

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

### Стабилизация фазы $Ba_4Y_3F_{17}$ в системе $NaF-BaF_2-YF_3$

П. П. Федоров<sup>✉</sup>, А. А. Волчек, В. В. Воронов, А. А. Александров, С. В. Кузнецов

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация*

#### Аннотация

Путем твердофазного спекания компонентов во фторирующей атмосфере при 750 °С на протяжении двух недель с закалкой в жидком азоте изучено фазообразование в системе  $NaF-BaF_2-YF_3$ .

Подготовленные образцы запаковывали в никелевые капилляры, которые вместе с гидрофторидом бария  $BaF_2 \cdot HF$  помещали в медные контейнеры. Контейнеры заваривали аргоно-дуговой сваркой. Фторирующая атмосфера создавалась пиролизом гидрофторида бария  $BaF_2 \cdot HF$ . Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advanced, излучение  $CuK\alpha$ . Для обработки дифрактограмм было использовано программное обеспечение TOPAS, DifWin, и Powder 2.0.

Фторид натрия является хорошей спекающей добавкой, введение его уже в количестве 5 мол. %  $NaF$  позволило синтезировать хорошие спеки с четкими дифрактограммами. Обнаружено образование твердого раствора на основе соединения  $Ba_4Y_3F_{17}$  с тригонально-искаженной структурой флюорита (пр. группа  $R\bar{3}$ ) с содержанием до ~ 20 мол. %  $NaF$ . Параметры тригональной ячейки связаны с параметром флюоритовой субъединицы  $a_0$  соотношениями  $a \sim \sqrt{7}/2a_0$ ,  $c \sim 2\sqrt{3}a_0$ . Общая формула образующегося твердого раствора  $Ba_{1-x-y}Y_xNaF_{2+x-y}$ . Введение фторида натрия уменьшает параметры тригональной решетки и сопровождается образованием анионных вакансий. Стабилизация структуры, выражающаяся в расширении области гомогенности фазы на основе  $Ba_4Y_3F_{17}$ , по-видимому, связана с исчезновением интерстициальных ионов фтора, находящихся в анионном окружении в структуре  $Ba_4Y_3F_{17}$  как в кубооктаэдрической полости кластеров  $Y_6F_{36}$ , так и в центре кубов  $F_8$ .

Соответствующий твердый раствор может быть основой новых материалов фотоники. Система  $NaF-BaF_2-YF_3$  аналогична изученной ранее системе  $NaF-BaF_2-GdF_3$ .

**Ключевые слова:** фторид натрия, фторид бария, фторид иттрия, твердый раствор

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

**Благодарности:** В работе использовалось оборудование центра коллективного пользования ИОФ РАН.

**Для цитирования:** Федоров П. П., Волчек А. А., Воронов В. В., Александров А. А., Кузнецов С. В. Стабилизация фазы  $Ba_4Y_3F_{17}$  в системе  $NaF-BaF_2-YF_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 314–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

**For citation:** Fedorov P. P., Volchek A. A., Voronov V. V., Aleksandrov A. A., Kuznetsov S. V. Stabilization of the  $Ba_4Y_3F_{17}$  phase in the  $NaF-BaF_2-YF_3$  system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 314–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., Волчек А. А., Воронов В. В., Александров А. А., Кузнецов С. В., 2024



