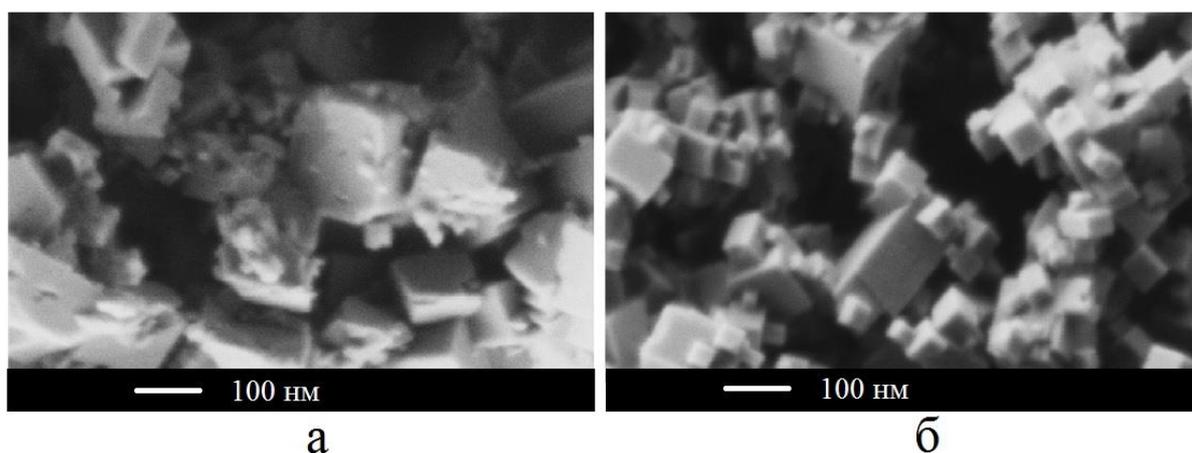


Рисунок 0.11. Изображение СЭМ порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ в зависимости от температуры растворов: (а) – температура растворов 40°C , (б) – температура растворов 80°C .

Выдерживание осадка под маточным раствором при непрерывном перемешивании при сохранении остальных параметров синтеза приводит к увеличению размеров частиц (рисунок 0.12., $C_{\text{H}} = 0,08 \text{ M}$, $C_{\text{Ф}} = 0,18 \text{ M}$).

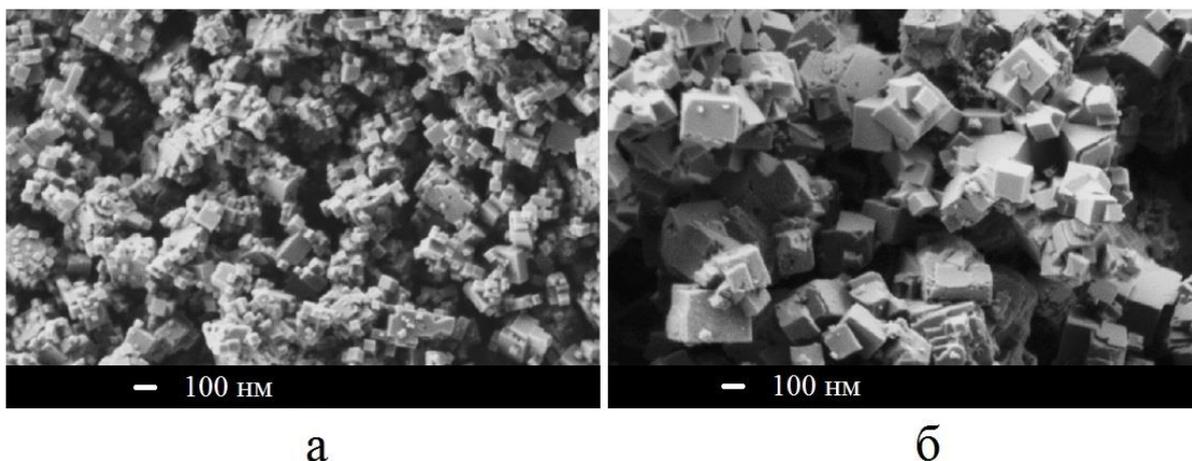


Рисунок 0.12. Изображение СЭМ порошка $\text{Sr}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{F}_{2.007}$ в зависимости от продолжительности перемешивания: (а) - 3 ч, (б) - 20 ч.

4.1.3. Влияние типа фторирующего агента на фазовый состав

В системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ было отмечено влияние фторирующего агента на фазовый состав осаждаемых образцов. Как уже было показано в главе 3, при осаждении раствором фтороводородной кислоты были получены следующие границы твердых растворов: твердый раствор типа флюорита $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0,1-0,6$, и твердый раствор со структурой тисонита $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ для $y = 0,3$ и ниже. Однако, при использовании в качестве фторирующего агента фторида аммония границы осаждения твердого раствора на основе фторида лантана оказались шире, и твердый раствор со структурой тисонита $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ был получен ещё при $y = 0,5$. Из раствора с содержанием лантана 50 мол.% осаждается двухфазный образец. Рентгенограмма проиндцирована в кубической сингонии, пространственной группе $Fm\bar{3}m$, для твердого раствора на основе фторида бария « $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ » ($a = 6,087 \text{ \AA}$) и тригональной сингонии, пространственной группе $P\bar{3}c1$, для твердого раствора на основе фторида лантана « $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ » ($a = 7,29, c = 7,45 \text{ \AA}$).

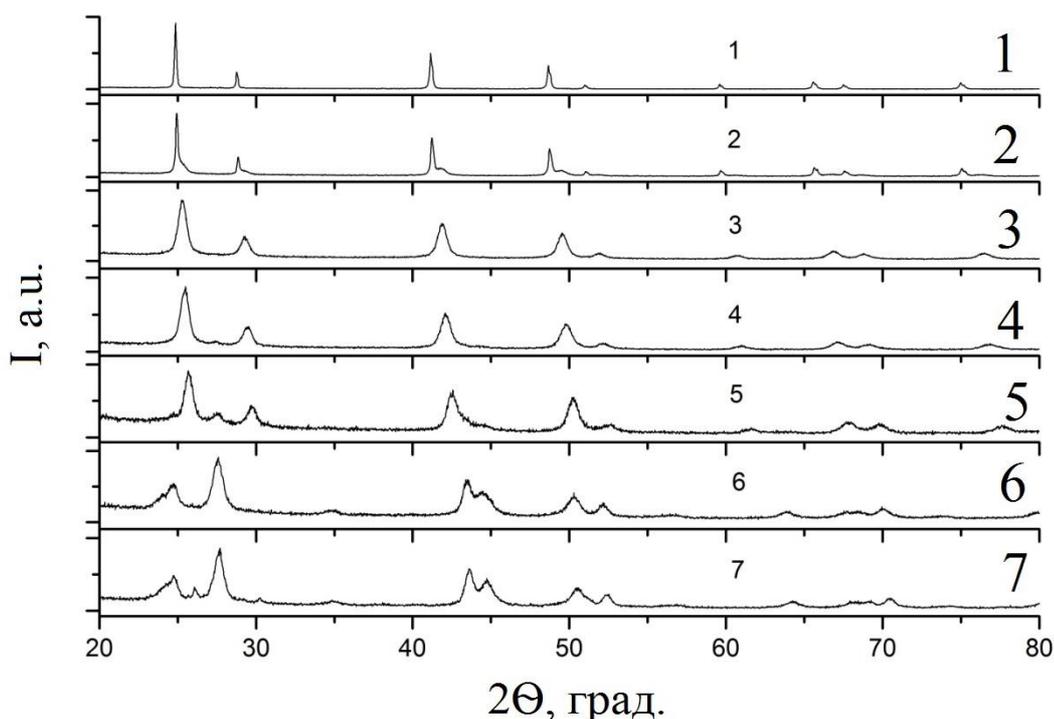


Рисунок 0.13. Рентгенограммы образцов, осажденных в системе «BaF₂-LaF₃» с номинальным содержанием лантана в исходном растворе (осаждение фторидом аммония): 1 – 0 мол. %; 2 – 10 мол. %; 3 – 30 мол. %; 4 – 50 мол. %; 5 – 70 мол. %; 6 – 90 мол. %; 7 – 100 мол. %.

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

Результаты синтезов в системе BaF₂-CeF₃ при замене фторирующего агента на NH₄F однозначно указывают на то, что порядок добавления реагента резко меняет фазовый состав осадков — в отличие от осаждения фтороводородной кислотой, в данном случае осадки флюоритового типа Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x} не были получены. Рентгенограммы образцов, полученных из раствора с номинальным содержанием церия 0,01-1 мол. % содержали только линии фторида бария ($a = 6.2012$ (1) Å). Образец, осажденный из раствора с содержанием церия 10 мол. % двухфазный: BaF₂ ($a = 6.2018$ (1) Å) и твердый раствор типа тисонита ($a = 7,229$ (1), $c = 7,355$ (2) Å). Дальнейшее увеличение содержания церия в исходных растворах привело к увеличению интенсивностей фазовых линий типа тисонита по сравнению с интенсивностями линий BaF₂ на соответствующих рентгенограммах. Однофазные осадки со структурой тисонита

получены для образцов с номинальным содержанием церия 70 мол. %. Их реальный химический состав сильно отличался от исходного.

Различие между фазовыми составами образцов, приготовленных с NH_4F вместо HF , можно объяснить образованием аммоний-цериевых фторокомплексов в водном растворе. Такие комплексы, в том числе NH_4CeF_4 [129, 130], хорошо известны и описаны в литературе.

4.1.4. Порядок подачи реагентов

В системе $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$, исследовано изменение порядка подачи реагентов на обратный (капельное добавление HF к исходным водным нитратам). При использовании более низких концентраций церия, были получены однофазные осадки тисонитового типа вместо ожидаемых продуктов флюоритового типа, как в случае с прямым порядком подачи реагентов. Более того, параметры решетки этих осадков типа тисонита соответствовали максимальному насыщению соответствующего твердого раствора на уровне относительного содержания около 20 мол.% бария ($\text{Ce}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{F}_{2,8}$).

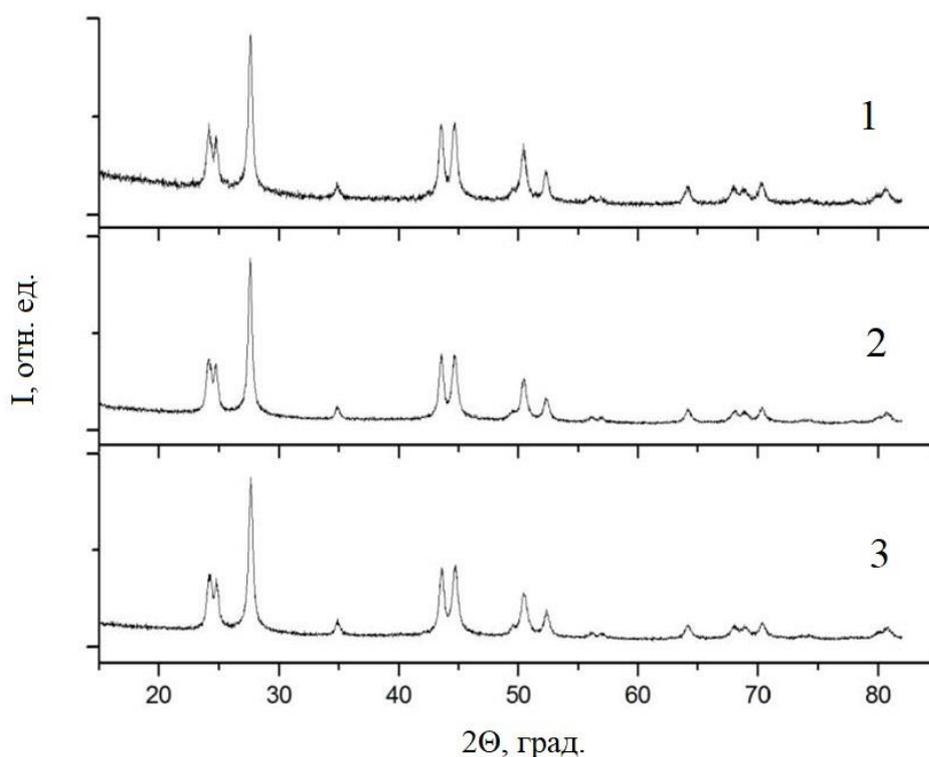


Рисунок 0.14. Рентгенограммы образцов, осажденных в системе « $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ » с использованием в качестве фторирующего агента HF и обратным порядком подачи реагентов, номинальное относительное содержание церия в исходном растворе: 1 – 20 мол. %; 2 – 30 мол. %; 3 – 40 мол. %.

Возможно, это вызвано различными видами перенасыщения в зоне химической реакции. В случае, когда раствор HF добавляли к раствору нитрата металла, в начале в капле была высокая концентрация HF. Однако капля HF немедленно подвергалась разбавлению, и это приводило к избытку катионов металлов. Когда к раствору HF добавляли нитрат металла (прямой порядок), всегда был чрезмерный избыток HF. Однако избыток HF всегда больше в случае экспериментов с прямым сложением, а не в случаях с обратным порядком.

Известно, что растворимость веществ сильно зависит от кислотности среды. Например, согласно Уиверу и Перди [131], растворимость CeF_3 постепенно снижается с уменьшением pH от 5 до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а затем резко возрастает с $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 10^{-3} моль/л в качестве pH. в дальнейшем изменяется от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0. Учитывая продукт растворимости BaF_2 (SP) при 25 °C (SP = $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л [132]), мы оценили растворимость BaF_2 в 3,5 М HF (что приблизительно равно концентрации об.% HF для экспериментов прямого порядка) и растворимости BaF_2 в 0,2 М растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Полученные значения $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л подтвердили, что BaF_2 гораздо более растворим в 0,2 М водном растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, чем в 3,5 М растворе HF.

Эта оценка весьма приближительна, поскольку растворимость $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ ниже, чем BaF_2 в концентрированном HF и, таким образом, $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ был более стабильным в вышеупомянутых условиях. Тем не менее, стало очевидным, что повышение кислотности раствора приводит к инверсии растворимостей для BaF_2 и CeF_3 : фторид церия имеет более высокую растворимость, чем фторид бария в сильноокислых средах, тогда как BaF_2 становится более растворимым, чем CeF_3 , при умеренном pH. Возможно, этот фактор препятствовал образованию фазы типа флюорита в ходе экспериментов с обратным добавлением (капельное добавление HF к водным нитратам).

1.1. Нанохимические эффекты

4.2.1. Неклассический механизм роста наночастиц

Исследование методами СЭМ и ПЭМ образцов, полученных в описанных ранее бинарных системах, позволяют говорить об иерархии в строении при агломерации частиц в процессе синтеза и, соответственно, о реализации механизма роста микрокристаллов путем агломерации наночастиц. На рисунке 0.15. (б и г) представлено изображение сканирующей электронной микроскопии образца номинального состава « $\text{Ba}_4\text{Vi}_3\text{F}_{17}$ » ($C_n = 0,09$ М, $C_\phi = 1,7$ М, десятикратный избыток HF). 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.

