



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Обзор

Обзорная статья

УДК 546.161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

## Системы из фторидов натрия и редкоземельных элементов. Обзор

П. П. Федоров<sup>1✉</sup>, И. И. Бучинская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук», ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Ленинский проспект, 59, Москва 119333 Российская Федерация

### Аннотация

Системы NaF–RF<sub>3</sub> из фторидов натрия и трифторидов редкоземельных элементов являются источниками многих функциональных материалов. Проанализированы данные по фазообразованию и фазовым равновесиям в этих системах. Рассмотрены полиморфизм и морфотропия фторидов РЗЭ с учетом влияния пирогидролиза. Представлен сводный ряд фазовых диаграмм NaF–RF<sub>3</sub> и табулированы координаты невариантных равновесий. Данные работ Тома с сотрудниками шестидесятых годов XX века представляют в настоящее время только исторический интерес. В этих системах образуются фазы переменного состава α-Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (cubic, R = Pr–Lu, Y) и β-Na<sub>3x</sub>R<sub>2-x</sub>F<sub>6</sub> (hexagonal, R = La–Lu, Y) со структурами флюорита и гагаринита соответственно. Кроме того, выявлены твердые растворы на основе трифторидов РЗЭ со структурой LaF<sub>3</sub> – тисонита (R = La–Gd) и бертоллидная фаза такой структуры в системе с TbF<sub>3</sub>. Приведены данные о концентрационной зависимости параметров решетки флюоритовых фаз. Высокотемпературные α-фазы с максимумами на кривых плавления позволяют выращивать монокристаллы из расплава. Наблюдается сложная картина упорядочения этих фаз при понижении температуры. Низкотемпературные синтезы промежуточных фаз в этих системах приводят, в соответствии с правилом ступеней Оствальда, к первоначальному образованию неравновесных фаз флюоритовой структуры, обычно обозначаемых как «α-NaRF<sub>4</sub>», которые затем сменяются равновесными низкотемпературными гексагональными фазами «β-NaRF<sub>4</sub>». Гексагональная фаза в системе NaF–YF<sub>3</sub>, легированная иттербием и эрбием («β-NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er», является одним наиболее эффективных известных ап-конверсионных люминофоров.

**Ключевые слова:** фторид натрия, фториды редкоземельных элементов, фазовые диаграммы, флюорит, гагаринит, морфотропия

**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках государственных заданий ИОФ РАН и НИЦ «Курчатовский институт».

**Для цитирования:** Федоров П. П., Бучинская И. И. Системы из фторидов натрия и редкоземельных элементов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы. Конденсированные среды и межфазные границы.* 2024;26(4): 687–705. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

**For citation:** Fedorov P. P., Buchinskaya I. I. Sodium fluoride and rare earth trifluorides systems. Review. *Condensed Matter and Interphases.* 2024;26(4): 687–705. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

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

© Федоров П. П., Бучинская И. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

### 1. Введение

Системы NaF–RF<sub>3</sub> из фторидов натрия и трифторидов редкоземельных элементов являются источниками многих функциональных материалов. Эти системы представляют также значительный интерес с точки зрения нестехиометрии, изоморфизма, морфотропии, процессов перехода порядок–беспорядок и теории фазовых равновесий [1].

В последнее время основной упор делается на изучение процессов синтеза наноматериалов в этих системах с целью использования в нанофотонике и других областях [2]. Нанофториды применяются для визуализации инфракрасного излучения, маркировки и защиты от подделок, люминесцентной термометрии и вакуумметрии, увеличения КПД солнечных панелей, создания просветляющих покрытий и 2D/3D мониторов и т. д. [3–10]. Благодаря низкой токсичности нанофторидов щелочных и редкоземельных фторидов, их биомедицинские приложения играют очень важную роль [10].

Ап-конверсионные люминофоры – это материалы, которые характеризуются анти-стоксовой люминесценцией, т. е. излучением света с меньшей длиной волны, чем возбуждающее излучение. В том числе они преобразуют энергию из ближней инфракрасной области спектра в видимый диапазон с помощью нелинейного оптического процесса. Принципы работы таких люминофоров были описаны в 60-е годы XX века Овсянкиным и Феофиловым [14] и Озелем [15]. Чаще всего Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> используют в качестве ап-конверсионных люминесцентных ионов, а ион Yb<sup>3+</sup> используют в качестве сенсбилизатора ап-конверсии, поскольку он имеет очень простую схему энергетических уровней. Наиболее широко используемой матрицей является низкотемпературная фаза в системе NaF–YF<sub>3</sub> с гексагональной структурой типа гагаринита [16–18], обозначаемая в литературе как β-NaYF<sub>4</sub> [6].