## 1. Введение

При изучении фазовых диаграмм систем фторида бария ( $BaF_2$ ) с фторидами редкоземельных элементов ( $RF_3$ ) для  $R = Sm-Lu, Y$  Ткаченко и Соболев [1–3] выявили, что наряду с твердыми растворами  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  флюоритовой структуры и соединениями  $BaR_2F_8$  ( $R = Ho-Lu, Y$ ), образуются упорядоченные флюоритоподобные фазы  $Ba_4R_3F_{17}$ . Ранее монокристаллы такой фазы вырастили из нестехиометрического расплава Гуггенгейм и Джонсон, однако они ошибочно приписали им состав  $BaRF_5$  [4]. Кизер и Грайс [5–7] обнаружили, что медленное охлаждение твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ , синтезированных при 1000 °С, приводит к их упорядочению с образованием тригонально-искаженных фаз  $Ba_4R_3F_{17}$  для  $R = Ce-Lu$ , и правильно определили пространственную группу симметрии  $R-3$ . Расшифровка кристаллической структуры  $Ba_4R_3F_{17}$  ( $R = Yb, Y$ ) [8] подтвердила правильность данных [5]. Повторное структурное исследование [9] не дало ничего нового. Синтезированы также изоструктурные соединения  $Pb_4R_3F_{17}$  ( $R = Sm-Lu, Y$ ) [10],  $Pb_8Y_6F_{32}O$  [11] и  $Ba_4Bi_3F_{17}$  [12].

Особенность систем  $BaF_2-RF_3$  заключается в том, что при низкотемпературных синтезах твердые растворы  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  на основе фторида бария не образуются. При соосаждении из водных растворов формируются фазы флюоритовой структуры, содержащие 40–50 мол. %  $RF_3$  без признаков упорядочения [13–16]. Такая кубическая фаза синтезирована также для фторида висмута [17]. Состав таких фаз часто рационализуется, следуя ошибке Гуггенгейма и Джонсона, как « $BaRF_5$ » [18–21]. Отсутствие в этих образцах признаков тригонального искажения, присущего фазам  $Ba_4R_3F_{17}$ , можно интерпретировать как проявление действия правила ступеней Оствальда [22, 23]: метастабильные кубические фазы соответствующего состава являются предшественниками упорядоченных фаз, стабильных при температурах синтеза.

Синтезируемые таким образом фазы малорастворимы в воде в отличие от наночастиц фторида бария. Эти фазы являются матрицами для материалов фотоники [4, 18–21, 24–31].

При исследовании фазообразования при 350–500 °С в системах  $BaF_2-RF_3$  из расплава нитрата натрия с использованием фторида натрия в качестве фторирующего агента [32] было обнаружено, что для РЗЭ иттриевой подгруппы фторид натрия входит в состав продуктов реакции [33, 34] (в отличие от РЗЭ цериевой подгруппы [35, 36]).

Целью данной работы было изучение системы  $NaF-BaF_2-YF_3$  методом твердофазного синтеза с целью установления состава образующихся фаз.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте использовали реактивы:  $NaF$  (х.ч., Химмед),  $BaF_2$  (99.99 %, ЛАНХИТ),  $YF_3$  (99.99 %, ЛАНХИТ). Исходные порошки дополнительно очищали от кислородосодержащих примесей плавлением во фторирующей среде  $CF_4$  в графитовых тиглях. Полученные поликристаллические булы измельчали и, в соответствии со стехиометрическими расчетами, подготавливали смеси порошков поликристаллических фторидов. Смеси перетирали в агатовой ступке в течение 15 минут с этиловым спиртом для достижения однородности состава, после чего сушились при 60 °С под ИК-лампой в течение 10 минут и снова перетирали 3 минуты. Подготовленные порошки хранились в эксикаторе во избежание гидратации.

Подготовленные образцы запаковывали в никелевые капилляры, которые вместе с гидрофторидом бария  $BaF_2 \cdot nHF$  помещали в медные контейнеры. Контейнеры заваривали аргонодуговой сваркой. При нагревании гидрофторид бария разлагался с образованием фторирующей атмосферы.

Спекание перетертых смесей  $NaF, BaF_2, YF_3$  проводили при следующих условиях: температура выдержки – 750 °С, время нагрева – 2.5 ч., время выдержки – 336 ч. После спекания контейнеры закалывали в жидком азоте.