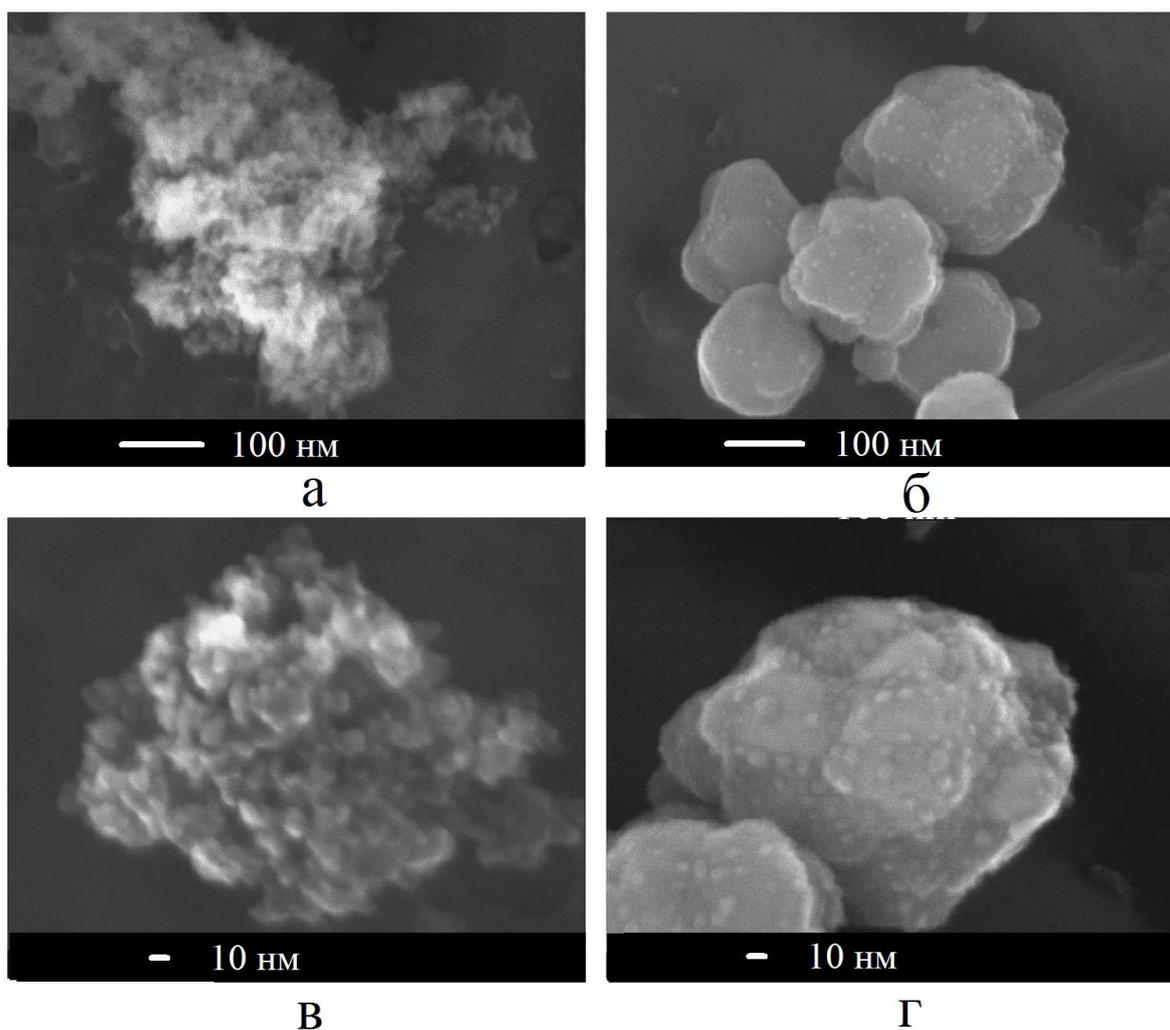
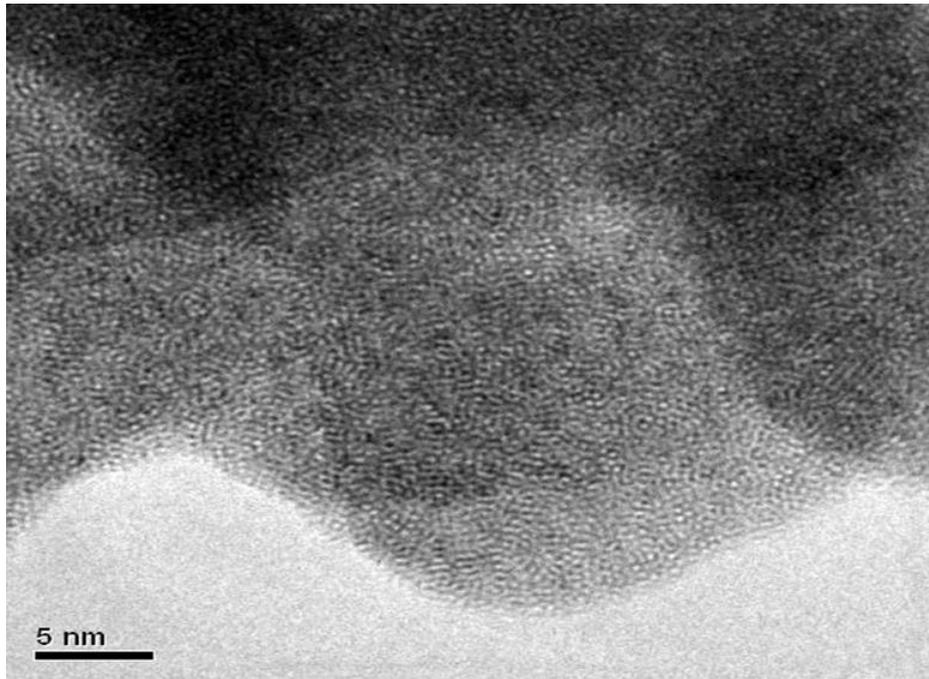
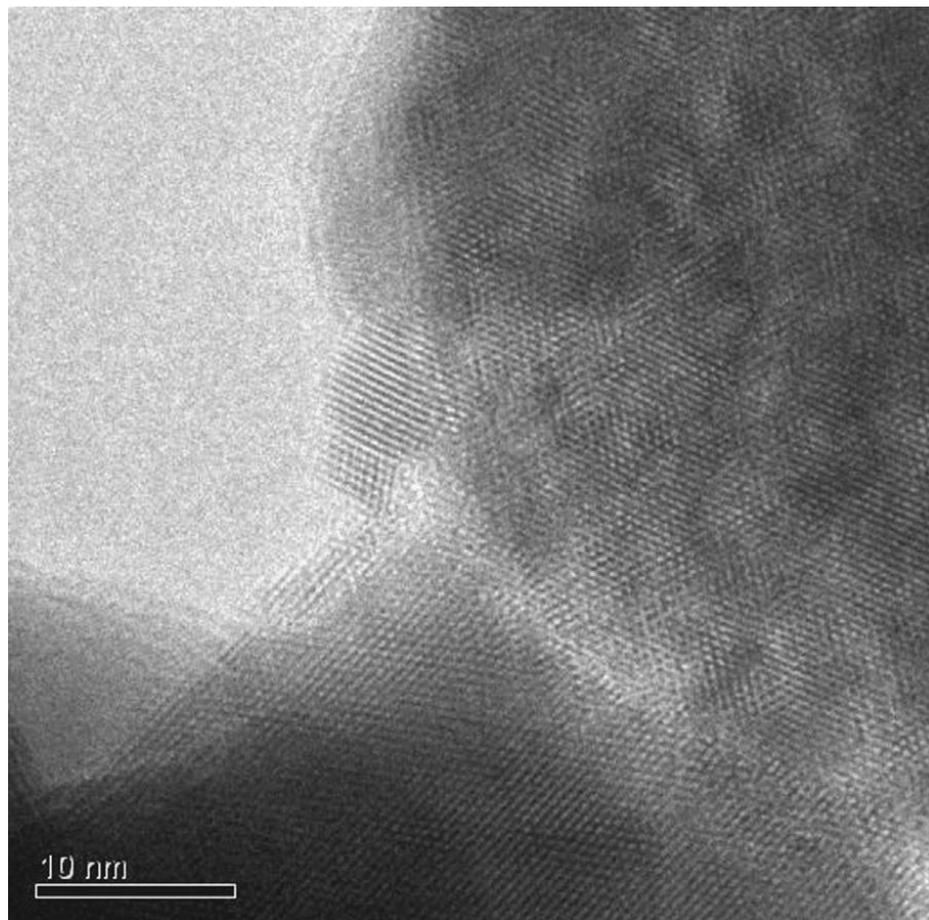


Рисунок 0.15. СЭМ изображения образцов номинального состава $Ba_4Yb_3F_{17}$ (а, в) и $Ba_4Vi_3F_{17}$ (б, г)

На изображении ПЭМ (рисунок 0.16.б) 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.



а



б

Рисунок 0.16. ПЭМ изображения образцов номинального состава $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$ (б)

Образование совокупности индивидуальных наночастиц размером около 10 нм наблюдалось также при синтезе образца номинального состава $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ (СЭМ изображение, рисунок 0.15. а и в; ПЭМ изображение, рисунок 0.16. а; АСМ изображение, рисунок 0.17) в аналогичных условиях ($C_n = 0,09 \text{ M}$, $C_\phi = 1,7 \text{ M}$, десятикратный избыток HF).

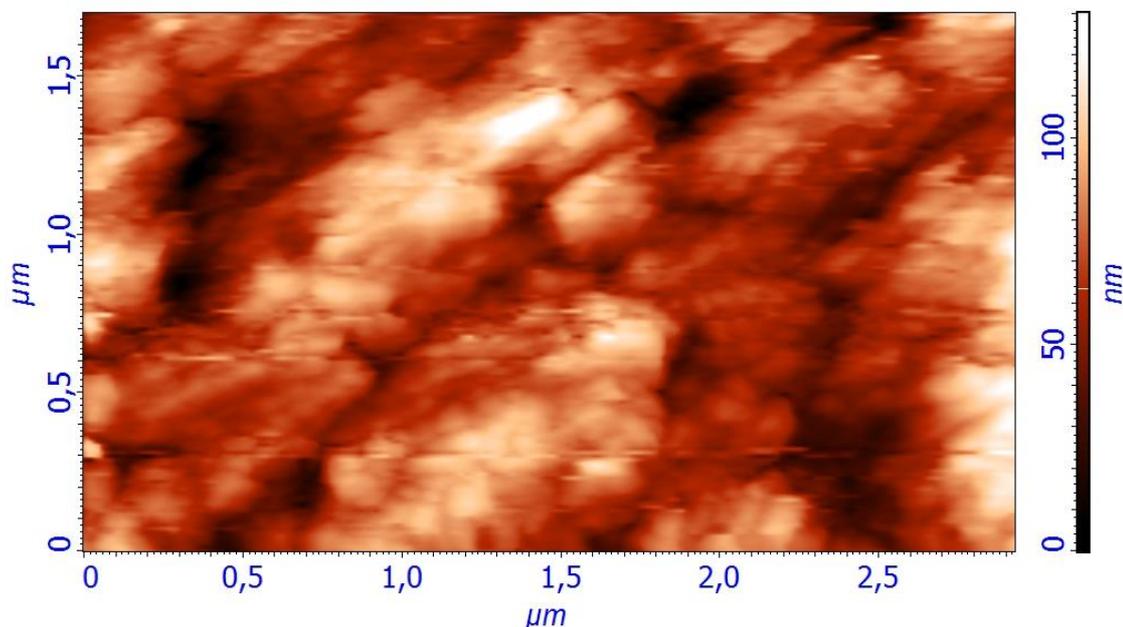


Рисунок 0.17. АСМ изображения образца номинального состава $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$.

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 с другом 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 наночастицами различима дефектная структура и небольшой наклон направления линий, отражающих дальний порядок связи.

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

Классический механизм роста кристаллов, разработанный в количественную теорию [133], предполагает, что рост любого кристалла идет присоединением к его поверхности новых строительных единиц – атомов, ионов, молекул или их комплексов из среды – раствора, расплава, пара или твердого тела [134]. Однако, на протяжении многих десятилетий на обширном материале геолого-минералогических исследований, при анализе процессов массовой кристаллизации, роста кристаллов из расплава и спекания обсуждается альтернативный механизм образования кристаллов, который заключается в присоединении к растущему кристаллу достаточно крупных строительных блоков [135-137]. Этот механизм можно назвать микроблочным. Экспериментальные свидетельства существования похожего механизма образования кристаллов при объединении частиц расширились с появлением электронной микроскопии высокого разрешения, при переносе исследований на наноуровень [138-141]. Движущей силой этих процессов является минимизация поверхностной энергии при контакте наночастиц. Силы, действующие на наночастицы перед их когерентным срастанием в монокристалл, можно назвать «силами ориентационного упорядочения». Такие процессы роста наночастиц можно объяснить механизмом созревания Оствальда, который постулирует потребление более мелких частиц более крупными [122].

4.2.2. Пирогидролиз наночастиц

На примере фторида висмута обнаружено понижение эффективной температуры начала пирогидролиза при переходе на наноуровень. В системе $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ была отмечена повышенная химическая активность в области высоких концентраций висмута. Образцы, полученные из растворов с относительным содержанием висмута от 50 до 67 мол.% содержат основную фазу R и оксофторид BiOF (тетрагональная сингония, пр.гр. $P4/nmm$ [118]. При осаждении номинально чистого фторида висмута ($C_n = 0,14$ М, $C_f = 1,7$ М, десятикратный избыток HF) получен однофазный образец с кубической флюоритоподобной структурой, рассчитанный параметр решётки $a = 5.829(3)$ Å. Данные микрондового анализа позволили оценить состав этой фазы: $\text{BiO}_{0.475}\text{F}_{2.050}$, то есть в результате осаждения образуются не фторид, а оксофторид висмута.

Наночастицы BiF_3 реагируют с водой с образованием оксофторидов уже при комнатной температуре, при этом они осаждаются из водных растворов.

Однако подобное гидролитическое превращение фторидов висмута в системе $\text{BaF}_2 - \text{BiF}_3$ наблюдалось только в определенном интервале соотношений компонентов, и образцы в области низких концентраций висмута не подвергались гидролизу при комнатной температуре. Также не отмечено гидролиза для образцов, синтезированных в других бинарных системах, что, по-видимому, связано с большей устойчивостью других фторидов к пирогидаролизу (фторид висмута относится к легкогидролизуемым фторидам [30]). Наличие строгой границы такого рода важно для технологии нанофторида висмута.

По данным работы [30] трифторид висмута относится к легкогидролизуемым фторидам, и температура начала гидролиза для объемных образцов составляет $400\text{ }^\circ\text{C}$. Понижение температуры пирогидаролиза для тонких пленок на $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ ниже объемных образцов отмечалось ранее в литературе [142].

4.2.3. Повышение симметрии фаз

В системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ на фазовых диаграммах высокотемпературной области, полученных твердофазным синтезом, характерно наличие ряда фаз с тигональным искажением флюоритовой подрешетки. При синтезе нанофторидов методом соосаждения из водных растворов систематически синтезируются неравновесные фазы, не демонстрирующие таких искажений. На рисунке 0.18 представлены рентгенограммы образцов, синтезированных в системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{R} = \text{Y}$) при номинальном соотношении компонентов $\text{MF}_2/\text{RF}_3 = 4/3$. Состав этих фаз соответствует упорядоченным флюоритоподобным фазам тригональной сингонии, образующимся в краевых частях флюоритовых твердых растворов в безводных системах [15]. Однако по рентгенографическим данным образующиеся фазы соответствуют флюоритовым фазам кубической сингонии, что не соответствует их равновесной симметрии.. Рассчитанные параметры элементарной ячейки: для $\text{Ca}_4\text{Y}_3\text{F}_{17} - a = 5.544(5)\text{\AA}$, для $\text{Sr}_4\text{Y}_3\text{F}_{17} - a = 5.717(5)\text{\AA}$, для $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17} - a = 5.870(5)\text{\AA}$. Величины ОКР составили 15 нм и 60 нм для $\text{Sr}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ и $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ соответственно.

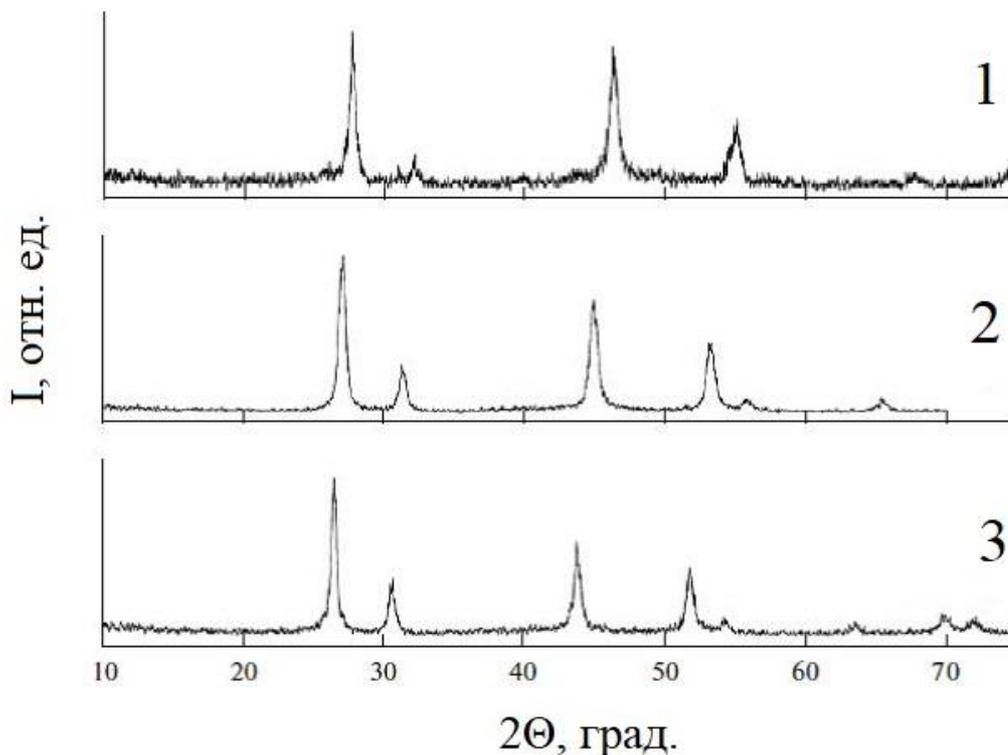


Рисунок 0.18. Рентгенограммы образцов, номинального состава $\text{Ca}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (1), $\text{Sr}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (2), $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (3).

Такой характер фазообразования свидетельствует о повышении симметрии фазы при переходе на наноуровень.

4.2.4. Исчезновение огранки кристаллов

Для синтезированных порошков характерно наличие дальнего порядка кристаллитов, размер которых подтверждается областями когерентного рассеяния. Однако, для многих синтезируемых образцов образующиеся кристаллиты не демонстрируют наличия характерной огранки. На рисунке 0.19 представлены изображения СЭМ и ПЭМ образцов номинального состава $\text{Ba}_4\text{Vi}_3\text{F}_{17}$.