Существенной является информация о низкотемпературной устойчивости соответствующих фаз. Методы, используемые для синтеза нано- и микроматериалов (соосаждение из водных и неводных растворов, гидротермальный синтез, синтез из высококипящей органики, синтез из солевых расплавов, золь-гель метод, кристаллизация стекол и т. д.) [2, 20–27], дают ограниченную информацию о фазообразовании в соответствующих системах, которая только косвенно может быть соотнесена с проблемой фазовых равновесий. В этой препаративной обла-

сти химии преобладают неравновесные процессы, в ходе которых, в соответствии с правилом ступеней Оствальда [28, 29], в первую очередь образуются неравновесные фазы. В частности, неравновесный характер синтезированной соосаждением кубической фазы NaYF<sub>4</sub> был продемонстрирован в работе [30].

Поскольку объемные монокристаллы по-прежнему востребованы в фотонике и лазерных технологиях, важной областью остается и выращивание монокристаллов из расплава. Здесь существенным является рассмотрение равновесий «твердое–жидкое». Для выращивания монокристаллов основными являются методы Чохральского и Бриджмена–Стокбаргера. В связи с необходимостью получения тонких лазерных волноводов развитие получил метод микровытягивания (micro-pulling-down (μ-PD) method) [31, 32]. Ключевым фактором является подготовка исходных реактивов и использование фторирующей атмосферы в процессе выращивания [33–35].

Системы MF–RF<sub>3</sub> являются модельными для актиноидов [36, 66, 121].

Целью данного обзора является представление полного ряда фазовых диаграмм систем NaF–RF<sub>3</sub> и характеристика образующихся в них фаз.

### 2. Полиморфизм трифторидов редкоземельных элементов

Казалось бы, вопрос о полиморфизме и морфотропии в ряду трифторидов редкоземельных элементов решен окончательно и давно [37–47]. Но снова и снова возникают недоразумения.

Схема фазовых переходов в ряду трифторидов РЗЭ представлена на рис. 1. Трифториды

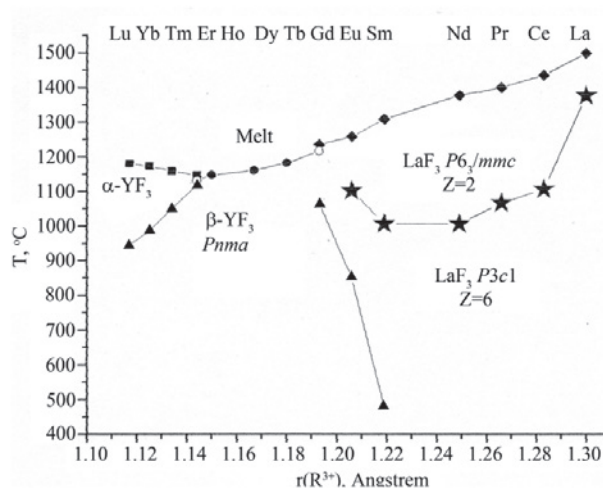


Рис. 1. Фазовые переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов [38]

лантана-неодима, а также высокотемпературные модификации фторидов самария, европия, гадолиния, кристаллизуются в структурном типе  $\text{LaF}_3$  – тисонита. Структура тисонита, характеризующаяся пр. гр.  $P3c1$ ,  $Z = 6$ , при высокой температуре претерпевает небольшое анионное разупорядочение и переходит в пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$  [48, 49]. Этот переход не сопровождается скачками теплоемкости и мольного объема и носит размытый характер. Фториды Tb–Ho, а также низкотемпературные модификации трифторидов Sm–Gd, Er–Lu, и Y, кристаллизуются в ромбической сингонии, тип  $\beta\text{-YF}_3$ , пр. гр.  $Pnma$ . Незакаливаемые высокотемпературные модификации трифторидов Er–Lu кристаллизуются, судя по рентгенограммам порошка, в тригональной сингонии, структурном типе  $\alpha\text{-YF}_3$ . Ее структура родственна  $\alpha\text{-UO}_3$  и анти- $\text{Li}_3\text{N}$  [41, 50]. Кубические флюоритоподобные фазы, которые могут быть стабильны при высоком давлении, характерны для оксофторидов РЗЭ, и возникают при интенсивном пирогидролитическом разложении трифторидов редкоземельных элементов.

В эту схему полиморфизма и морфотропии фторидов РЗЭ вполне укладываются, например, данные Суи и др. [51]. Гексагональная модификация  $\text{EuF}_3$ , которая находится в неравновесном состоянии при комнатной температуре, при нагревании преодолевает потенциальный барьер и переходит в равновесную ромбическую модификацию типа  $\beta\text{-YF}_3$ ; при дальнейшем нагреве-охлаждении реализуется обратимый фазовый переход между равновесными модификациями. В работе Хие и др. [24] при синтезе из высококипящей органики при 300 °C получены равновесные модификации трифторидов в виде наночастиц для  $R = \text{La}–\text{Nd}$  (тип  $\text{LaF}_3$ ) и  $R = \text{Tb}–\text{Lu}$  (тип  $\beta\text{-YF}_3$ ). Для  $R = \text{Sm}$ , Eu синтезированы неравновесные высокотемпературные модификации типа  $\text{LaF}_3$ , а для Gd – смесь равновесной ромбической и неравновесной гексагональной модификации. Заметим, что, судя по приводимым рентгенограммам, полученные в данной работе нанопорошки гексагональных фаз характеризуются высокотемпературной пр. гр.  $P6_3/mmc$ .