Использованная методика отжига и закалки близка к методике, использованной при изучении фазовых равновесий в системах  $MF_2-RF_3$ ,  $M = Ca, Sr, Ba$  в работах [1, 37, 38]. Закалка в жидком азоте является менее эффективной по сравнению с закалкой в воде из-за низкой теплоты испарения жидкого азота и низкой теплоемкости газообразного азота, но предотвращает возможность пирогидролита образцов при попадании воды внутрь контейнера за счет катастрофического растрескивания сварных швов.

Синтезированные образцы исследовали рентгенофазовым и частично термическим анализом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advanced, излучение  $CuK\alpha$ . Для обработки рентгенограмм использовали программное обеспечение TOPAS, DifWin и Powder 2.0.

### 3. Результаты и обсуждение

Фазовые равновесия в системе  $NaF-BaF_2-YF_3$  отличаются большой сложностью. Заметим, что спекание в бинарной системе  $BaF_2-YF_3$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении двух недель не привело к установлению равновесия. На дифрактограммах была зафиксирована смесь фаз, включая рефлексы соединения  $BaY_2F_8$ . Заметим, что исследование этой системы в работе [1, 2] было ограничено температурой  $870\text{ }^\circ\text{C}$ . Время установления равновесия, определяемое коэффициентами диффузии катионов, при понижении температуры становится слишком большим [39], но добавка уже 5 мол. % фторида натрия позволила синтезировать хорошие спеки с разрешающимися пиками на дифрактограммах.

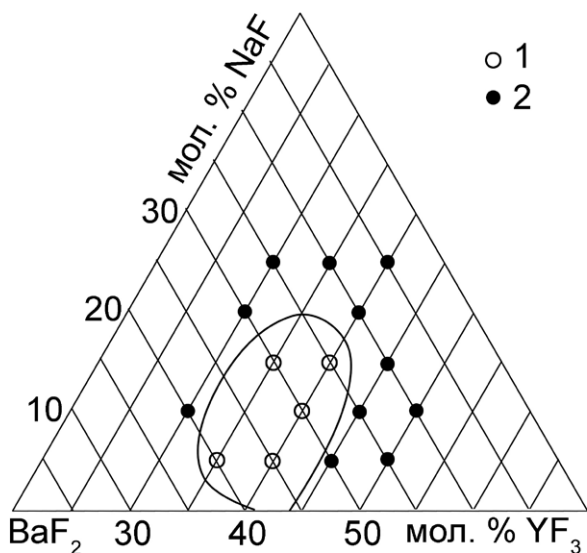
На рис. 1 представлен участок фазовой диаграммы  $NaF-BaF_2-YF_3$ , построенной на основании данных рентгенофазового анализа отожженных образцов. Область гомогенности твердого раствора на основе  $Ba_4Y_3F_{17}$  оконтуривается вполне отчетливо. Максимальное содержание фторида натрия в этом твердом растворе составляет около 20 мол. %  $NaF$ . Параметры решетки этого твердого раствора (фаза  $R$ ) приведены в табл. 1. Можно видеть (рис. 2), что увеличение количества натрия в твердом растворе приводит к уменьшению параметров решетки.

Заметим, что в бинарной системе  $BaF_2-YF_3$  имеется небольшая область гомогенности

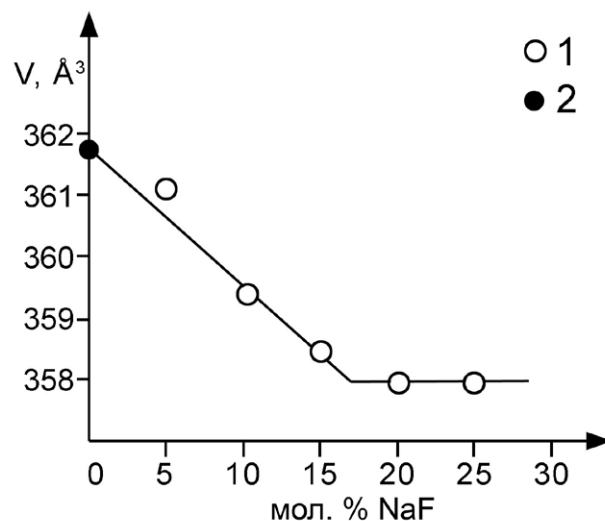
этой фазы. По данным [5] она составляет 41–44 мол. %  $YF_3$ . Как можно видеть из рис. 1, введение натрия резко расширяет область гомогенности. Таким образом, можно констатировать, что гетеровалентный изоморфизм [40] стабилизирует кристаллическую решетку фазы  $R$ . Такое же явление наблюдалось ранее и в системе  $NaF-BaF_2-GdF_3$  [41].