Это может говорить о том, что на наноуровне наблюдается исчезновение огранки кристаллов. Характерно, что ни первичные наночастицы, ни монокристаллические агломераты на представленных фотографиях не имеют огранки, типичной для флюорита. Известно, что для каждого кристаллического материала существует характерная температура, ниже которой равновесие кристаллическая форма огранена [143]. Можно предположить, что при уменьшении этой температуры наблюдается наноразмерный эффект при уменьшении размера частиц. Другое объяснение заключается в том, что

соответствующие частицы образованы путем агломерации (слипания) более мелких наночастиц.

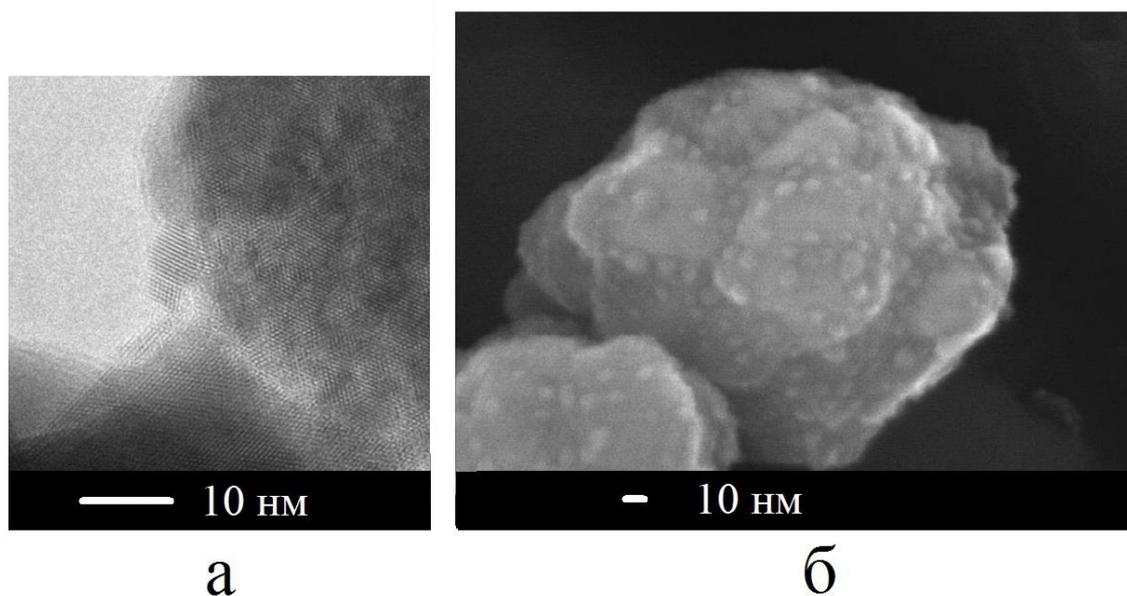


Рисунок 0.19. Изображения СЭМ и ПЭМ образцов номинального состава $Ba_4Vi_3F_{17}$

4.3. Ксерогели

При сушке осадков, образовавшихся в процессе синтеза нанопорошков фторидов из водных растворов, систематически получались тонкие прозрачные пластинки толщиной около 1 мкм (рисунок 0.20.). Синтезированные объекты носят необычный характер. Однофазные, согласно данным РФА, образцы представляют собой явно выраженные субмикрогетерогенные системы, содержащие помимо твердой кристаллической фазы адсорбированный гидратный слой, стабилизирующий общую структуру. В этом отношении исследованные объекты подобны монокристаллам белков. Их существование подтверждает высказанную в [14] точку зрения, что понятие гомогенности (и, соответственно, понятие фазы) зависит от масштабного фактора и определяется использованной методикой исследования. Иерархичность структурной организации: «первичные наночастицы – субмикронные агломераты – скелет» делает эти материалы подобными биоминеральным структурам, причисленным к классу ксерогелей. Ксерогели представляют собой гель, из которого удалена жидкая среда, так что структура оказывается сжатой, а величина пористости - до некоторой степени пониженной за счет сил поверхностного натяжения, действовавших в процессе удаления жидкости. Как правило ксерогели

представляют собой ансамбль соприкасающихся шаровидных частиц, размеры и плотность упаковки которых зависят от способа приготовления и сохраняет свой скелет, образованный агрегированными шарообразными частицами, промежутки между которыми заполнены воздухом. Процесс образования геля длится значительное время, в течение которого происходит дальнейший рост первичных частиц и уплотнение его структуры. Оптическая прозрачность объектов позволяет надеяться на создание на их основе нового типа оптических материалов.

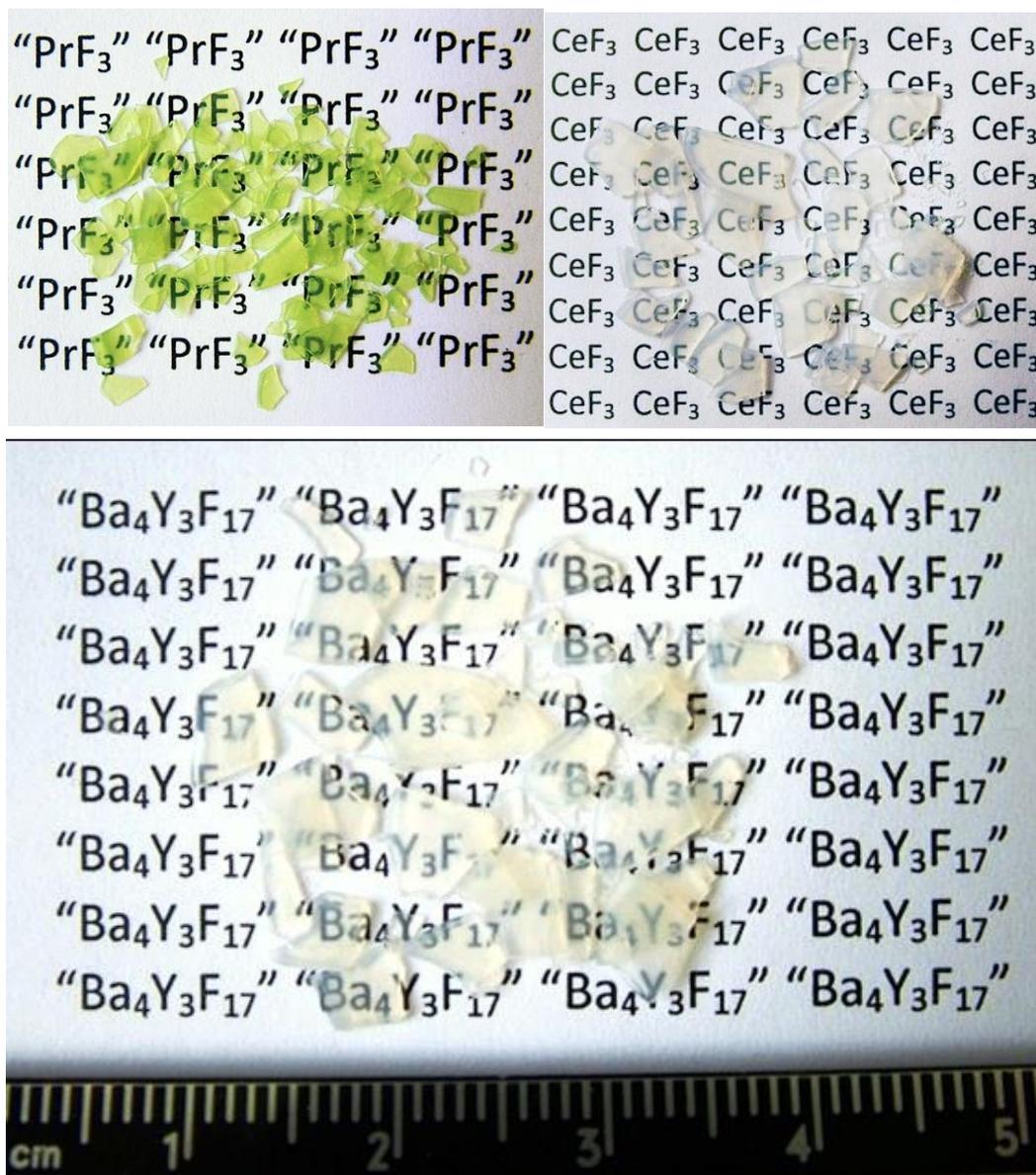


Рисунок 0.20. Фотография прозрачных ксерогелей номинального состава «PrF₃», «CeF₃» и «Ba₄Y₃F₁₇».

По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 0.21.), образцы являются однофазными – рассчитанные параметры решетки и размеры ОКР приведены в таблице. Средний размер ОКР составляет около 25 нм. Такой

размер ОКР может свидетельствовать о рыхлой и пористой структуре материала, поскольку частицы таких размеров могут объединяться в процессе синтеза в более крупные кристаллиты (как было показано выше, раздел 4.1.) и расчетные размеры ОКР в таком случае существенно больше.

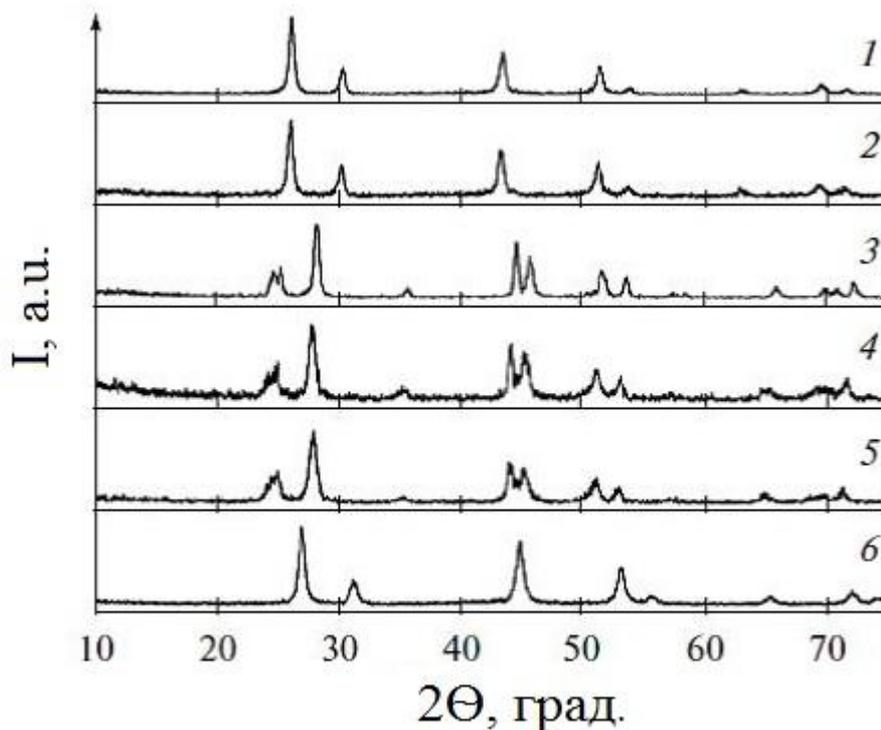


Рисунок 0.21. Рентгенограммы образцов: $\text{Ba}_{0,5714}\text{Y}_{0,4186}\text{Bi}_{0,01}\text{F}_{2,4286}$ (1), $\text{Ba}_{0,5714}\text{Y}_{0,4186}\text{Yb}_{0,01}\text{F}_{2,4286}$ (2), NdF_3 (3), PrF_3 (4), CeF_3 (5), $\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{F}_{2,4}$ (6).

Таблица 3.8. Параметры решетки и ОКР ксерогелей.

Номинальный состав	Сингония, параметры решетки, Å	ОКР D , нм
$\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Bi}$ (1 мол. %)	Кубическая, $a = 5.965$	25
$\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Yb}$ (1 мол. %)	Кубическая, $a = 5.905$	26
NdF_3	Гексагональная, $a = 7.031, c = 7.204$	29
PrF_3	Гексагональная, $a = 7.052, c = 7.220$	22
CeF_3	Гексагональная, $a = 7.123, c = 7.149$	19
$\text{SrF}_2 - \text{YF}_3$ (40 мол. %)	Кубическая, $a = 5.709$	20

Для выяснения строения рассматриваемых объектов были проведены исследования различными методами микроскопии. На фотографиях СЭМ образца CeF_3 различимы частицы размером около 30 нм (рис. 4.3.3. а), часть из которых объединена в некое подобие колец. На ПЭМ изображении этого же образца (рис. 4.3.3.б) различимы вытянутые частицы размером около 25 нм, что согласуется с данными СЭМ и ОКР. На изображениях АСМ (рис. 4.4.4) 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.

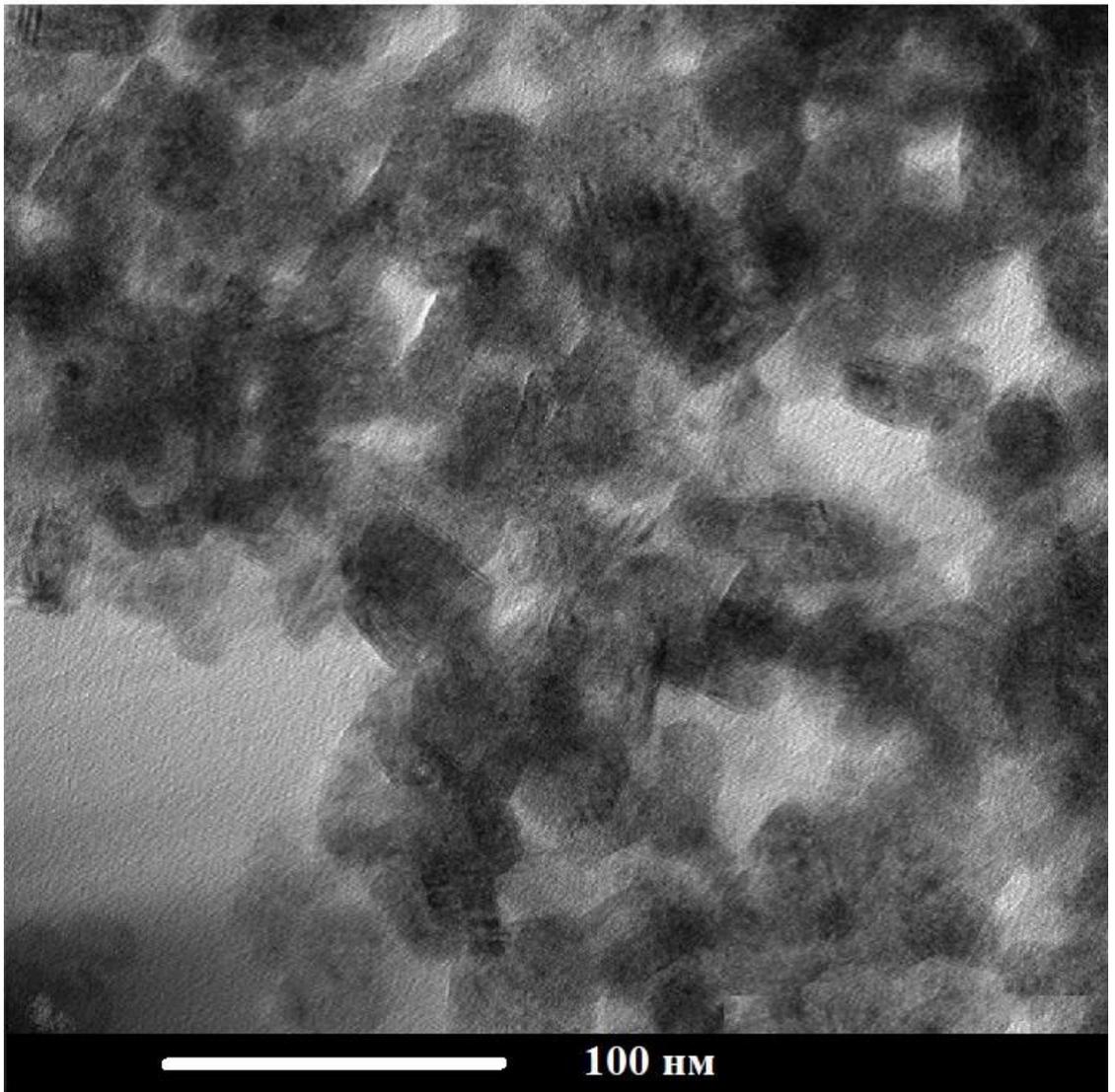
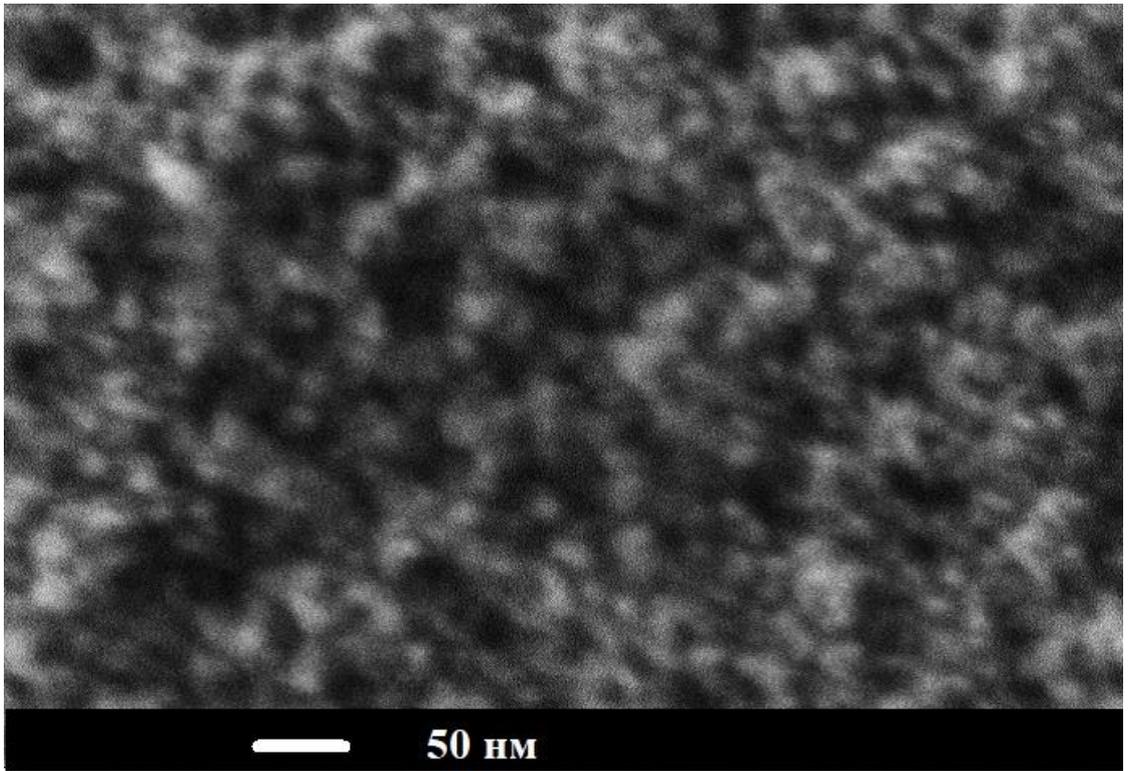


Рисунок 0.22. Изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца номинального состава CeF_3 .