Основной сложностью при исследовании фазообразования и получении материалов, содержащих фториды РЗЭ, является проблема пирогидролитического разложения. Гидролиз, в том числе пирогидролитический – взаимодействие с парами воды или водой, адсорбированной на поверхности частиц фторидов, приводит к загрязнению образцов ионами гидроксидов, изоморфно замещающего фтор, а в

дальнейшем – к появлению кислородной примеси, вызывающей образование новых оксофторидных фаз [52–54]. Устойчивость к гидролизу фторидов РЗЭ уменьшается при увеличении порядкового номера элемента, т. е. при переходе от легких к тяжелым лантанидам. Исключением является повышенная гидролитическая способность фторида церия [55]. Интенсивность процессов гидролиза резко ускоряется при переходе на наноразмерный уровень [52, 56]. Синтезы из высококипящей органики, с точки зрения исключения гидролиза, предпочтительны.

Частичный пирогидролитический разложение трифторидов редкоземельных элементов приводит к некорректной схеме фазовых превращений  $\text{RF}_3$  [57] (заниженные температуры фазовых превращений у трифторидов Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Y; ложные полиморфные превращения у  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{DyF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ). Эти результаты получены в экспериментах по высокотемпературному РФА. В этих условиях устранить пирогидролитический разложение, несмотря на все меры предосторожности, практически невозможно, поскольку процесс начинается с поверхности образцов. При этом действие рентгеновского излучения процесс пирогидролитического разложения ускоряет.

Хорошим маркером процесса пирогидролитического разложения является температура полиморфного превращения фторида гадолиния  $\text{GdF}_3$  [39, 57–59]. В литературе имеются значительные расхождения этих данных: Thoma и Brunton указывают заниженное значение – 900 °C [57], Spending и Henderson приводят 1074 °C [39]. Близкие к данным Spending температуры получены в работах [43, 44, 46]. Как показано Соболевым и др. при изучении фазовых равновесий в системе  $\text{GdF}_3–\text{Gd}_2\text{O}_3$  [58], низкое значение температуры полиморфного перехода связано с загрязнением образцов кислородом и образованием твердого раствора на основе высокотемпературной полиморфной модификации  $\alpha\text{-GdF}_3$ .

В последнее время в литературе появились фантастические «кубические модификации» трифторидов РЗЭ. В целом ряде работ [22, 60, 61] содержится утверждение, что фториды РЗЭ, такие как  $\text{YF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$  и др. кристаллизуются в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Данным химического анализа, подтверждающих, что речь идет о соединениях  $\text{RF}_3$ , нет. Кубических модификаций  $\text{RF}_3$  при нормальном давлении не имеется [45], они могут быть стабильными только при очень высоких давлениях [62], или появляются при серьезном загрязнении препаратов примесью кислорода. Таким образом, кубические фториды как редкоземель-

ных элементов, так и трифторида висмута [60], относятся к области фейков.

### 3. Фазовые диаграммы систем NaF–RF<sub>3</sub>

Говоря о фазовых диаграммах систем NaF–RF<sub>3</sub> надо отметить, что наиболее распространенной и часто цитируемой является схема фазовых диаграмм, полученная в работах Thoma с соавторами в ходе выполнения американского проекта по атомной энергетике, см. рис. 2 [63–65]. Авторы, имея значительный опыт работы с фторидными системами, тщательно изучили вопросы пиролиза и влияния примеси кислорода на вид фазовых равновесий, и устранили эту проблему (за исключением данных высокотемпературной рентгенографии, см. выше). Для построения фазовых диаграмм использо-

вали термический анализ (кривые охлаждения), а также оригинальную методику градиентного отжига. По этой методике капилляр, наполненный порошком исследуемого состава, отжигался в температурном градиенте, а фазовый состав продуктов спекания анализировался РФА с привязкой к конкретной температуре. Были использованы данные по системе NaF–CeF<sub>3</sub>, исследованной по аналогичной методике [66]. Система NaF–YF<sub>3</sub> была тщательно изучена предварительно [63]. Результаты этого исследования были рационализированы следующим экстравагантным способом: в системе образуются два соединения состава NaF·YF<sub>3</sub> и 5NaF·9YF<sub>3</sub>, каждое из которых имеет две полиморфные модификации, причем высокотемпературные полиморфы кристаллизуются в структуре флюорита и обра-