Естественно ожидать, что имеет место частичное катионное замещение натрием ионов иттрия, близких по размерам. Такое замещение имеет место, например, во флюоритовой фазе, образующейся в системе  $NaF-YF_3$  [3]. Исследования строения флюоритоподобных фаз, образующихся в системе  $NaF-BaF_2-YF_3$ , показало, что натрий способен также частично замещать и барий в его кристаллографических позициях (фаза  $BaN_{0.25}Y_{2.75}F_{10.5}$ ) [34].

Исследуемая нами фаза  $R$  является производной от структурного типа флюорита. Общая формула ее может быть записана следующим образом:  $Ba_{1-x-y}Y_xNa_yF_{2+x-y}$ . Параметры тригональной ячейки связаны с параметром флюоритовой субъединицы  $a_0$  соотношениями  $a \sim \sqrt{7}/2a_0$ ,  $c \sim 2\sqrt{3}a_0$  [5, 8]. В структуре  $Ba_4Y_3F_{17}$  имеются комплексы  $Y_6F_{37}$  из 6 ионов иттрия с внутренней кубооктаэдрической полостью, образованной анионами, в которую входит дополнительный ион фтора, находящийся в однозарядном окружении (позиции F8 по [8, 12]). Кроме того, имеются такие же интерстициальные ионы фтора, находя-



**Рис. 1.** Концентрационная область существования фазы  $R$  в системе  $NaF-BaF_2-YF_3$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . 1 – однофазные образцы, 2 – двух- или трехфазные образцы



**Рис. 2.** Изменение мольного объема фазы  $R$  при постоянном содержании фторида иттрия (40 мол. %  $YF_3$ ). 1 – наши данные, 2 – данные Грейса и Кизера [6], экстраполяция на 40 мол. %  $YF_3$

**Таблица 1.** Рентгенографические характеристики твердого раствора (фаза R). Тригональная сингония, пр. гр.  $R-3$ ,  $Z = 6$  при расчете на формулу  $Ba_4R_3F_{17}$