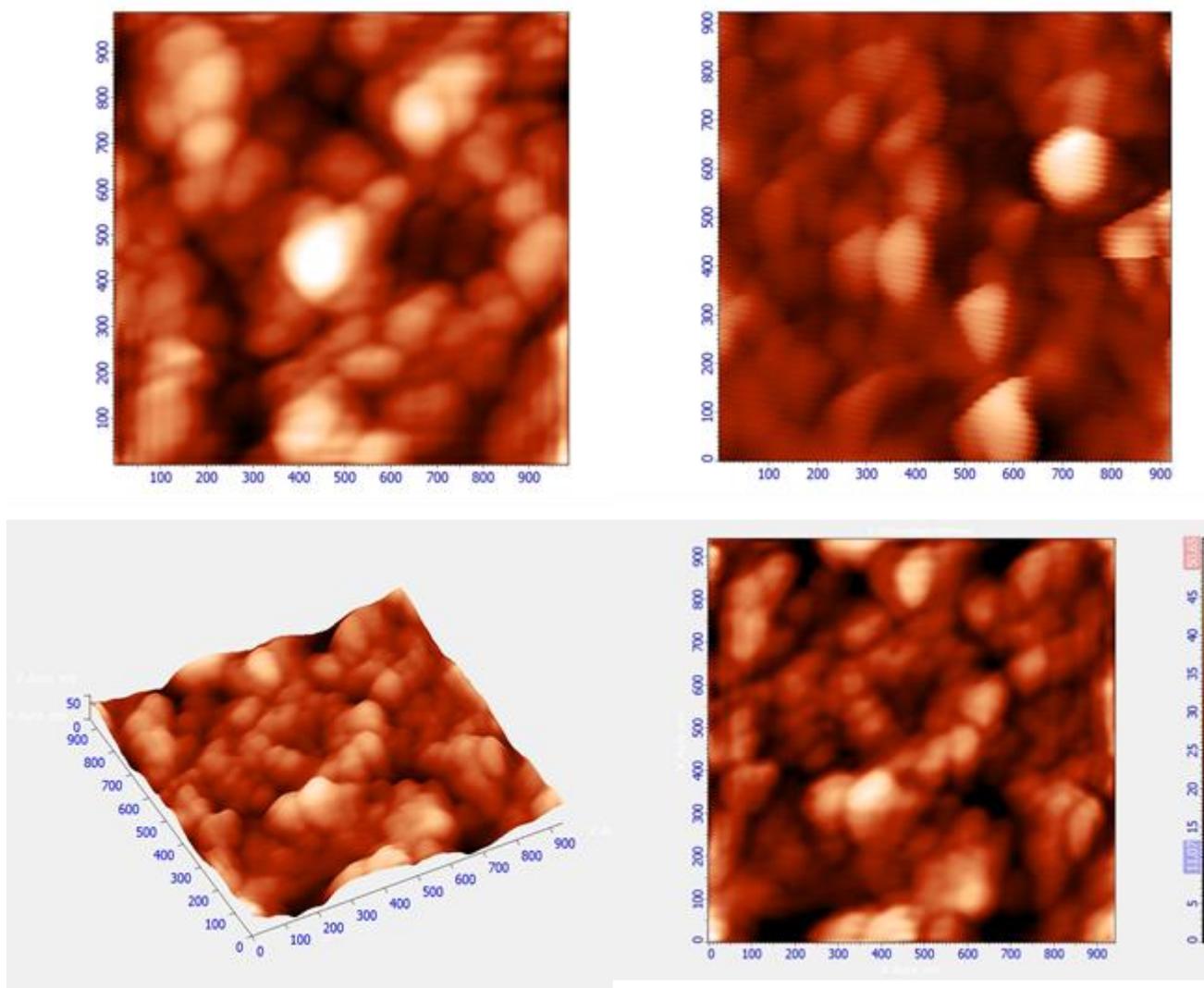
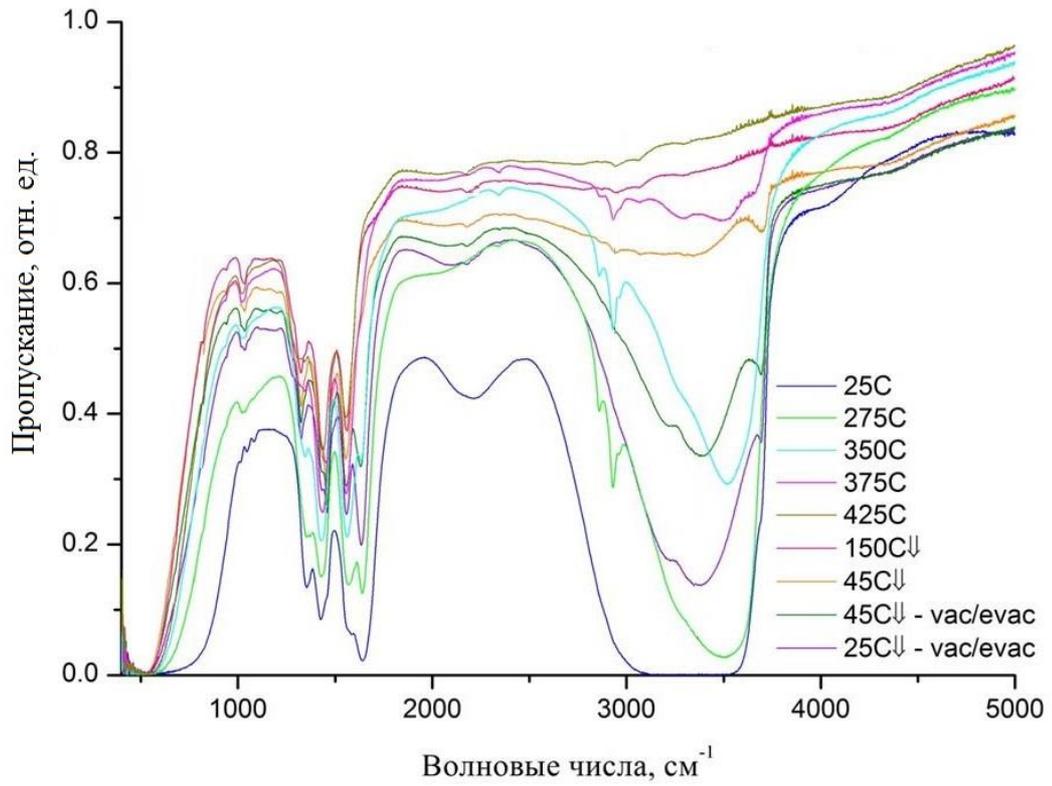


Рисунок 0.23. Изображения АСМ: $\text{Sr}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{2,6}$ (а), NdF_3 (б), CeF_3 (в,г)

В спектрах пропускания исследуемых образцов наблюдались интенсивные полосы, относящиеся к различным типам колебаний молекул H_2O . На рис. 5 представлены результаты исследования ИК спектров образца PrF_3 . Исследуя температурную зависимость спектров пропускания, мы обнаружили, что интенсивные полосы воды практически не уменьшаются вплоть до температуры $275\text{ }^\circ\text{C}$. 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 H_2O . Это связано 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 ($350\text{ }^\circ\text{C}$). Линии,

отвечающие валентным колебаниям OH^- в молекуле H_2O ($3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$), также практически.



а

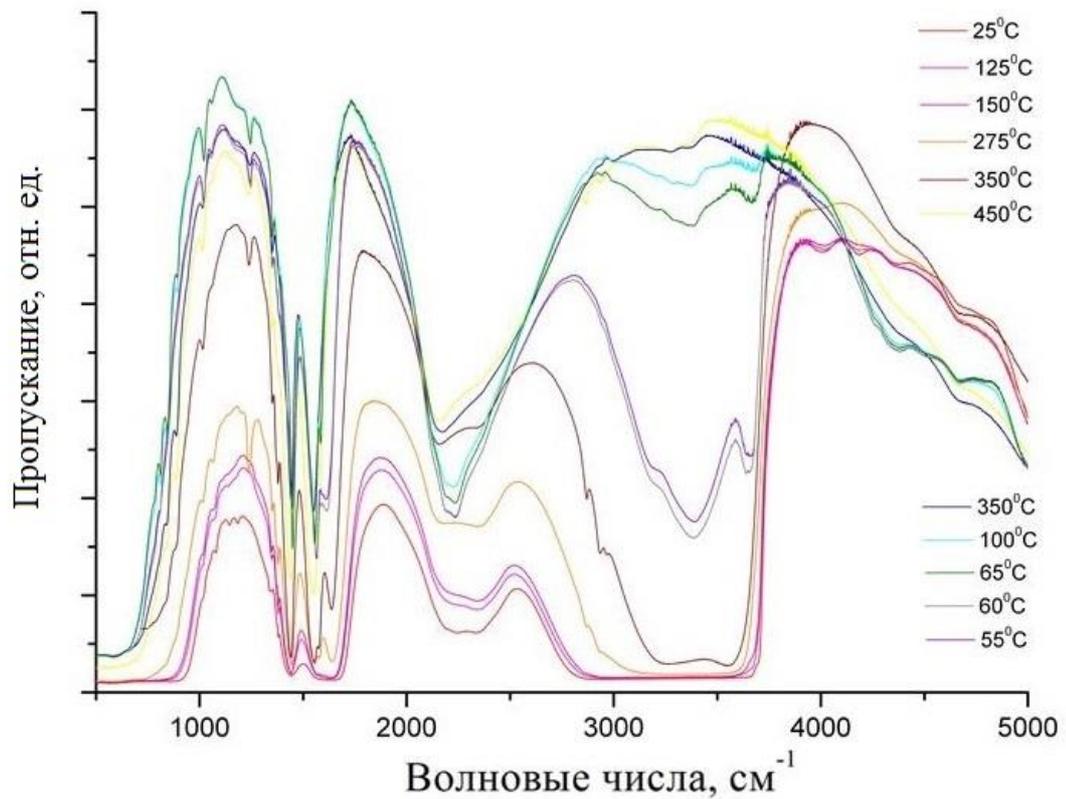


Рисунок 0.24. ИК-спектры пропускания ксерогелей $Ba_4Y_3F_{17}$ (а) и PrF_3 (б).

исчезают при высоких температурах (375–400°C). С повышением температуры начинают уходить и линии, образованные прочно связанной водой. При понижении температуры образца в вакуумной камере с 425 °С и до комнатной сколько-нибудь заметных изменений спектра воды не наблюдается. Однако при кратковременном контакте с атмосферой образец вновь сорбирует воду. Так, всего за 20 мин экспозиции в атмосфере исследуемое вещество поглощает значительное количество воды (вплоть до 1/3 от потерянной при нагреве). Это может свидетельствовать об определяющей роли воды в образовании структуры исследуемых систем.

Стоит отметить, что при отжиге в вакууме вплоть до 425 °С образцы не теряют свою прозрачность. Результаты исследования позволяют говорить о характерном строении рассматриваемых объектов: первичные наночастицы размером 25 нм образуют агломераты размером около 100 нм. Эти агломераты срastaются в “скелет” с множественными полостями и каналами размером до сотен нм.

4.4. Заключение по главе 4.

1. Установлен особый характер взаимодействия фтороводородной кислоты с водным раствором нитрата бария, в результате которого образуется гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ не зависимо от стехиометрии и концентрации реагентов. При длительной отмывке большим количеством воды гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ 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, склонного к спеканию до высоких значений плотности, перспективного для изготовления оптической керамики. (Кислородсодержащие продукты пирогидролиза вызывают оптическое поглощение в керамике, значительно ухудшая ее качество.)

2. 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 фтороводородной 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.

3. При использовании в качестве фторирующего агента фторида аммония область осаждения твердых растворов в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ на основе фторида лантана шире, но область осаждения однофазных твердых растворов на основе фторида бария шире при использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты.

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

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

6. Определено характерное строение исследуемых объектов (ксерогелей): первичные наночастицы размером 20-30 нм образуют агломераты размером порядка 10^2 нм. Эти агломераты срастаются в «скелет» с множественными полостями и каналами размером $\sim 10^2$ нм. Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы дегидратации при нагревании в вакууме. Отмечено наличие нескольких типов взаимодействия с молекулами воды: в объеме пор, на поверхности частиц, в структуре. При нагревании в вакууме до 600°C образцы остаются прозрачными.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ.

5.1. Синтез люминофоров

В результате исследований по синтезу и фазообразованию (главы 3 и 4) в бинарных системах неорганических фторидов были сформулированы основные закономерности и выделены перспективные матрицы для последующего легирования для получения различных наноматериалов фотоники. Основной интерес представляют твердые растворы переменного состава со структурами флюорита и тисонита. Ниже будут представлены варианты практического применения полученных результатов.

Как было показано выше, варьирование параметров синтеза влияет на параметры получаемых образцов. На примере ап-конверсионног люминофора фторида кальция, солегированного иттербием и эрбием, будет продемонстрировано влияние методики синтеза на люминесцентные характеристики нанопорошков.

Были синтезированы ²² нанопорошки номинального состава $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$ с использованием различных условий осаждения. Все синтезированные образцы однофазные, проиндицированы в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (параметры решетки приведены в таблице 5.1). На рисунке представлено сравнение рентгенограмм чистого фторида кальция и легированных образцов. На рентгенограмме чистого фторида кальция отсутствует отражение (200), которое проявляется для твердых растворов на основе фторида кальция.

²² Р.Г. Вахренев, М.Н. Маякова, С.В. Кузнецов, А.В. Рябова, Д.В. Поминова, В.В. Воронов, П.П. Федоров. 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.