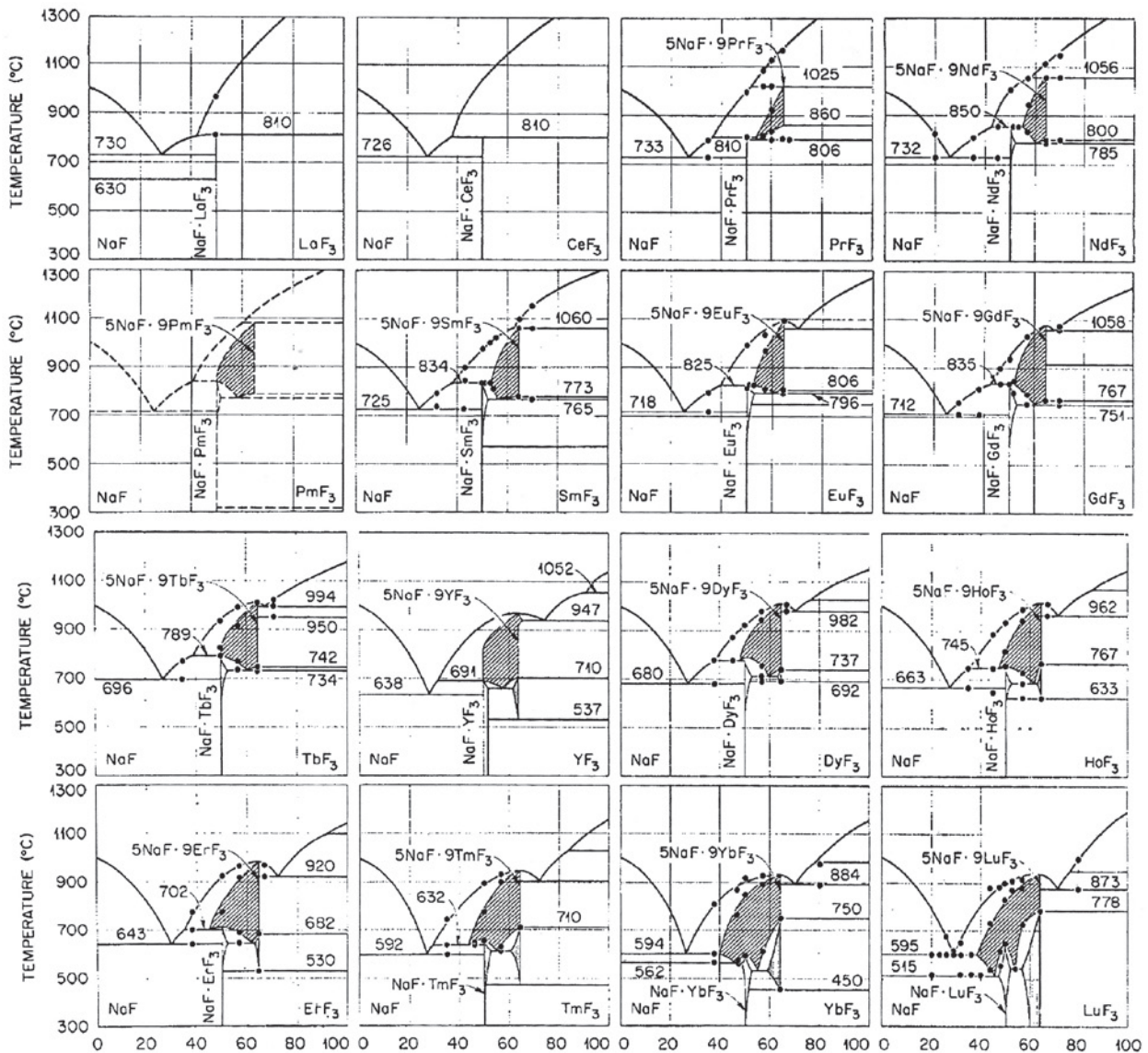


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем NaF–RF<sub>3</sub> по данным Thoma и др. [63, 64]

зуют между собой твердый раствор. Данные по остальным системам  $\text{NaF-RF}_3$  были интерпретированы аналогичным образом [64].

Необходимо подчеркнуть, что работы Thoma и др. [63, 64] как и Roy [67] были хороши для своего времени, но в настоящее время представляют только исторический интерес. Проведенные исследования фазовых равновесий в ряду систем  $\text{NaF-RF}_3$  [68–76], в том числе полиморфизма  $\text{RF}_3$ , выявили целый ряд неточностей и ошибок в работах Thoma.

Недостатки схемы Thoma: некорректная схема фазовых превращений фторидов РЗЭ, искаженная вследствие гидролиза [57]; малое количество исследованных составов; произвольная схематизация с постулированием составов 5:9; вытекающее отсюда неверное фиксирование составов максимумов на кривых плавления промежуточных фаз флюоритовой структуры; неверное определение составов упорядоченных флюоритоподобных фаз; отсутствие твердых растворов на основе модификаций со структурой тисонита; нарушение правила фаз для ряда систем ( $R = \text{Pr-Tb}$ ). Горизонтальные отрезки, соответствующие температурам 860 °C ( $R = \text{Pr}$ ), 800 °C ( $R = \text{Nd}$ ), 773 °C ( $R = \text{Sm}$ ), 806 °C ( $R = \text{Eu}$ ), 767 °C ( $R = \text{Gd}$ ), 742 °C ( $R = \text{Tb}$ ), не имеют физического смысла, и обозначение их на фазовых диаграммах представляет собой грубую ошибку.