Состав смеси фторидов, мол. %	Параметры решетки R фазы, Å	Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	Мольный объем, Å <sup>3</sup>
5 % NaF – 60 % BaF <sub>2</sub> – 35 % YF <sub>3</sub> однофазный образец	a = 11.141 c = 20.57	2211.5	368.6
5 % NaF – 55 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub> однофазный образец	a = 11.074 c = 20.41	2167.0	361.2
5 % NaF – 50 % BaF <sub>2</sub> – 45 % YF <sub>3</sub>	a = 11.046 c = 20.36	2150.9	358.5
5 % NaF – 45 % BaF <sub>2</sub> – 50 % YF <sub>3</sub>	a = 11.081 c = 20.35	2163.9	360.7
10 % NaF – 60 % BaF <sub>2</sub> – 30 % YF <sub>3</sub>	a = 11.131 c = 20.63	2213.2	368.9
10 % NaF – 50 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub> однофазный образец	a = 11.055 c = 20.37	2156.2	359.4
10 % NaF – 45 % BaF <sub>2</sub> – 45 % YF <sub>3</sub>	a = 11.040 c = 20.36	2149.1	358.2
10 % NaF – 40 % BaF <sub>2</sub> – 50 % YF <sub>3</sub>	a = 11.049 c = 20.35	2151.9	358.7
15 % NaF – 50 % BaF <sub>2</sub> – 35 % YF <sub>3</sub> однофазный образец	a = 11.101 c = 20.47	2184.5	364.1
15 % NaF – 45 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub> однофазный образец	a = 11.044 c = 20.36	2150.7	358.5
15 % NaF – 40 % BaF <sub>2</sub> – 45 % YF <sub>3</sub>	a = 11.040 c = 20.36	2148.8	358.1
15 % NaF – 35 % BaF <sub>2</sub> – 50 % YF <sub>3</sub>	a = 11.068 c = 20.41	2164.9	360.8
20 % NaF – 50 % BaF <sub>2</sub> – 30 % YF <sub>3</sub>	a = 11.146 c = 20.60	2215.8	369.3
20 % NaF – 40 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub>	a = 11.038 c = 20.36	2147.9	358.0
25 % NaF – 40 % BaF <sub>2</sub> – 35 % YF <sub>3</sub>	a = 11.065 c = 20.39	2162.0	360.3
25 % NaF – 35 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub>	a = 11.038 c = 20.36	2148.0	358.0
25 % NaF – 30 % BaF <sub>2</sub> – 45 % YF <sub>3</sub>	a = 11.042 c = 20.36	2149.3	358.2
30 % NaF – 30 % BaF <sub>2</sub> – 40 % YF <sub>3</sub>	a = 11.040 c = 20.36	2149.2	358.2

щиеся в кубическом окружении (позиции F7 по [8, 12]). Именно такие интерстициальные ионы фтора и должны исчезать при появлении анионных вакансий, что и приводит к стабилизации кристаллической структуры.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что в тройной системе NaF-BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> введение фторида натрия стабилизирует фазу Ba<sub>4</sub>Y<sub>3</sub>F<sub>17</sub>, расширяя область ее гомогенности. Со-

ответствующий твердый раствор может быть основой новых материалов фотоники.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы не имеют явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Список литературы**