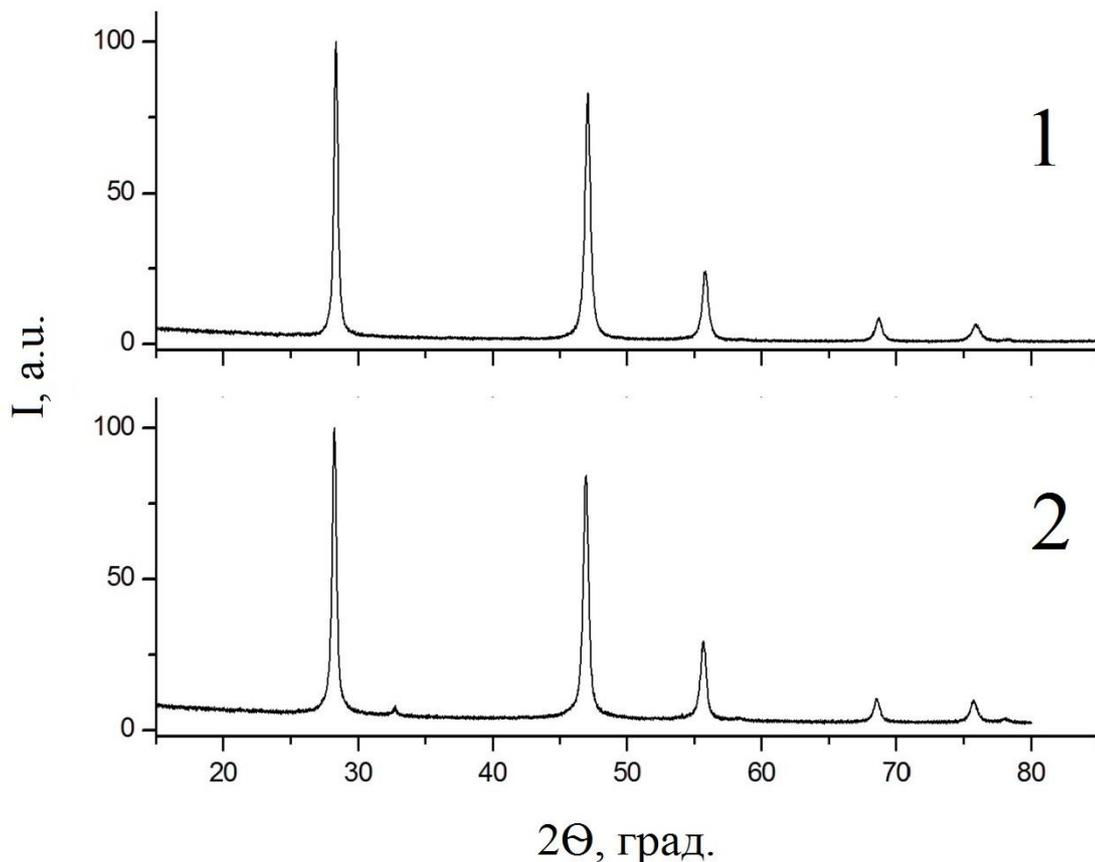


Рисунок 0.1. Рентгенограммы CaF_2 и $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$.

Синтезированные образцы гидратированны, что приводит к тушению люминесценции. Процесс дегидратации идет в 2 стадии, которые согласно кривой DTG заканчиваются при температурах 188 °С и 407 °С. Изменение веса по кривой TG заканчивается при температуре 500 °С. Для обеспечения полноты дегидратации была выбрана температура 600 °С. В результате термообработки образцы не изменяют фазовый состав, сужение пиков на рентгенограмме говорит об увеличении размеров кристаллитов в результате нагрева. На рисунке 5.2 приведены спектры ап-конверсионной люминесценции.

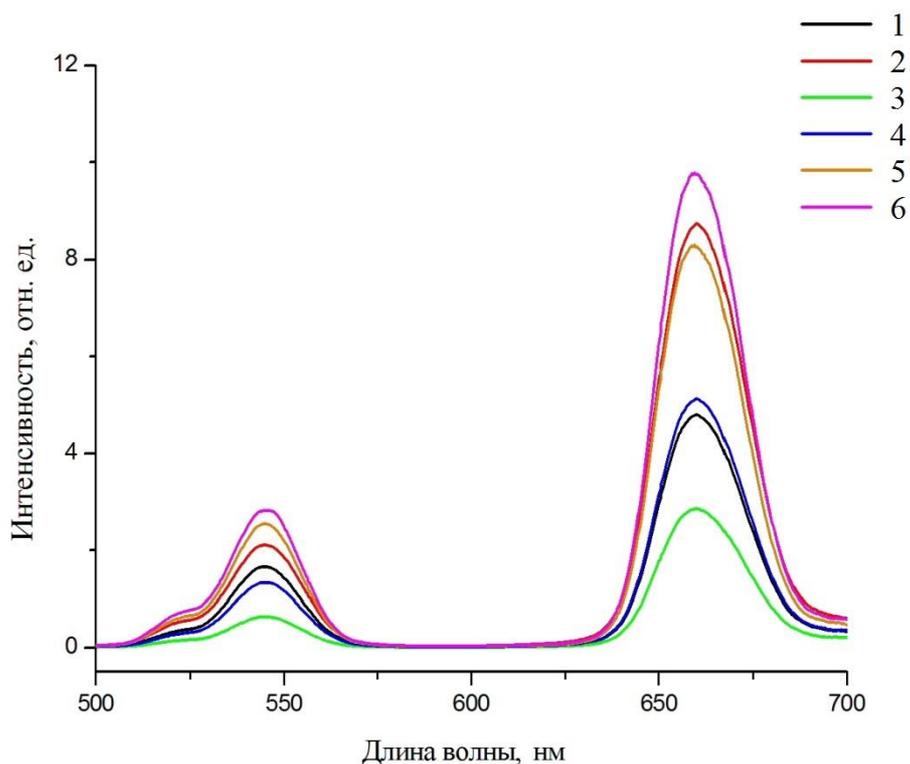


Рисунок 0.2. Спектры люминесценции образцов $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$: (в соответствии с №п, данные таблицы): №1 (1), №5 (2), №6 (3), №7 (4), №3 (5), №4 (6).

Таблица 5.1. Условия синтеза, параметры решетки и величины энергетического выхода для состава $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$.

№	Порядок подачи реагентов	Фторирующий агент, (концентрация)	Центрифугирование	Энергетический выход, %	Параметр решётки, Å
1	Прямой	HF (5 об.%)	Нет	1.30	5.4779
2	Обратный, быстрое сливание	HF (47%)	Нет	1.14	5.4796
3	Обратный	HF (5 об.%)	Нет	2.20	5.4772
4	Обратный	HF (5 об.%)	Да	2.75	5.4762
5	Обратный	NH_4F	Нет	2.02	5.4754
6	Прямой	NH_4F	Нет	1.00	5.4752
7	Прямой, быстрое сливание	NH_4F	Да	1.66	5.4772
8	Прямой	HF(5 об.%)	Да	1.19	5.4749
9	Прямой	NH_4F	Да	1.30	5.4749
10	Обратный	NH_4F	Да	1.60	5.4754

Были проведены синтезы твёрдого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ при различных концентрациях Yb и Er методикой «прямого» синтеза с центрифугой,

фторирующим агентом являлась HF. Величины параметра решетки и энергетического выхода представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Результаты синтезов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$

№	Состав	Энергетический выход, %	Параметр решетки, Å
1	$\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$	1.19	5.4749
2	$\text{Ca}_{0.93}\text{Yb}_{0.06}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.07}$	2.43	5.4762
3	$\text{Ca}_{0.92}\text{Yb}_{0.06}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.08}$	1.54	5.4772
4	$\text{Ca}_{0.91}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.09}$	0.59	5.4781
5	$\text{Ca}_{0.90}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.1}$	1.23	5,4798
6	$\text{Ca}_{0.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.11}$	1.43	5,480
7	$\text{Ca}_{0.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.12}$	2.14	5,4809

5.2. Сцинтилляционные материалы²³

Монокристаллический BaF_2 применяется как сцинтилятор, в нем присутствуют две полосы излучения при высокоэнергетичном возбуждении: широкая экситонная полоса - медленная компонента (время высвечивания 620 нс, длина волны 300 нм) и сверхбыстрая компонента (время высвечивания ~1 нс, длина волны 220 нм), представляющая наибольший практический интерес. Введение в состав монокристаллического или керамического материала легирующих добавок позволяет подавить нежелательное свечение фторида бария в области 4 эВ (310 нм) при сохранении световыхода быстрой компоненты. Нанопорошки, синтезированные методом соосаждения из водных растворов, после сушки гидратированны и без дополнительной термообработки (550 °С, скорость нагрева 110 град./мин., время выдержки 120 мин.) не люминесцируют. После отжига рентгеновское возбуждение вызывает люминесценцию в области 320 нм. Положение полосы люминесценции в нанопорошках практически совпадает с положением собственной полосы BaF_2 , приписываемой в кристаллах излучению автолокализованного экситона. Интенсивность люминесценции в шихте сравнима с интенсивностью люминесценции в монокристалле (рисунок 0.3)²⁴.

²³ S.Kh. Batygov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. X-RAY LUMINESCENCE OF $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ POWDERS // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014, V. 5, No. 6, p.752-756.

²⁴ Автор выражает благодарность сотруднику ИОФ РАН Батыгову С.Х. за проведение исследований рентгенолюминесценции.

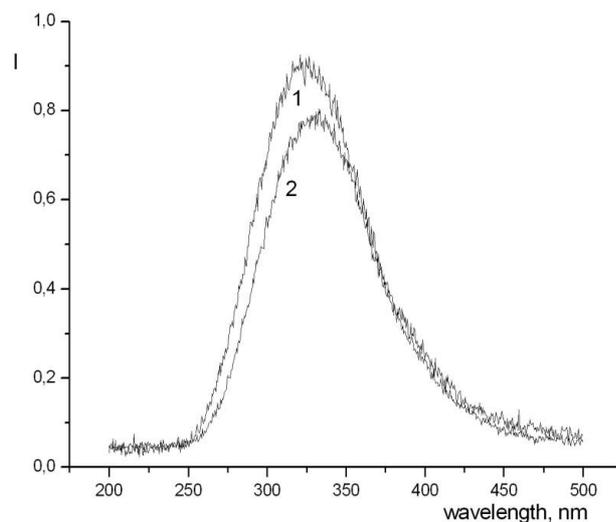


Рисунок 0.3. Спектры рентгенолюминесценции BaF_2 : 1-монокристалл, 2 – нанопорошок.

Можно отметить, что легирование церием фторида бария приводит к снижению интенсивности его собственной линии на длине волны 320 нм, но в нанопорошке, в отличие от монокристаллов и керамических образцов, при низких концентрациях церия отсутствуют полосы, которые можно было бы приписать церию в BaF_2 . Для керамики и монокристаллов фторида бария, номинального состава $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{F}_{2.001}$ характерна сравнительно быстрая люминесценция, связанная с $5d-4f$ переходами в ионе Ce^{3+} [144-148]. Однако, для синтезированных нанопорошков не наблюдалось аналогичных линий связанных с таким типом люминесценции Ce^{3+} , а подавление линии люминесценции BaF_2 было намного меньше, чем ожидалось. Так же было отмечено, что увеличение концентрации церия в легированных образцах вызывало смещение линии люминесценции в сторону более длинноволновой части спектра (рисунок 0.4.). Такое незначительное влияние легирующей примеси церия на люминесценцию BaF_2 и отсутствие линий, связанных с люминесценцией Ce^{3+} , в зарегистрированных спектрах указывают на то, что церий не входил в матрицу BaF_2 во время соосаждения из водных растворов и образовывал дополнительную твердую фазу. По-видимому, при осаждении образовывался гидрофторид бария (более подробно в главе 4), не обладающей такой изоморфной ёмкостью, как фторид бария. Церий входит в решетку фторида бария только на следующем этапе, при синтезе керамики горячего прессования.

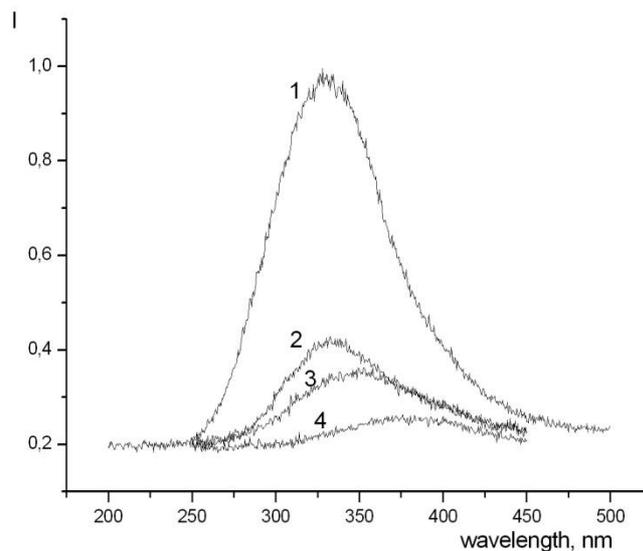


Рисунок 0.4. Спектры люминесценции нанопорошков фторида бария с различной концентрацией легирующей добавки, осажденных с использованием HF: 1 – чистый фторид бария, 2 – $\text{Ba}_{0.9999}\text{Ce}_{0.0001}\text{F}_{2.0001}$, 3 – $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{F}_{2.001}$, 4 – $\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{F}_{2.01}$

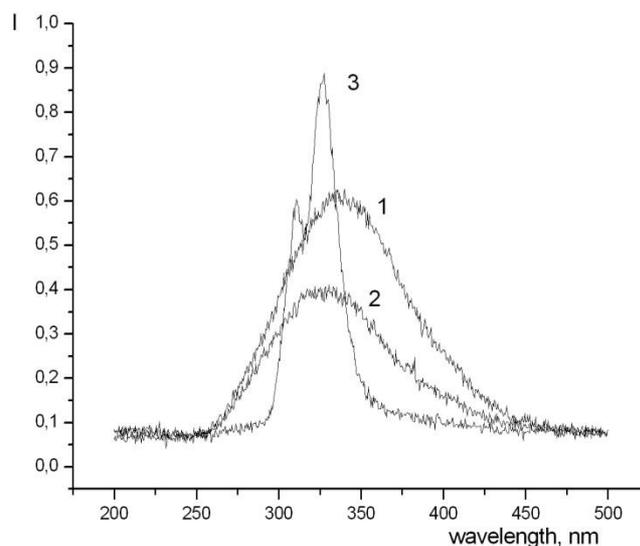


Рисунок 0.5. Спектры рентгенолюминесценции нанопорошков и керамики $\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{F}_{2.1}$: 1 – осаждение HF, 2 – осаждение NH_4F , 3 – керамика

Керамические материалы, полученные на основе шихты номинального состава $\text{Ba}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{F}_{2.12}$ показали наилучшие результаты. Медленная собственная люминесценция фторида бария в данных образцах замещена быстрой цериевой люминесценцией. Использование в качестве осадителя (на этапе синтеза шихты) фтороводородной кислоты позволяет получить материалы с более интенсивной

остовно-валентной люминесценцией (полоса 315-317 нм). Однако цериевая (полосы 306 и 323 нм) люминесценция выше в случае использование в качестве осадителя (на этапе синтеза шихты) фторида аммония. Последующая обработка готовой керамики в атмосфере CF_4 позволяет уменьшить количество анионных дефектов, что приводит к увеличению интенсивности цериевой люминесценции (полосы 306 и 323 нм) В таблице 5.5.1 приведены значения интегрального световыхода для быстрой (209-245нм) и медленной (245-450нм) компонент. Спектр остовно-валентной люминесценции смещен в коротковолновую область, что свидетельствует о перепоглощении длинноволнового края этой полосы.

По значениям интегрального световыхода для быстрой компоненты, а так же по отношению интегрального световыхода быстрой компоненты к медленной можно также сделать вывод о наиболее благоприятных условиях синтеза: использование в качестве осадителя фтороводородной кислоты и отжиг керамики в атмосфере CF_4 .

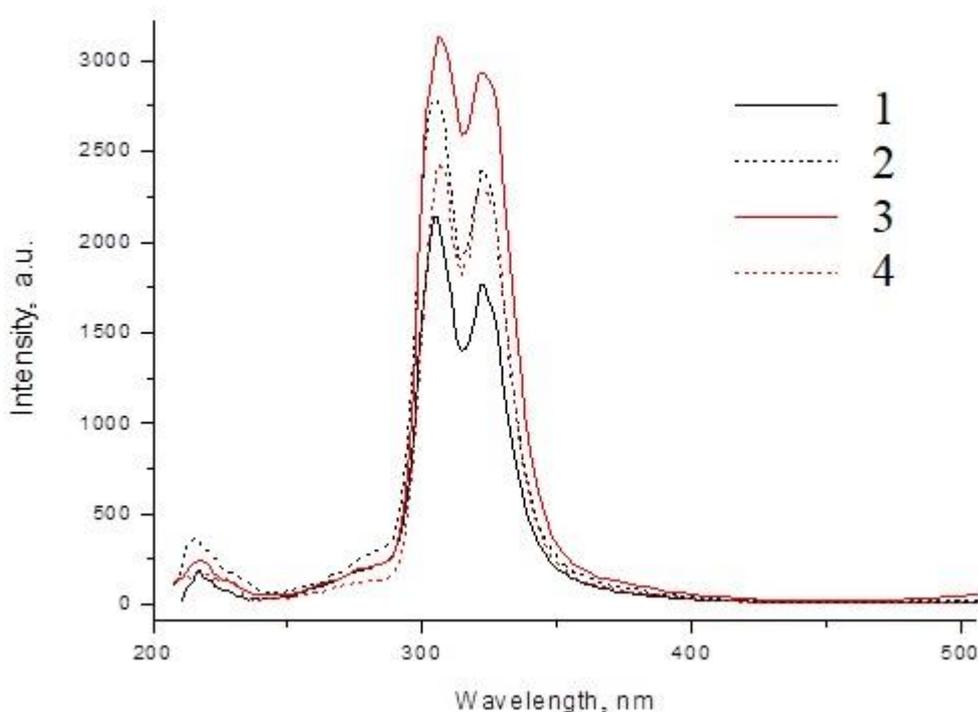


Рисунок 0.6. Спектры люминесценции шихты и керамики $Ba_{0.88}Ce_{0.12}F_{2.12}$: 1 – осаднение HF, 2 – осаднение HF, обработка CF_4 , 3 – осаднение NH_4F , 4 – осаднение NH_4F , обработка CF_4 ,

Аналогичные исследования рентгенолюминесценции были проведены для керамических образцов, синтезированных из порошков с добавлением в качестве легирующей примеси Sc^{3+} . Наиболее хорошие результаты были получены при добавлении 0,2 мол.% легирующей добавки. На рисунке 0.7 представлены спектры рентгенолюминесценции керамики, полученной из порошков номинального состава $\text{Ba}_{0,998}\text{Sc}_{0,002}\text{F}_{2,002}$ синтезированных с использованием различных типов фторирующих агентов. При использовании в качестве осадителя на этапе синтеза порошка-прекурсора фтороводородной кислоты получены образцы с более интенсивным излучением сверхбыстрой компоненты.