Общая схематическая последовательность фазовых диаграмм систем  $\text{NaF-RF}_3$  приведена на рис. 3. Фазовая диаграмма наиболее важной системы  $\text{NaF-YF}_3$  приведена на рис. 4а [30, 77], а фазовая диаграмма  $\text{NaF-GdF}_3$  – на рис. 4б [70]. Рис. 3 отличается от схемы, приведенной в статье [1], двумя моментами: указанной низкотемпературной границей устойчивости фазы  $\text{NaLaF}_4$  и характером плавления флюоритовой фазы в системе  $\text{NaF-TbF}_3$ , скорректированной по результатам выращивания монокристаллов (см. ниже).

Методика исследований систем [68–76] была аналогична отработанной ранее при исследовании рядов систем  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) [38, 79–83]. Исходные реактивы фторидов РЗЭ переплавлялись во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тефлона. Дифференциально-термический анализ проводился в статической инертной атмосфере высокочистого гелия с использованием графитовых тиглей. Для построения фазовых диаграмм использовались кривые нагревания. Фазовые равновесия в твердом состоянии исследовались методом РФА отожженных во фторирующей атмосфере и закаленных образцов.

Корректные экспериментальные данные, помимо работ [68–76], получены в работах Cantor, Ward [84] и van der Meer и др. [36].

Низкотемпературные гексагональные фазы с составами, близкими к соотношению 1:1, образуются во всех системах  $\text{NaF-RF}_3$ . Высокотемпературные кубические фазы со структурой типа флюорита образуются в системах с  $R = \text{Pr-Lu, Y}$ .

Координаты нонваринатных точек представлены в табл. 1. Термическая устойчивость фаз изображена на рис. 5.

Как гексагональная, так и кубическая фазы, представляют собой фазы переменного состава (нестехиометрические). Представление их в виде полиморфных  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций соединений « $\text{NaRF}_4$ », широко распространенное сейчас в литературе, представляет собой очень грубое и примитивное приближение, хотя и применяется во множестве исследований (см., например, [6, 86, 87]). Составы этих фаз, в соответствии со структурными данными, могут быть записаны как  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic) and  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal), и они в общем не совпадают. Например, в системе  $\text{NaF-GdF}_3$  гексагональная фаза имеет область гомогенности 52–56 мол. %  $\text{GdF}_3$ , флюоритовая 50–70 мол. %  $\text{GdF}_3$  [70].

В [88] показано, что  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение « $\text{NaYF}_4$ », вызванное приложением давления, сопровождается выделением  $\text{YF}_3$  из-за различного состава этих фаз. В системе  $\text{NaF-YF}_3$  (рис. 4) равновесные области фаз составляют 47–65 и ~50–53 мол. %  $\text{YF}_3$ , для кубической и гексагональной фаз соответственно. Гексагональная фаза – низкотемпературная, стабильна вплоть до 695 °C, кубическая – высокотемпературная. Состав 1:1 для кубической модификации имеет область температурной стабильности 680–850 °C.

Получение из расплава кубических монокристаллов стехиометрического состава  $\text{NaYF}_4$  практически невозможно. Оптимальный состав для получения кристаллов, отвечающий максимуму на кривой плавления – 60 мол. %  $\text{YF}_3$ , состав  $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  [89, 90] (установлено в работе [68], в отличие от состава  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  – 64.3 мол. %  $\text{YF}_3$ , предложенного Thoma [63]).

В системах  $\text{NaF-RF}_3$  при уменьшении ионного радиуса катионов происходит переход от перитектического плавления фаз флюоритовой структуры ( $R = \text{Pr-Gd}$ ) к их конгруэнтному плавлению с образованием максимумов на кривых ( $R = \text{Dy-Lu, Y}$ ). Изменение составов максимумов на кривых плавления флюоритовых фаз в системах  $\text{NaF-RF}_3$  ( $R = \text{Tb-Lu}$ ) при движении по ряду лантаноидов [33] от  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$