1. Ткаченко Н. Л., Швантнер М., Соболев Б. П. Диаграмма состояния системы  $BaF_2-YF_3$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1977;13(5):847–849.
2. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase diagrams of  $BaF_2-(Y, Ln)F_3$  systems. *Journal of the Less Common Metals*. 1982;85: 155–170. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
3. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2000. 520 p.
4. Guggenheim H. J., Johnson L. F. New fluoride compounds for efficient infrared-to-visible conversion. *Applied Physics Letters*. 1969;15(2): 51–52. <https://doi.org/10.1063/1.1652898>
5. Kieser M., Greis O. Darstellung und Eigenschaften der Fluorituberstrukturhasen  $Ba_4SE_3F_{17}$  mit  $SE = Ce-Nd, Sm-Lu$  und  $Y$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1980;469: 164–171. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804690123>
6. Greis O., Kieser M. Electron diffraction from single crystals of  $Ba_4Pr_3F_{17}$ ,  $Ba_4Nd_3F_{17}$ ,  $Ba_4Gd_3F_{17}$  and  $Ba_4Dy_3F_{17}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1980;75(1): 119–123. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90376-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90376-8)
7. Greis O., Haschke J. M. Rare earth fluorides. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. K. A. Gschneidner & Le Roy Eyring (eds.). Amsterdam, N.Y., Oxford: 1982;5: 387–460. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9)
8. Максимов Б. А., Соланс Х., Дудка А. П., ... Соболев Б. П. Кристаллическая структура  $Ba_4R_3F_{17}$  ( $R = Y, Yb$ ), формирующаяся на основе матрицы флюорита: упорядочение катионов и особенности анионного мотива. *Кристаллография*. 1996;41(1): 51–59.
9. Tyagi F. K., Kohler J. Preparation and structural elucidation of new anion-excess fluorite variant  $Ba_4Er_3F_{17}$ . *Solid State Science*. 2001;3: 689–695. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01167-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01167-0)
10. Greis O., Uwais B. M., Horne W. Preparation and characterization of superstructure phases  $Pb_4R_3F_{17}$  with  $R = Sm, Gd$  and  $Er$  to  $Lu$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1989;186: 104–107.
11. Dib A., Aleonard S. J. Structure cristalline de  $Pb_8Y_6F_{32}O$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1986;64(2): 148–161. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90134-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90134-9)
12. Dombrovski E. N., Serov T. V., Abakumov A. M., Ardashnikova E. I., Dolgikh V. A., Van Tendeloo G. The structural investigation of  $Ba_4Bi_3F_{17}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177(1): 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.08.022>
13. Кузнецов С. В., Яроцкая И. В., Федоров П. П., ... Осико В. В. Получение нанопорошков твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R = Ce, Nd, Er, Yb$ ). *Журнал неорганической химии*. 2007;52(3): 364–369. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9517093>
14. Kuznetsov S. V., Fedorov P. P., Voronov V. V., Samarina K. S., Ermakov R. P., Osiko V. V. Synthesis of  $Ba_4R_3F_{17}$  ( $R$  stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(4): 484–493. <https://doi.org/10.1134/S0036023610040029>
15. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Kuznetsov S. V., ... Osiko V. V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. *Materials Research Bulletin*. 2012;47: 1794–1799. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027>
16. Mayakova M. N., Voronov V. V., Iskhakova L. D., Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. Low-temperature phase formation in the  $BaF_2-CeF_3$  system. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016;187: 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.008>
17. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., ... Исакова Л. Д. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты. *Российские нанотехнологии*. 2011;6(3-4): 33–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15635356>
18. Zhang C., Ma P., Li C., ... Lin J. Controllable and white upconversion luminescence in  $BaYF_5:Ln^{3+}$  ( $Ln = Yb, Er, Tm$ ) nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21: 717–723. <https://doi.org/10.1039/C0JM02948C>
19. Lei Y., Pang M., Fan W., ... Zhang H. Microwave-assisted synthesis of hydrophilic  $BaYF_5:Tb/Ce, Tb$  green fluorescent colloid nanocrystals. *Dalton Transactions*. 2011;40: 142–145. <https://doi.org/10.1039/C0DT00873G>
20. Lei L., Chen D., Huang F., Yu Y., Wang Y. Syntheses and optical properties of monodisperse  $BaLnF_5$  ( $Ln = La-Lu, Y$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;540: 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.078>
21. Karbowski M., Cichos J. Does  $BaYF_5$  exist? – The  $BaF_2-YF_3$  solid solution revisited using photoluminescence spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;673: 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255>
22. Ostwald W. Studien ueber die Bildung und Umwandlung fester Koerper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1897;22: 289–330. <https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>
23. Threifall T. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule. *Organic Process Research & Development*. 2003;7(6): 1017–1027. <https://doi.org/10.1021/op0300261>