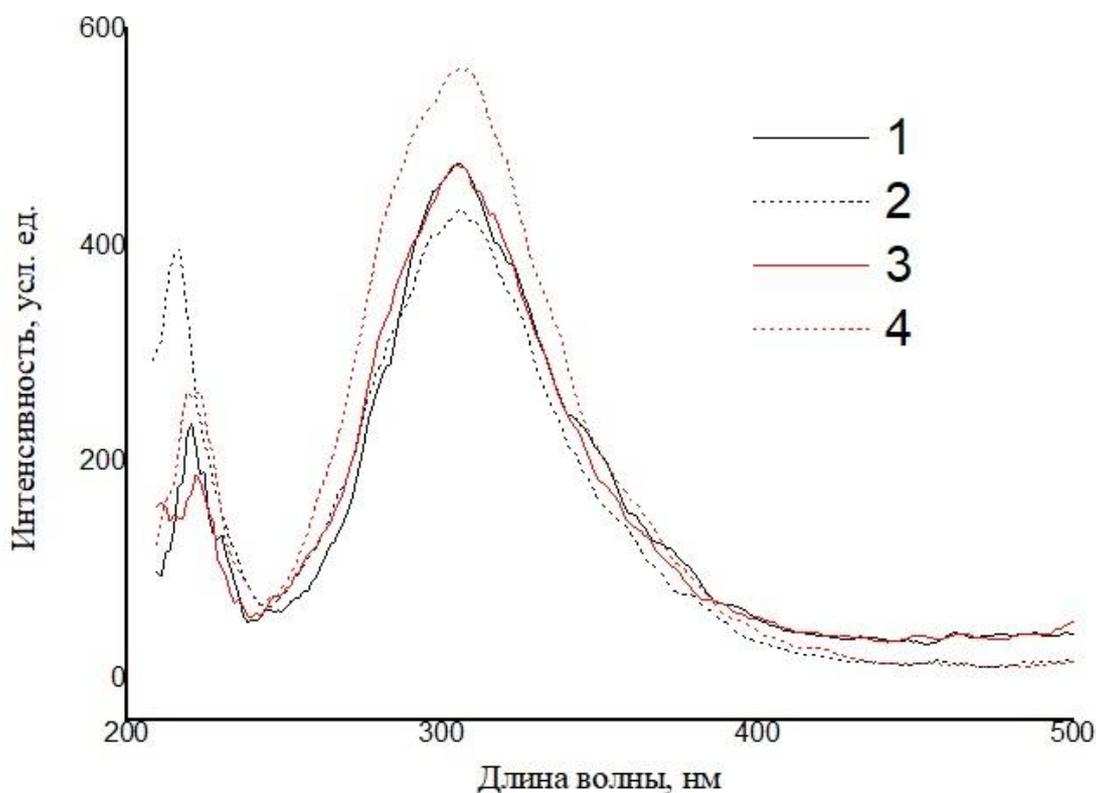


Рисунок 0.7. Спектры рентгенолюминесценции керамики, полученной из порошков номинального состава $\text{Ba}_{0,998}\text{Sc}_{0,002}\text{F}_{2,002}$, синтезированных с использованием различных типов фторирующих агентов. 1 - осаждение HF, 2 - осаждение HF, обработка CF_4 , 3 - осаждение NH_4F , 4 - осаждение NH_4F , обработка CF_4 .

В таблице 5.1 приведены абсолютные значения световыхода (интеграл под кривой в относительных единицах: для медленной (цериевой) полосы и для быстрой (коротковолновой) полосы).

Таблица 5.1. Значения интегрального световыхода для быстрой (209-245нм) и медленной (245-450нм) компонент:

№		Fast	Normalized Fast	Slow	Fast/Slow
1	$Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (HF)	2700	0,28096	80600	0,0335
2	$Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (HF, CF ₄)	7711	0,80239	109989	0,07011
5	$Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (HF)	4467	0,46483	37479	0,11919
6	$Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (HF, CF ₄)	7868	0,81873	34115	0,23063
7	$Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (NH ₄ F)	4283	0,44568	38279	0,11189
8	$Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (NH ₄ F, CF ₄)	5768	0,60021	44628	0,12925
9	$Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (NH ₄ F)	4981	0,51831	130843	0,03807
10	$Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (NH ₄ F, CF ₄)	3797	0,39511	93853	0,04046

Для двух наиболее удачных образцов $Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (HF, CF₄) и $Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (HF, CF₄) изменена кинетика рентгенолюминесценции (рисунки 0.8 и 0.9 соответственно). Время жизни медленной компоненты рентгенолюминесценции для образца $Ba_{0,88}Ce_{0,12}F_{2,12}$ (HF, CF₄) составляет 320 ± 20 нс, для образца $Ba_{0,998}Sc_{0,002}F_{2,002}$ (HF, CF₄) – 441 ± 45 нс это же значение для монокристаллического фторида бария составляет 620 нс. Это также свидетельствует о значительном уменьшении вклада медленной компоненты излучения для данных образцов.

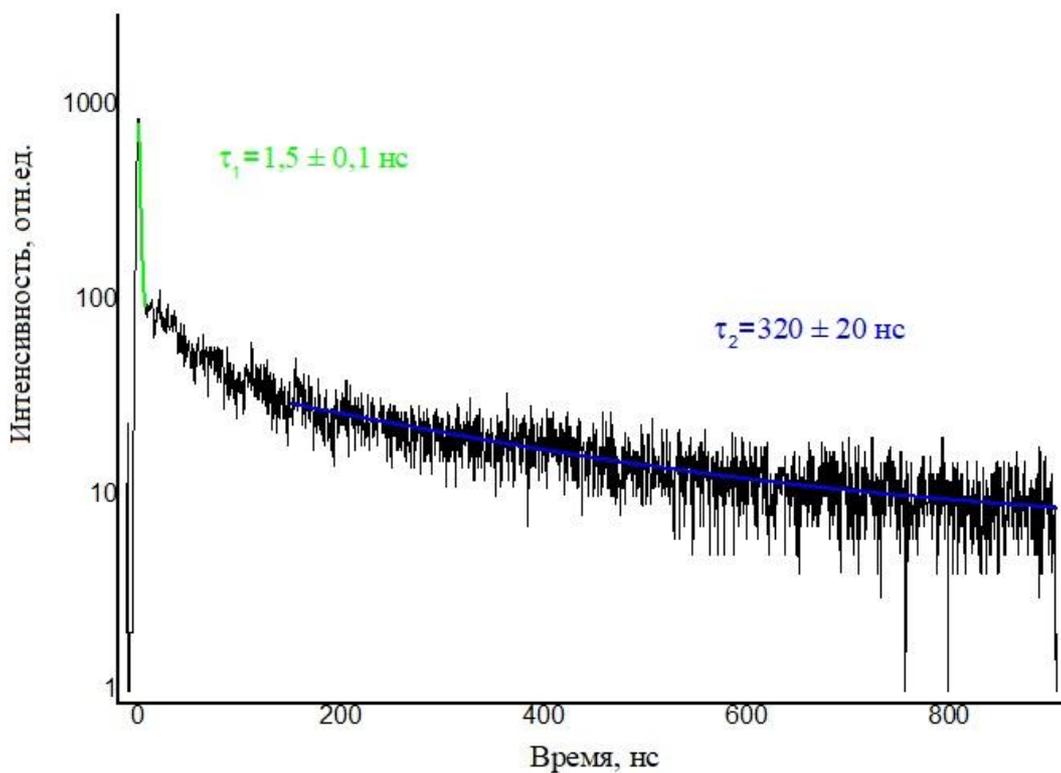


Рисунок 0.8. Кинетика рентгенолюминесценции образца номинального состава «Ba_{0.88}Ce_{0.12}F_{2.12}»

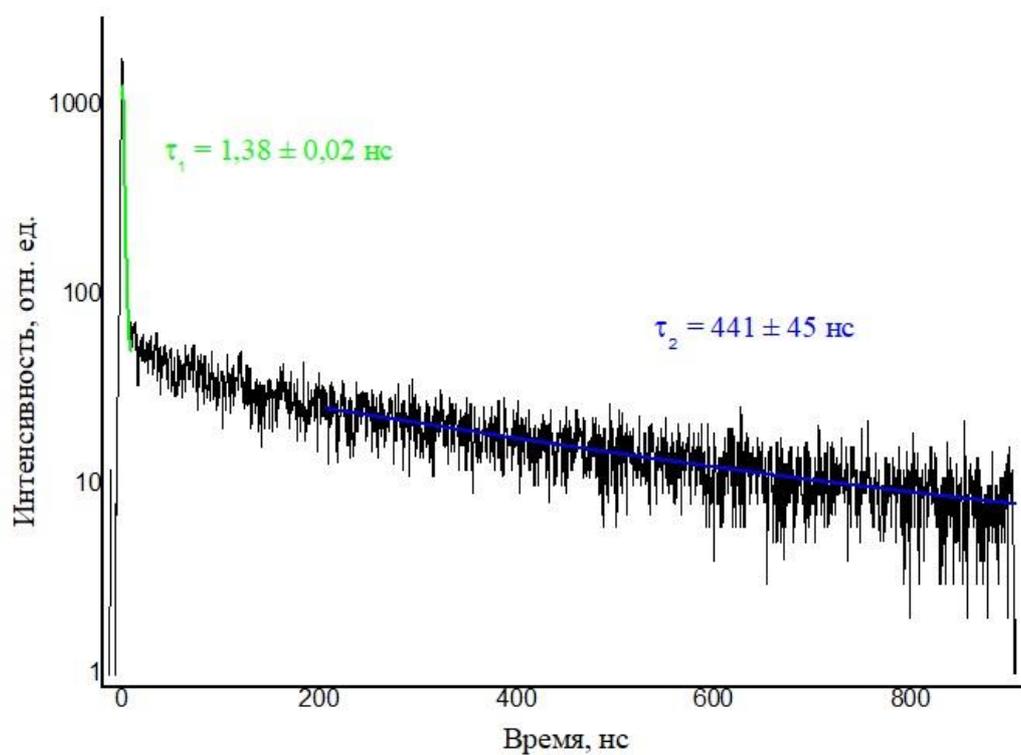


Рисунок 0.9. Кинетика рентгенолюминесценции образца номинального состава «Ba_{0.998}Sc_{0.002}F_{2.002}»

5.3. Нанофториды в алмазной матрице²⁵

При синтезе трифторида европия методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре была получена неравновесная высокотемпературная фаза α -EuF₃. На рисунке 0.10. представлена рентгенограмма однофазного порошка фторида европия, со структурой типа тисонита (пр.гр. $P-3c1$), рассчитанные параметры решетки составили $a = 6,9191$ (1), $c = 7,0967$ (1) Å (параметры решетки полностью согласуются с литературными данными, JCPDS 32-0373). Рассчитанный размер областей когерентного рассеяния составил около 37 нм.

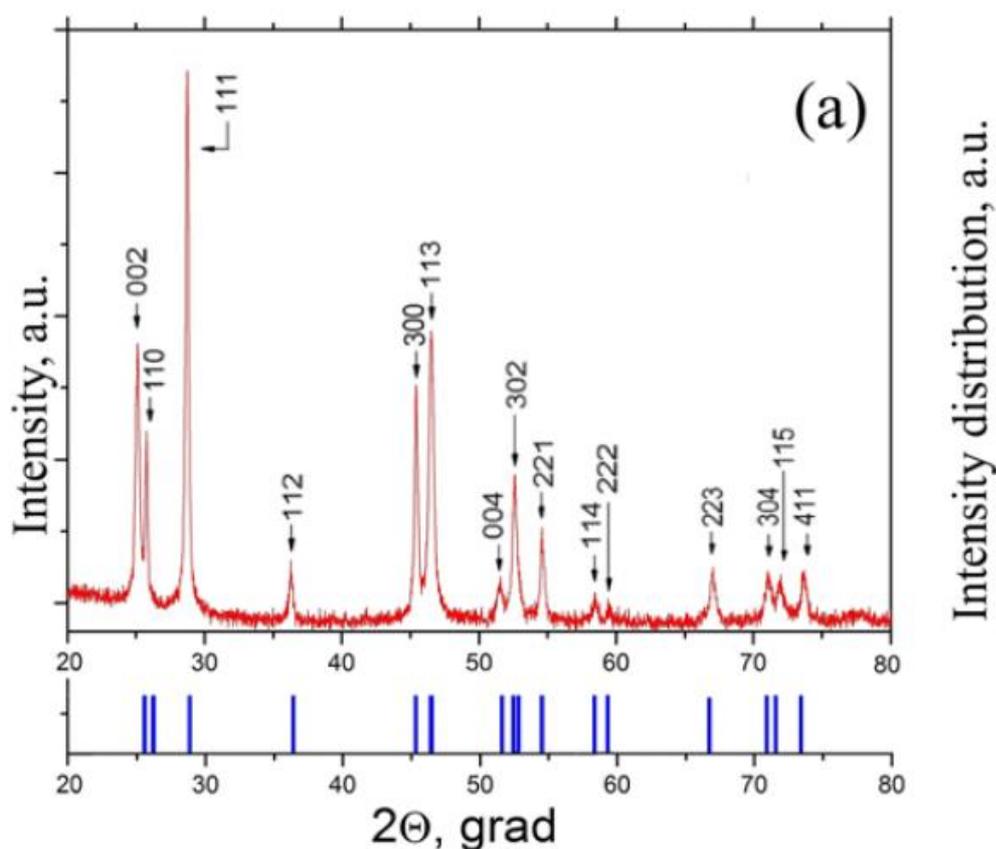


Рисунок 0.10. Рентгенограмма фторид европия

²⁵ V. Sedov, S. Kuznetsov, V. Ralchenko, M. Mayakova, S. Savin, K. Zhuravlev, A. Martyanov, I. Romanishkin, A. Khomich, P. Fedorov, V. Konov. Diamond-EuF₃ Nanocomposites with Bright Orange Photoluminescence // Diamond & Related Materials. 2017. v.72, p.47-52.

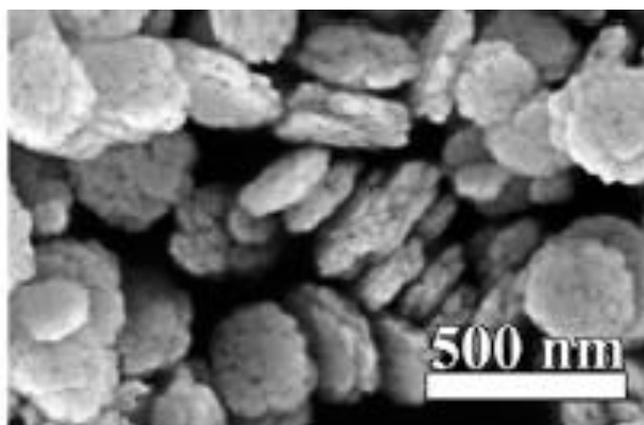


Рисунок 0.11. Изображение СЭМ образца номинального состава EuF_3 .

С использованием водной суспензии нанопорошка фторида европия (концентрация 0,1 мас.%, по данным DLS размер отдельных наночастиц составил 100–400 нм, а также было обнаружено меньшее количество более крупных агломератов размером 600–2000 нм), синтезированного методом соосаждения из водных растворов, был получен ²⁶ новый алмазно-редкоземельный композитный материал с встроенными в микрокристаллические алмазные пленки наночастицами EuF_3 , которые демонстрируют сильную фотолюминесценцию в оранжевой части видимого спектра. Синтез вышеупомянутого композита включает в себя размещение наночастиц EuF_3 на алмазной подложке и последующее покрытие их дополнительным поликристаллическим алмазным слоем, выращенным посредством микроволнового плазменного химического осаждения из паровой фазы (CVD). Полученные композитные пленки демонстрируют высокоинтенсивную локализованную фотолюминесценцию при 612 нм с временем затухания 0,34 мс, которое генерируется EuF_3 .

²⁶ Автор выражает благодарность сотрудникам ИОФ РАН Ральченко В. Г., Седову В.С. и Мартьянову А.А. за практическое использование полученных результатов по синтезу нанопорошков для изготовления люминесцентных алмазных композитов.