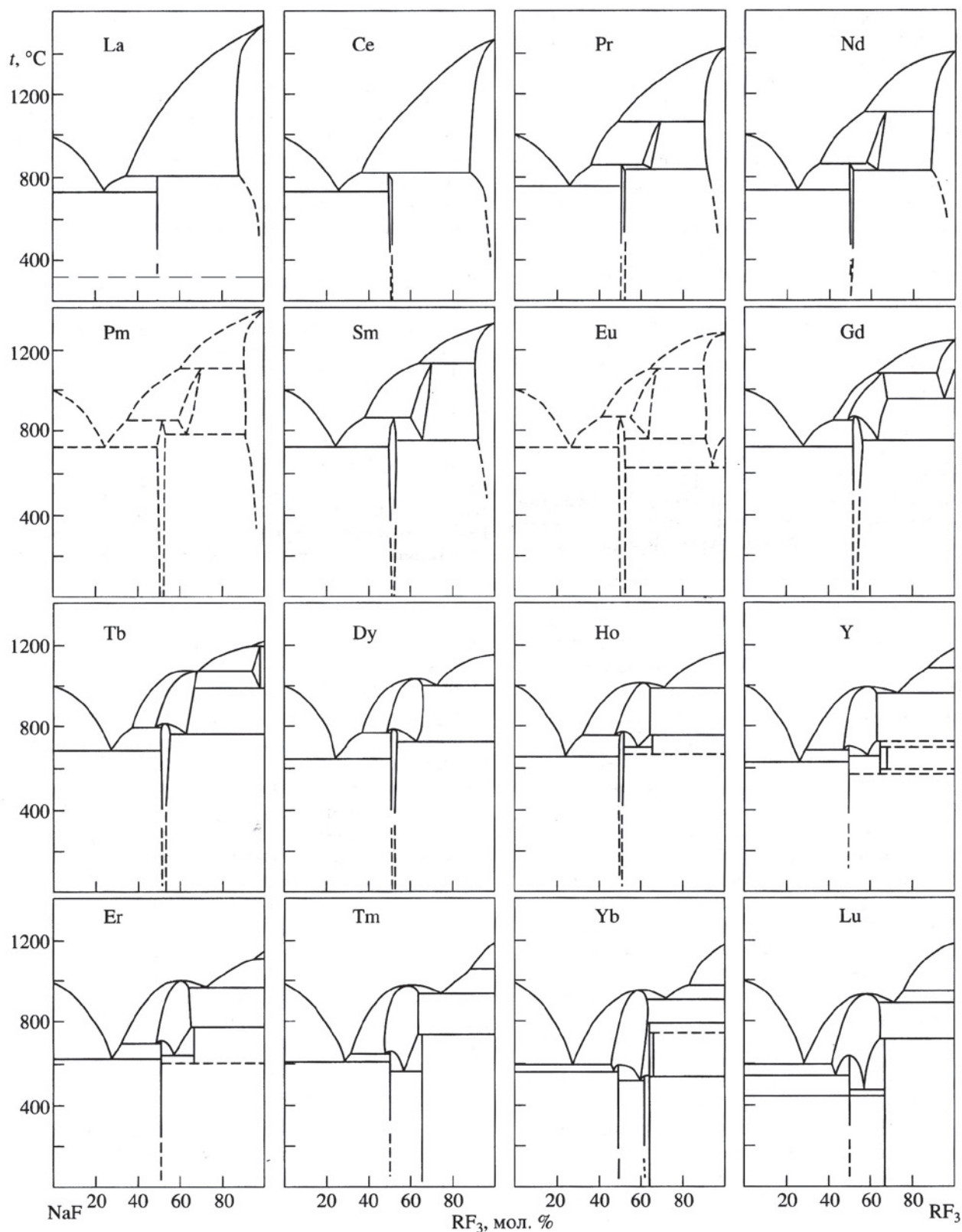
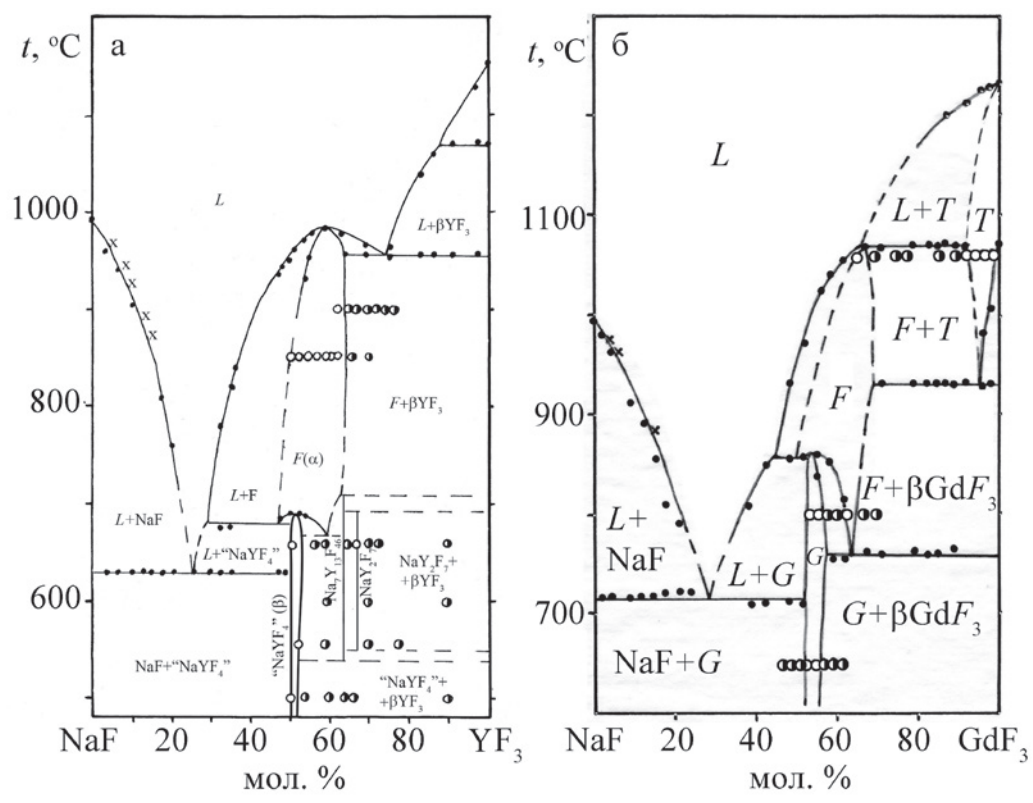