24. Nizamutdinov A. S., Kuznetsov S. V., Madirov E. I., ... Fedorov P. P. Down-conversion luminescence of  $Yb^{3+}$  in novel  $Ba_4Y_3F_{17}:Yb:Ce$  solid solution by excitation of  $Ce^{3+}$  in UV spectral range. *Optical Materials*. 2020;108: 110185. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110185>
25. Tomkus M., Natansohn S. J. Anti-Stokes phosphors in  $BaF_2-RF_3$  systems. *Journal of The Electrochemical Society*. 1971;118(3): 70.
26. Johnsen L. F., Guggenheim H. J., Rich T. C., Ostermayer F. W. Infrared-to-visible conversions by rare-earth ions in crystals. *Journal of Applied Physics*. 1972;43(3): 1125–1137. <https://doi.org/10.1063/1.1661225>
27. Rich T. C., Pinnow D. A. Exploring the ultimate efficiency in infrared-to visible converting phosphors activated with Er and sensitized with Yb. *Journal of Applied Physics*. 1972;43(5): 2357–2365. <https://doi.org/10.1063/1.1661503>
28. Xincen L., Gang X., Powell R. C. Fluorescence and energy-transfer characteristics of rare earth ions in  $BaYF_5$  crystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 1986;62: 83–91. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90219-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90219-7)
29. Liu F., Wang Y., Chen D., ... Huang P. Upconversion emission of a novel glass ceramic containing  $Er^{3+}:BaYF_5$  nano-crystals. *Materials Letters*. 2007;61(28): 5022–5025. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.089>
30. Vetrone F., Mahalingam V., Capobianco J. H. Near-infrared-to blue upconversion in colloidal  $BaYF_5:Tm^{3+}, Yb^{3+}$  nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2009;21: 1847–1851. <https://doi.org/10.1021/cm900313s>
31. Shan Z., Chen D., Yu Y., ... Wang Y. Upconversion luminescence of  $Ho^{5+}$  sensitized by  $Yb^{5+}$  in transparent glass ceramic embedding  $BaYF_5$  nanocrystals. *Materials Research Bulletin*. 2010;45(8): 1017–1020. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.004>
32. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., ... Ivanov V. The melt of sodium nitrate as a medium for the synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6(2):38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
33. Alexandrov A. A., Petrova L. A., Pominova D. V., ... Fedorov P. P. Novel fluoride matrix for dual-range optical sensors and visualization. *Applied Sciences*. 2023;13(18): 9999. <https://doi.org/10.3390/app13189999>
34. Федоров П. П., Волков С. В., Вайтиева Ю. А., Александров А. А., Кузнецов С. В., Конюшкин В. А. Флюоритоподобные фазы на основе фторидов бария и редкоземельных элементов. *Журнал структурной химии*. 2024;65(5): 126843. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id126843](https://doi.org/10.26902/JSC_id126843)
35. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the  $SrF_2-LaF_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
36. Александров А. А., Брагина А. Г., Сорокин Н. И., ... Федоров П. П. Низкотемпературное фазообразование в системе  $BaF_2-LaF_3$ . *Неорганические материалы*. 2023;59(3): 306–316. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23030016>
37. Sobolev B. P., Fedorov P. P. Phase diagrams of the  $CaF_2-(Y,Ln)F_3$  systems. I. Experimental. *Journal of the Less Common Metals*. 1978;60(1): 33–46. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5)
38. Sobolev B. P., Seiranian K. B. Phase diagrams of systems  $SrF_2-(Y,Ln)F_3$ . II. Fusibility of systems and thermal behavior of phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;39(2): 337–344. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90268-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90268-1)
39. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
40. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45(3): 268–291. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13360696>
41. Павлова Л. Н., Федоров П. П., Ольховая Л. А., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Упорядочение гетеро-валентного твердого раствора флюоритовой структуры в системе  $NaF-BaF_2-GdF_3$ . *Кристаллография*. 1993;38(2): 164–169.

### Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

Волчек Ангелина Алексеевна, и. о. м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7743-1376>

[angelina.vol4ek@yandex.ru](mailto:angelina.vol4ek@yandex.ru)

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

[voronov@lst.gpi.ru](mailto:voronov@lst.gpi.ru)

*Александров Александр Александрович*, м. н. с.,  
Институт общей физики им. А. М. Прохорова Рос-  
сийской академии наук (Москва, Российская Фе-  
дерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7874-7284>

[alexandrov1996@yandex.ru](mailto:alexandrov1996@yandex.ru)

*Кузнецов Сергей Викторович*, в. н. с. Институт  
общей физики им. А. М. Прохорова Российской  
академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>

[kouznetzovsv@gmail.com](mailto:kouznetzovsv@gmail.com)

*Поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена по-  
сле рецензирования 11.12.2023; принята к публика-  
ции 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.*