5.4. Нанопториды в целлюлозной матрице²⁷

Полимерно-неорганические композитные пленки, содержащие частицы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, для визуализации двухмикронного излучения, создают однородно диспергированные композиции с преобразованными с повышением частоты частицами без растрескивания или отслаивания пленки. Реакции в системе CaF_2 - HoF_3 (как было показано в главе 3) приводят к осаждению только твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$. Были синтезированы порошки твердых растворов на основе фторида кальция состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,005; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,01$). Были получены слабо агломерированные нанопорошки с размером частиц 9–45 нм в наночастицы флюоритовой фазы в виде водных дисперсий (коллоидные растворы) размером 5–9 нм (причем размер кристаллитов уменьшается с ростом концентрации гольмия). Дополнительная термическая обработка указанных осадков при 750°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ позволила полностью удалить пиролитический углерод из отожженных образцов. Все полученные образцы однофазны и представляют собой твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5,46295\text{-}2301\text{ \AA}$).

Поверхность наночастиц²⁸ была модифицирована “in situ” цитратными комплексами $\text{Cit}@Ca_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, а затем ряд полимерно-неорганических композитных пленок был приготовлен путем смешивания водных дисперсий вышеупомянутых ингредиентов содержащих метилцеллюлозу с включенными нанокристаллами целлюлозы и синтезированные наночастицы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ типа флюорита или термически обработанные частицы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ с последующим образованием пленки на полистирольном носителе (сушка на воздухе при комнатной температуре, а затем при 85°C). В отличие от порошков, нанокompозитные пленки обладали достаточной прозрачностью (около 80% в видимой области спектра), что сравнимо с прозрачностью пленок метилцеллюлозы и метилцеллюлозаноцеллюлозы, добавление нанопорошка $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, отожженного при 750°C , привело к снижению прозрачности пленки

²⁷ P. P. Fedovov, A.A.Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V.Voronov, A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, M. V.Chernov, M.N. Mayakova, D.V. Pominova, O.V. Uvarov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A.A. Pynenkov, K.N. Nischev. Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/ CaF_2 :Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualize. J. Fluorine Chem. 2017. V. 202. P. 9-18.

²⁸ Работа была проведена в ИОФ РАН Лугининой Анной Александровной.

до 50%. Исследование спектров люминесценции²⁹ легированного гольмием фторида кальция показало, что нанопорошки $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,11$), отожженные при 750°C , можно использовать в качестве визуализаторов двухмикронного лазерного излучения (наибольшая спектральная плотность мощности для вышеупомянутых люминофоров наблюдалась для порошка $\text{Ca}_{0,92}\text{Ho}_{0,08}\text{F}_{2,08}$). Был предложен способ визуализации ближнего инфракрасного (ИК) лазерного излучения с использованием приготовленных композитных пленок метилцеллюлоза/наноцеллюлоза/ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, такие пленки могут быть использованы в качестве ИК-визуализаторов в современной медицине, лазерной спектроскопии, световых технологиях и др.

5.5. Заключение по главе 5

1. Отработаны лабораторные методики синтеза люминесцентных порошков неорганических фторидов. В качестве матриц выделены: CaF_2 , $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Предложено легирование ионами Ho^{3+} , для получения визуализатора для лазерной настройки и работы в диапазоне спектра 2 мкм; легирование парами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ для получения ап-конверсионных люминофоров; $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ для получения даун-конверсионных люминофоров.

3. Отработаны лабораторные методики синтеза 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, содержащих гидрофторид бария ($\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$) и фторид церия, в процессе синтеза керамики методом горячего прессования церий (III) вошел в решетку фторида бария.

4. Осуществлен синтез наночастиц фторидов требуемого фазового и гранулометрического составов для последующего их внедрения в композитные алмазные матрицы.

²⁹ Исследование спектров люминесценции Ho^{3+} проведено в МГУ им. Н.П. Огарева Ляпиным А.А.

5. Осуществлен синтез и исследование люминесцентных наночастиц фторидов требуемого фазового и гранулометрического составов для последующего совместного соосаждения с получением композитных полимерно-неорганические пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено систематическое исследование систем MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, R = Sc, Y, Bi, La, Ce, Eu, Ho$) 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 $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита и $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ со структурой тисонита, для которых определены условия стабильности (до $600^\circ C$). Отмечено, что кроме фазы переменного состава со структурой флюорита в системе $BaF_2 - ScF_3$ происходит формирование стабильного соединения $Ba_3Sc_2F_{12}$.
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 ($BaSc_2F_8 \cdot 2H_2O$), или солей оксония ($(H_3O)R_3F_{10} \cdot nH_2O$), или просто формированию гидратных оболочек на поверхности наночастиц.
4. В бинарных системах неорганических фторидов BaF_2-YF_3 и BaF_2-ScF_3 впервые получены и определены условия стабильности соединений $(H_3O)Y_3F_{10} \cdot nH_2O$ и $BaSc_2F_8 \cdot 2H_2O$, соответственно.
5. Экспериментально продемонстрирован механизм неклассического роста монокристаллов путем агломерации нанопорошков на примере систем BaF_2-BiF_3 , BaF_2-YF_3 , BaF_2-CeF_3 .
6. Экспериментально продемонстрирован на примере модельной системы BaF_2-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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Li C. X., Lin J. Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Т. 20, № 33. – С. 6831-6847.
2. Mao Y., Park T. J., Zhang F., Zhou H., Wong S. S. Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis // *Small*. – 2007. – Т. 3, № 7. – С. 1122-1139.
3. Yan Z. G., Yan C. H. Controlled synthesis of rare earth nanostructures // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – Т. 18, № 42. – С. 5046-5059.
4. Feng W., Sun L. D., Zhang Y. W., Yan C. H. Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Т. 254, № 9-10. – С. 1038-1053.
5. Functionalized inorganic fluorides: synthesis, characterization and properties of nanostructured solids. / Tressaud A.: John Wiley & Sons, 2010.
6. Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids. / (ed.) T. A.: Wiley-VCH, 2010.
7. Zhang Q. Y., Huang X. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors // *Progress in Materials Science*. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 353-427.
8. Kuznetsov S. V., Osiko V. V., Tkatchenko E. A., Fedorov P. P. Inorganic nanofluorides and nanocomposites based on them // *Uspekhi Khimii*. – 2006. – Т. 75, № 12. – С. 1193-1211.
9. He X. X., Wang K. M., Cheng Z. In vivo near-infrared fluorescence imaging of cancer with nanoparticle-based probes // *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2010. – Т. 2, № 4. – С. 349-366.
10. Wang F., Tan W. B., Zhang Y., Fan X. P., Wang M. Q. Luminescent nanomaterials for biological labelling // *Nanotechnology*. – 2006. – Т. 17, № 1. – С. R1-R13.
11. Shen J., Sun L. D., Yan C. H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications // *Dalton Transactions*. – 2008.10.1039/b805306e № 42. – С. 5687-5697.
12. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Nanofluorides // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – Т. 132, № 12. – С. 1012-1039.
13. Справочник по неорганической химии. / Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. – Москва: «Химия», 1987.

14. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – Т. 45. – С. S268-S291.
15. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. / Sobolev B. P. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
16. Кристаллохимия. / Бокий Г. Б. – Москва: Наука, 1971
17. Fedorov P. Association of point defects in non-stoichiometric $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ fluorite-type solid solutions // Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia. – 1991. – С. 349-381.
18. Голубев А., Симонов В. Сверхструктуры на базе флюорита // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 3. – С. 478-487.
19. Sorokin N. Superionic transport in solid fluoride solutions with a fluorite structure // Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Т. 42, № 7. – С. 744-759.
20. Sobolev B., Fedorov P. Phase Diagrams of the $CaF_2-(Y, Ln)F_3$ Systems I. Experimental // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – Т. 60, № 1. – С. 33-46.
21. Федоров П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 11. – С. 1825-1844.
22. Svantner M., Mariani E., Fedorov P. P., Sobolev B. P. SOLID-SOLUTION WITH FLUORITE STRUCTURE IN THE CaF_2-LaF_3 SYSTEM // Kristall Und Technik-Crystal Research and Technology. – 1979. – Т. 14, № 3. – С. 365-369.
23. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. PHASE-DIAGRAMS OF $BaF_2-(Y, Ln)F_3$ SYSTEMS // Journal of the Less-Common Metals. – 1982. – Т. 85, № 2. – С. 155-170.
24. Gredin P., Dekozak A., Querton M., Renaudin J., Ferey G. COMPLEX COPPER(II) FLUORIDES .15. THE TERNARY-SYSTEM $BaF_2-CuF_2-ScF_3$ // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 1993. – Т. 619, № 6. – С. 1088-1094.
25. Buchinskaya I. I., Fedorov P. P. Lead difluoride and related systems // Russian chemical reviews. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 371-400.
26. Warf J. C., Cline W., Tevebaugh R. D. Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides // Analytical Chemistry. – 1954. – Т. 26, № 2. – С. 342-346.
27. Banks C. V., Burke K. E., Laughlin J. W. O. // Anal . Chim . Acta. – 1958. – Т. 19. – С. 230.
28. Susumu Y., Kim J.-H., Takashima M. // Solid State Sci . – 2002. – Т. 4. – С. 1481.

29. . I. T., . Y. Y., . K. Y., . M. Y., . M. // Nucl . Instrum . Methods Phys . Res . , А , . – 2000. – Т. 443. – С. 126.
30. Е.И. А., М.П. Б., Ф.В. К., А.В. Н. Полиморфизм BiF_3 при высоком давлении // Журнал неорганической химии. – 1981.
31. Михайлов М.А. , Е.П. О. // Сообщение Дальневосточного филиала СО АН СССР. – 1958. – Т. 9, № 13.
32. Фёдоров П.П. , Бондарева О.С. , Стасюк В.А. , Скорохватов М.Д. , Соболев Б.П. , П.И. Ф. // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42. – С. 698.
33. Ruprecht B., Wilkening M., Steuernagel S., Heitjans P. Anion diffusivity in highly conductive nanocrystalline $\text{BaF}(2):\text{CaF}(2)$ composites prepared by high-energy ball milling // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Т. 18, № 44. – С. 5412-5416.
34. Duevel A., Wilkening M., Wegner S., Feldhoff A., Sepelak V., Heitjans P. Ion conduction and dynamics in mechanothesized nanocrystalline BaLiF_3 // Solid State Ionics. – 2011. – Т. 184, № 1. – С. 65-69.
35. Xu K., Mao C., Geng J., Zhu J.-J. The synthesis of PbF_2 nanorods in a microemulsion system // Nanotechnology. – 2007. – Т. 18, № 31.
36. Zhu L., Meng J., Cao X. Synthesis and photoluminescent properties of silica-coated $\text{LaCeF}_3 : \text{Tb}$ nanocrystals // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 383-386.
37. Dambournet D., Eltanamy G., Vimont A., Lavalley J.-C., Goupil J.-M., Demourgues A., Durand E., Majimel J., Rudiger S., Kemnitz E., Winfield J. M., Tressaud A. Coupling sol-gel synthesis and microwave-assisted techniques: A new route from amorphous to crystalline high-surface-area aluminium fluoride // Chemistry-a European Journal. – 2008. – Т. 14, № 20. – С. 6205-6212.
38. Bednarkiewicz A., Nyk M., Samoc M., Streck W. Up-conversion FRET from $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaYF}_4$ Nanophosphor to CdSe Quantum Dots // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Т. 114, № 41. – С. 17535-17541.
39. Quan Z., Yang P., Li C., Yang J., Yang D., Jin Y., Lian H., Li H., Lin J. Shape and Phase-Controlled Synthesis of KMgF_3 Colloidal Nanocrystals via Microwave Irradiation // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Т. 113, № 10. – С. 4018-4025.
40. Sun X., Zhang Y.-W., Du Y.-P., Yan Z.-G., Si R., You L.-P., Yan C.-H. From trifluoroacetate complex precursors to monodisperse rare-earth fluoride and oxyfluoride nanocrystals with diverse shapes through controlled fluorination in solution phase // Chemistry-a European Journal. – 2007. – Т. 13, № 8. – С. 2320-2332.

41. Du Y.-P., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H. Optically active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from metal trifluoroacetate precursors // Dalton Transactions. – 2009.10.1039/b909145a № 40. – C. 8574-8581.
42. Du Y.-P., Sun X., Zhang Y.-W., Yan Z.-G., Sun L.-D., Yan C.-H. Uniform Alkaline Earth Fluoride Nanocrystals with Diverse Shapes Grown from Thermolysis of Metal Trifluoroacetates in Hot Surfactant Solutions // Crystal Growth & Design. – 2009. – T. 9, № 4. – C. 2013-2019.
43. Yin A., Zhang Y., Sun L., Yan C. Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal NaYF₄ : Yb,Tm nanocrystals // Nanoscale. – 2010. – T. 2, № 6. – C. 953-959.
44. Qin R., Song H., Pan G., Hu L., Yu H., Li S., Bai X., Fan L., Dai Q., Ren X., Zhao H., Wang T. Polyol-mediated syntheses and characterizations of NaYF₄, NH₄Y₃F₁₀ and YF₃ nanocrystals/sub-microcrystals // Materials Research Bulletin. – 2008. – T. 43, № 8-9. – C. 2130-2136.
45. Liang X., Wang X., Wang L., Yan R., Peng Q., Li Y. Synthesis and characterization of ternary NH₄Ln₂F₇ (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) nanocages // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2006.10.1002/ejic./200600076 № 11. – C. 2186-2191.
46. Quan Z., Yang D., Li C., Yang P., Cheng Z., Yang J., Kong D., Li J. SrF₂ hierarchical flowerlike structures: Solvothermal synthesis, formation mechanism, and optical properties // Materials Research Bulletin. – 2009. – T. 44, № 5. – C. 1009-1016.
47. Vetrone F., Naccache R., Mahalingam V., Morgan C. G., Capobianco J. A. The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles // Advanced Functional Materials. – 2009. – T. 19, № 18. – C. 2924-2929.
48. Mahalingam V., Vetrone F., Naccache R., Speghini A., Capobianco J. A. Structural and optical investigation of colloidal Ln(3+)/Yb³⁺ co-doped KY₃F₁₀ nanocrystals // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – T. 19, № 20. – C. 3149-3152.
49. Aubry P., Bensalah A., Gredin P., Patriarche G., Vivien D., Mortier M. Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF₂ ceramics // Optical Materials. – 2009. – T. 31, № 5. – C. 750-753.
50. Mech A., Karbowski M., Kepinski L., Bednarkiewicz A., Streck W. Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF₄ : Eu³⁺ synthesised by wet-

- chemistry route // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – T. 380, № 1-2. – C. 315-320.
51. Karbowskiak M., Mech A., Bednarkiewicz A., Strek W., Kepinski L. Comparison of different NaGdF₄ : Eu³⁺ synthesis routes and their influence on its structural and luminescent properties // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2005. – T. 66, № 6. – C. 1008-1019.
 52. Bednarkiewicz A., Maczka M., Strek W., Hanuza J., Karbowskiak M. Size dependence on infrared spectra of NaGdF₄ nanocrystals // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – T. 418, № 1-3. – C. 75-78.
 53. Wang Z.-L., Hao J. H., Chan H. L. W. Down- and up-conversion photoluminescence, cathodoluminescence and paramagnetic properties of NaGdF(4) : Yb(3+),Er(3+) submicron disks assembled from primary nanocrystals // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – T. 20, № 16. – C. 3178-3185.
 54. Cunhai D., Mati R., Van Veggel F. // *J. Phys. Chem.* . – 2009. – T. 113. – C. 472-478.
 55. Lv Y., Wu X., Wu D., Huo D., Zhao S. Synthesis of barium fluoride nanoparticles by precipitation in ethanol-aqueous mixed solvents // *Powder Technology*. – 2007. – T. 173, № 3. – C. 174-178.
 56. Hong B.-C., Kawano K. Syntheses of CaF₂ : Eu nanoparticles and the modified reducing TCRA treatment to divalent Eu ion // *Optical Materials*. – 2008. – T. 30, № 6. – C. 952-956.
 57. Hong B.-C., Kawano K. Reduction of Eu²⁺-activated nanoparticles by unique TCRA treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – T. 451, № 1-2. – C. 276-279.
 58. Lepoutre S., Boyer D., Mahiou R. Quantum cutting abilities of sol-gel derived LiGdF₄ : Eu³⁺ powders // *Journal of Luminescence*. – 2008. – T. 128, № 4. – C. 635-641.
 59. Lezhnina M. M., Kaetker H., Kynast U. H. Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides // *Optical Materials*. – 2007. – T. 30, № 2. – C. 264-272.
 60. Zhuang J., Liang L., Sung H. H. Y., Yang X., Wu M., Williams I. D., Feng S., Su Q. Controlled hydrothermal growth and up-conversion emission of NaLnF(4) (Ln = Y, Dy-Yb) // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – T. 46, № 13. – C. 5404-5410.
 61. Li C., Yang J., Quan Z., Yang P., Kong D., Lin J. Different microstructures of ss-NaYF₄ fabricated by hydrothermal process: Effects of pH values and fluoride sources // *Chemistry of Materials*. – 2007. – T. 19, № 20. – C. 4933-4942.