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем  $\text{NaF-RF}_3$  [1, 68–77]



**Рис. 4.** Фазовые диаграммы систем NaF–YF<sub>3</sub> [30,78] (а) и NaF–GdF<sub>3</sub> [70](б). Точки – данные ДТА, белые кружки – однофазные образцы, полчерные кружки – двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов, крестики - данные [84]. Обозначения фаз: L – расплав, F – Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub>, G – Na<sub>3x</sub>R<sub>2-x</sub>F<sub>6</sub>, α – α-YF<sub>3</sub>, β – β-YF<sub>3</sub>, T – твердый раствор на основе β-GdF<sub>3</sub>

**Таблица 1.** Координаты некоторых неинвариантных точек в системах NaF–RF<sub>3</sub> (с ± 2 мол. % RF<sub>3</sub>, T ± 5 °C)

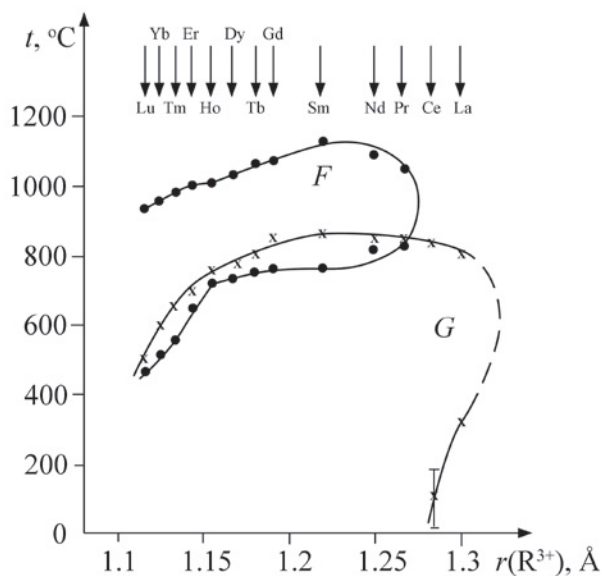
| R    | Эвтектика I |     | Верхняя граница устойчивости гагаринитовой фазы |          | Верхняя граница устойчивости флюоритовой фазы |          | Нижняя граница устойчивости флюоритовой фазы |                | Эвтектика II |      |
|------|-------------|-----|---|----------|---|----------|--|----------------|--------------|------|
|      | C           | T   | C   | T        | C   | T        | T <sub>1</sub>                               | T <sub>2</sub> | C            | T    |
| La   | 26          | 730 | 36  | 800*     | –   | –        | –  | –              | –            | –    |
| Ce   | 27          | 730 | 37  | 825      | –   | –        | –  | –              | –            | –    |
| Pr   | 27          | 744 | 33  | 840      |   | 1050*    |  |                |              |      |
| Nd   | 28          | 730 | 35  | 842      |   | 1090*    |  |                |              |      |
| Sm   | 25          | 731 | 36  | 862      |   | 1120*    |  | (760)          | –            | –    |
| (Pm) | 26          | 730 | 35  | 852      |   |          |  |                |              |      |
| Gd   | 28          | 718 | 52  | 860      | 67.5  | 1070*    | 856**  | 760***         |              |      |
| Tb   | 28          | 685 | 52  | 800      | 65.0  | 1056**** | 790**  | 755***         | 65           | 1056 |
| Dy   | 26          | 650 | 52  | 780 ± 10 | 64.0  | 1028     | 770**  | 730***         | 72           | 1005 |
| Ho   | 25          | 652 | 51  | 753      | 62.5  | 1004     | 750**  | 715 ± 10***    | 71           | 988  |
| Er   | 28          | 630 | 50  | 700      | 62.0  | 1000     | 696**  | 640 ± 15***    | 73           | 980  |
| Tm   | 29          | 608 | 50  | 660      | 60.0  | 980      | 640**  | 560 ± 20***    | 76           | 940  |
| Yb   | 28          | 598 | 50  | 600      | 60.0  | 954      | 561***                                       | 520 ± 10***    | 75           | 915  |
| Lu   | 28          | 602 | 50  | 450 ± 40 | 57.5  | 940      | 550 ± 10***                                  | 470 ± 30***    | 72           | 895  |
| Y    | 26          | 632 | 52  | 695      | 60.0  | 984      | 680**  |                | 75           | 955  |