62. Li C., Quan Z., Yang J., Yang P., Lin J. Highly uniform and monodisperse beta-NaYF₄ : Ln(3+) (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) hexagonal microprism crystals: Hydrothermal synthesis and luminescent properties // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – T. 46, № 16. – C. 6329-6337.
63. Zhang F., Li J., Shan J., Xu L., Zhao D. Shape, Size, and Phase-Controlled Rare-Earth Fluoride Nanocrystals with Optical Up-Conversion Properties // *Chemistry-a European Journal*. – 2009. – T. 15, № 41. – C. 11010-11019.
64. Ghosh P., Kar A., Patra A. Energy transfer study between Ce³⁺ and Tb³⁺ ions in doped and core-shell sodium yttrium fluoride nanocrystals // *Nanoscale*. – 2010. – T. 2, № 7. – C. 1196-1202.
65. Lian H. Z., Ye Z. R., Shi C. S. Surprising arching sheet-like dendrites growing from BaF₂ nanocubes // *Nanotechnology*. – 2004. – T. 15, № 11. – C. 1455-1458.
66. Ghosh P., Kar A., Patra A. Structural Changes and Spectroscopic Properties of Ce³⁺-Ion-Doped Sodium Yttrium Fluoride Nanocrystals: Influences of Sonication and Temperature // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114, № 2. – C. 715-722.
67. Schaefer H., Ptacek P., Zerzouf O., Haase M. Synthesis and Optical Properties of KYF₄/Yb, Er Nanocrystals, and their Surface Modification with Undoped KYF₄ // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – T. 18, № 19. – C. 2913-2918.
68. Ju Q., Luo W., Liu Y., Zhu H., Li R., Chen X. Poly (acrylic acid)-capped lanthanide-doped BaFCl nanocrystals: synthesis and optical properties // *Nanoscale*. – 2010. – T. 2, № 7. – C. 1208-1212.
69. Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y. Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – T. 45, № 17. – C. 6661-6665.
70. Bullock S. R., Reddy B. R., Venkateswarlu P., NashStevenson S. K. Site-selective energy upconversion in CaF₂:Ho³⁺ // *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*. – 1997. – T. 14, № 3. – C. 553-559.
71. Zhang X., Jouart J. P., Bouffard M., Mary G. SITE-SELECTIVE UP-CONVERSION LUMINESCENCE OF HO³⁺-DOPED CAF₂ CRYSTALS // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. – 1994. – T. 184, № 2. – C. 559-571.
72. Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications. Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials. / Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V.; Под ред. Tressaud A., Poepelmeier K., 2016. Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials. – 7-31 c.
73. Huang X. Y., Han S. Y., Huang W., Liu X. G. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – T. 42, № 1. – C. 173-201.

74. Fedorov P. P., Luginina A. A., Popov A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – T. 172. – C. 22-50.
75. Laihinен T. Lanthanide doped NaYF₄ up-conversion luminescence materials // – 2016.
76. Limonov M. F., De La Rue R. M. Optical Properties of Photonic Structures Interplay of Order and Disorder Preface // *Optical Properties of Photonic Structures: Interplay of Order and Disorder* / Limonov M. F., DeLaRue R. M. – Boca Raton: Crc Press-Taylor & Francis Group, 2012. – C. IX-IX.
77. Wiersma D. Laser physics - The smallest random laser // *Nature*. – 2000. – T. 406, № 6792. – C. 132-+.
78. Garcia P. D., Sapienza R., Lopez C. Photonic Glasses: A Step Beyond White Paint // *Advanced Materials*. – 2010. – T. 22, № 1. – C. 12-19.
79. Barthelemy P., Bertolotti J., Wiersma D. S. A Levy flight for light // *Nature*. – 2008. – T. 453, № 7194. – C. 495-498.
80. Aharonovich I., Castelletto S., Johnson B. C., McCallum J. C., Simpson D. A., Greentree A. D., Praver S. Chromium single-photon emitters in diamond fabricated by ion implantation // *Physical Review B*. – 2010. – T. 81, № 12.
81. Magyar A., Hu W., Shanley T., Flatte M. E., Hu E., Aharonovich I. Synthesis of luminescent europium defects in diamond // *Nature Communications*. – 2014. – T. 5.
82. Aharonovich I., Neu E. Diamond Nanophotonics // *Advanced Optical Materials*. – 2014. – T. 2, № 10. – C. 911-928.
83. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D., Meijer J., Zaitsev A. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission-overview and critical remarks // *New Journal of Physics*. – 2011. – T. 13.
84. Bolshakov A., Ralchenko V., Sedov V., Khomich A., Vlasov I., Khomich A., Trofimov N., Krivobok V., Nikolaev S., Khmel'nitskii R., Saraykin V. Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. – 2015. – T. 212, № 11. – C. 2525-2532.
85. Siro I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // *Cellulose*. – 2010. – T. 17, № 3. – C. 459-494.
86. Теория рассеяния рентгеновских лучей: Учебное пособие. / Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.: МГУ, 1978.
87. PCPDFWIN № 04-0452 (SrF₂), 060-262 (BaF₂)
88. PCPDFWIN № 38-0452 (CeF₃), 46-1167 (PrF₃), 09-0416 (NdF₃), 32-0373 (EuF₃), 33-0542 (EuF₃), 23-0284 (HoF₃), 46-1243 (ScF₃).

89. Le Berre F., Boucher E., Allain M., Courbion G. Synthesis, stability and zeolitic behavior of $\delta\text{-ALn(3)F(10),xH(2)O}$ and $\gamma\text{-ThLn(2)F(10),H}_2\text{O}$ phases (Ln = lanthanide) // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – T. 10, № 11. – C. 2578-2586.
90. Fedorov P. P., Aleksandrov V. B., Bondareva O. S., Buchinskaya, II, Val'kovskii M. D., Sobolev B. P. Concentration dependences of the unit-cell parameters of nonstoichiometric fluorite-type $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ phases (R = rare-earth elements) // *Crystallography Reports*. – 2001. – T. 46, № 2. – C. 239-245.
91. 78-1863 P. // Book / Editor.
92. Fedorov P., Sobolev B. Concentration dependence of unit-cell parameters of phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ with the fluorite structure // *Soviet physics. Crystallography*. – 1992. – T. 37, № 5. – C. 651-656.
93. Ivanov-Shits A., Sorokin N., Fedorov P., Sobolev B. Specific features of ionic transport in nonstoichiometric fluorite-type $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R = La, Lu, Y, Sc) phases // *Solid State Ionics*. – 1990. – T. 37, № 2-3. – C. 125-137.
94. Gettmann W., Greis O. Über fluorit-und tysonitverwandte Ordnungsphasen im System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1978. – T. 26, № 3. – C. 255-263.
95. Rare earth fluorides. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. / O. G., M. H. J. – Amsterdam: Elsevier, 1982.
96. Ayala A. P., Oliveira M. A. S., Gesland J. Y., Moreira R. L. Electrical and dielectric investigations of the conduction processes in KY_3F_{10} crystals // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 1998. – T. 10, № 23. – C. 5161-5170.
97. Fedorov P. P. Systems of Alkali and Rare-Earth Metal Fluorides // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – T. 44, № 11. – C. 1703-1727.
98. Podberezskaya N., Potapova O., Borisov S., Gatilov Yu V. $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$ crystal structure – cubic packing of $[\text{Tb}_6\text{F}_{32}]^{14-}$ polyanions // *J. Struct. Chem*. – 1976. – T. 17, № 5. – C. 948-950.
99. Lucier B. E. G., Johnston K. E., Arnold D. C., Lemyre J. L., Beaupre A., Blanchette M., Ritcey A. M., Schurko R. W. Comprehensive Solid-State Characterization of Rare Earth Fluoride Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – T. 118, № 2. – C. 1213-1228.
100. Sobolev B., Garashina L., Fedorov P., Tkachenko N., Sejranyan K. Polymorphism and crystallographic characteristics of rare earth trifluorides and yttrium trifluoride // *Kristallografiya*. – 1973. – T. 18, № 4. – C. 751-758.

101. Sobolev B. P., Fedorov P. P. PHASE-DIAGRAMS OF $\text{CaF}_2\text{-(Y, LN)F}_3$ SYSTEMS .1. EXPERIMENTAL // Journal of the Less-Common Metals. – 1978. – Т. 60, № 1. – С. 33-46.
102. Fedorov P. P., Luginina A. A., Ermakova J. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Uvarov O. V., Pynenkov A. A., Nishchev K. N. Preparation of nanodispersed fluorite-type $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R=Er, Yb, Ho) phases from citrate solutions // Journal of Fluorine Chemistry. – 2017. – Т. 194. – С. 8-15.
103. Zalkin A. T. D. H. // Book / Editor J. Am. Chem. Soc., 1953. – С. 2453.
104. Соболев Б., Федоров П. О структурном типе " гексагонального" YF_3 и изоструктурных ему высокотемпературных модификациях трифторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 3. – С. 624.
105. Sobolev B. P., Fedorov P. P., Shteynberg D. B., Sinitsyn B. V., Shakhkalamian G. S. PROBLEM OF POLYMORPHISM AND FUSION OF LANTHANIDE TRIFLUORIDES .1. INFLUENCE OF OXYGEN ON PHASE-TRANSITION TEMPERATURES // Journal of Solid State Chemistry. – 1976. – Т. 17, № 1-2. – С. 191-199.
106. Fedorov P. P., Sobolev B. P. MORPHOTROPIC TRANSITIONS IN THE RARE-EARTH TRIFLUORIDE SERIES // Kristallografiya. – 1995. – Т. 40, № 2. – С. 315-321.
107. Fedorov P., Izotova O., Alexandrov V., Sobolev B. New phases with fluorite-derived structure in $\text{CaF}_2\text{-(Y, Ln) F}_3$ systems // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – Т. 9, № 4. – С. 368-374.
108. The Rare Earth Trifluorides: The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. / Sobolev B. P.: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
109. Sobolev B. P., Aleksandrov V. B., Fedorov P. P., Seiranyan K. B., Tkachenko N. L. PHASES OF VARIABLE COMPOSITION WITH LAF-3-TYPE STRUCTURE IN SYSTEMS $\text{MF}_2\text{-(Y, LN)F}_3$.4. X-RAY-DIFFRACTION CHARACTERISTICS, PECULIARITIES OF HETEROVALENT ISOMORPHIC REPLACEMENTS // Kristallografiya. – 1976. – Т. 21, № 1. – С. 96-105.
110. PCPDFWIN № 060262 // Book PCPDFWIN № 060262 / Editor.
111. 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 .1. X-RAY-CHARACTERISTICS OF PHASES // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – Т. 28, № 1. – С. 51-58.
112. Sobolev B. P., Seiranian K. B. // J. Solid State Chem. – 1981. – Т. 39, № 17.
113. Ivanovshits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. SPECIFIC FEATURES OF ION-TRANSPORT IN NONSTOICHIOMETRIC $\text{SR}_{1-x}\text{F}_{2+x}$

- XRXF_{2+X} PHASES (R=LA-LU, Y) WITH THE FLUORITE-TYPE STRUCTURE // *Solid State Ionics*. – 1989. – Т. 31, № 4. – С. 253-268.
114. Tkachenko N. L., Svantner M., Sobolev B. P. PHASE-DIAGRAM OF SYSTEM BAF₂-YF₃ // *Inorganic Materials*. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 693-696.
115. Izotova O. g. E. e., Aleksandrov V. Crystalline structure of BaTm₂F₈ // *Doklady Akademii Nauk*. – Т. 192 –Russian Academy of Sciences, 1970. – С. 1037-1039.
116. Huang Y., You H., Jia G., Song Y., Zheng Y., Yang M., Liu K., Guo N. Hydrothermal Synthesis, Cubic Structure, and Luminescence Properties of BaYF₅:RE (RE = Eu, Ce, Tb) Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Т. 114, № 42. – С. 18051-18058.
117. Dombrovski E. N., Serov T. V., Abakumov A. M., Ardashnikova E. I., Dolgikh V. A., Van Tendeloo G. The structural investigation of Ba₄Bi₃F₁₇ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Т. 177, № 1. – С. 312-318.
118. PCPDFWIN 86-1648 // *Book PCPDFWIN 86-1648 / Editor*.
119. Кузнецов С.В. Ф. П. П., Воронов В.В., Самарина К.С., Ермаков Р.П., Осико В.В. Синтез порошков Ba₄R₃F₁₇ (R-РЗЭ) и прозрачных компактов на их основе // *Журн. неорганической химии*. – 2010. – Т. 55, № 4. – С. 536-545.
120. Зими́на Г.В. З. А. Ю., Садохина Л.А., Спиридонов Ф.М., Федоров П.П. Ф. П. И. Условия синтеза фторвисмутатов рубидия // *Журн. неорганической химии*. – 1982. – Т. 27, № 11. – С. 2800–2803.
121. Зими́на Г.В. Н. И. Б., Садохина Я.А., Спиридонов Ф.П., П.И. Ф. // *Журн. неорганической химии*. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 2159–2162.
122. W., Ostwald. // *Z. Phys. Chem.* . – 1897 –Т. XXII. – С. 289–330.
123. Greis O., Martinezpoll M. PREPARATION, TEMPERATURE BEHAVIOR, AND CRYSTAL-STRUCTURE OF BIF₃ // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 1977. – Т. 436, № DEC. – С. 105-112.
124. Кузнецов С.В. О. В. В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 12. – С. 1193-1211.
125. E. Banks J. c.-. // *Book / Editor*.
126. Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Гидрофториды // *Успехи химии*. – 1970. – Т. 39, № 12. – С. 2097-2121.
127. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. / Мельниченко Е.: Дальнаука Владивосток, 2002.
128. № J., 76_1300. // *Book / Editor*.

129. Rakov E. G., Mel'nichenko E. I. The properties and reactions of ammonium fluorides // *Russian Chemical Reviews*. – 1984. – Т. 53, № 9. – С. 851.
130. Fedorov P. P., Zakalyukin R. M. X-ray characterization of selected phases in the MF-RF₃ (M = K, Rb, Cs, NH₄; R is a lanthanide) systems // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1581-1585.
131. J.L. Weaver, Purdy W. C. // *Anal. Chim. Acta*. – 1959 –Т. 20 –С. 376-385
132. Makishima S. // *Z. Elektrochem.* – 1939. – Т. 41 –С. 697-712.
133. Chernov A. A. Notes on interface growth kinetics 50 years after Burton, Cabrera and Frank // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Т. 264, № 4. – С. 499-518.
134. Rashkovich L. N., De Yoreo J. J., Orme C. A., Chernov A. A. In situ atomic force microscopy of layer-by-layer crystal growth and key growth concepts // *Crystallography Reports*. – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 1063-1074.
135. Как растут кристаллы. / Шубников А.: Рипол Классик, 2013.
136. Sheftal' N. Trends in real crystal formation and some principles for single crystal growth // *Growth of Crystals: Volume 10*. – 1976. – С. 185-210.
137. Прохоров А., Осико В. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами. Проблемы современной кристаллографии // Сб. Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука. – 1975. – С. 280-301.
138. Penn R. L., Banfield J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals // *Science*. – 1998. – Т. 281, № 5379. – С. 969-971.
139. Yang H. G., Zeng H. C. Self-construction of hollow SnO₂ octahedra based on two-dimensional aggregation of nanocrystallites // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Т. 43, № 44. – С. 5930-5933.
140. Niederberger M., Coelfen H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Т. 8, № 28. – С. 3271-3287.
141. Liu H., Zheng Z., Yang D., Ke X., Jaatinen E., Zhao J.-C., Zhu H. Y. Coherent Interfaces between Crystals in Nanocrystal Composites // *Acs Nano*. – 2010. – Т. 4, № 10. – С. 6219-6227.
142. Tada M., Fujihara S., Kimura T. Sol-gel processing and characterization of alkaline earth and rare-earth fluoride thin films // *Journal of Materials Research*. – 1999. – Т. 14, № 4. – С. 1610-1616.
143. Chernov A., Givargizov E., Bagdasarov K. S., Dem'yanets L., Kuznetsov V., Lobachev A. *Modern Crystallography, Vol. 3: Crystal Formation* // *Izd. Nauka, Moscow*. – 1980.

144. Seliverstov D., Demidenko A., Garibin E., Gain S., Gusev Y. I., Fedorov P., Kosyanenko S., Mironov I., Osiko V., Rodnyi P. New fast scintillators on the base of BaF₂ crystals with increased light yield of 0.9 ns luminescence for TOF PET // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2012. – T. 695. – C. 369-372.
145. Schotanus P., Dorenbos P., Van Eijk C., Hollander R. Recent developments in scintillator research // IEEE transactions on Nuclear Science. – 1989. – T. 36, № 1. – C. 132-136.
146. Wojtowicz A. J., Szupryczynski P., Glodo J., Drozdowski W., Wisniewski D. Radioluminescence and recombination processes in BaF₂: Ce // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – T. 12, № 17. – C. 4097.
147. Batygov S. K., Bolyasnikova L., Demidenko V., Garibin E., Doroshenko M., Dukel'skiĭ K., Luginina A., Mironov I., Osiko V., Fedorov P. BaF₂: Ce³⁺ scintillation ceramics // Doklady Physics. – T. 53 –Springer, 2008. – C. 485-488.
148. Rodnyi P., Gain S., Mironov I., Garibin E., Demidenko A., Seliverstov D., Gusev Y. I., Fedorov P., Kuznetsov S. Spectral-kinetic characteristics of crystals and nanoceramics based on BaF₂ and BaF₂: Ce // Physics of the solid state. – 2010. – T. 52, № 9. – C. 1910-1914.