\* - перитектика

\*\* - метатектика

\*\*\* - эвтектоид

\*\*\*\* - переходная точка между конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением



**Рис. 5.** Границы температурной устойчивости фаз со структурами флюорита и гагаринита в ряду систем  $\text{NaF-RF}_3$ .  $F$  – фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ,  $G$  – фазы  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$ . Ионные радиусы по системе Шеннона для КЧ 8 [85]

[91, 92] до  $\text{Na}_{0.425}\text{Lu}_{0.575}\text{F}_{2.15}$  [93, 94] подтверждено при выращивании монокристаллов из расплава. При этом, как показывают эксперименты по росту кристаллов [91, 92], ситуация в системе  $\text{NaF-TbF}_3$  близка к переходной точке [95] (бифуркация фазовой диаграммы типа  $B_1II$  по классификации [96]). По данным [92] плавление твердого раствора  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  носит переходный «эвтектическо-перитектический» характер. При направленной кристаллизации расплава состава  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  в начальной части кристаллической були иногда фиксируется примесь  $\text{TbF}_3$ , а центральная прозрачная часть соответству-

ет флюоритовой фазе с параметром решетки  $a = 5.5785(1) \text{ \AA}$ , который в соответствии с зависимостью [76] отвечает составу  $\text{Na}_{0.36}\text{Tb}_{0.64}\text{F}_{2.28}$ . Заметим, что в окрестности точки бифуркации имеют место флуктуации типа фазового превращения.

Необходимо подчеркнуть, что фазы флюоритовой структуры в этих системах – высокотемпературные, т. е. являются термодинамически неустойчивыми при комнатной температуре. Это накладывает ограничения на выращивание кристаллов из расплава, которые нельзя отжигать при температурах ниже эвтектоидного распада. Технологическая устойчивость монокристаллов в этих системах возрастает при уменьшении ионного радиуса лантаноида. В табл. 2 суммированы выращенные методом вертикальной направленной кристаллизации номинально чистые и легированные кристаллы без признаков распада.

Эксперименты с низкотемпературными синтезами показали, что фаза  $\text{NaLaF}_4$  имеет нижнюю границу устойчивости, а именно устойчива только выше  $330 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$  [77, 103, 104], см. рис. 3. Этим результатам противоречит работа [105], в которой нелегированные порошки  $\text{NaLaF}_4$  получены методом гидротермального синтеза при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако содержание гидроксила в этих образцах неизвестно. Калориметрические измерения Yang и др. [106] зафиксировали положительные величины энтальпии образования  $\text{NaLaF}_4$  и  $\text{NaCeF}_4$  из компонентов. Таким образом, вероятно наличие нижней границы устойчивости и у  $\text{NaCeF}_4$  при температуре порядка  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сообщение Virgil и др. [107] о кубическом  $\text{NaCeF}_4$  представляет собой информационный шум.

Третий тип фаз переменного состава в рассматриваемых системах – твердые растворы со

**Таблица 2.** Монокристаллы, выращенные из расплава

| Состав  | R                      | Ссылки   |
|---|------------------------|----------|
| $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$        | Y, Dy–Lu               | [97, 98] |
| $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$             | Y, Yb, Lu              | [90]     |
| $\text{Na}_{0.4}(\text{Y,R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NYF)   | Ce, Pr, Nd, Er, Tm, Yb | [90,99]  |
| $\text{Na}_{0.4}(\text{Lu,R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NLF)  | Ce, Nd, Er, Tm,        | [99]     |
| $\text{Na}_{0.4}(\text{Y,R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NYF)   | Er                     | [89]     |
| $\text{Na}_{0.38}\text{Dy}_{0.62}\text{F}_{2.24}$ (NDF)   |                        | [100]    |
| $\text{Na}_{0.38}\text{Ho}_{0.62}\text{F}_{2.24}$         |                        | [101]    |
| $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$             | Dy, Ho, Er, Tm, Yb     | [102]    |
| $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.3}$          |                        | [102]    |
| $\text{Na}_{0.4}(\text{Lu,R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NLF)* | Nd, Eu                 | [93,94]  |

\*метод микровытягивания



структурой  $\text{LaF}_3$ -тисонита. Еще Mansmann [48], расшифровавший структуру фторида лантана, указал, что эта плотноупакованная структура должна стабилизироваться анионными вакансиями. Это предсказание блестяще подтвердилось при изучении фазовых диаграмм систем фторидов РЗЭ, имеющих структуру типа  $\text{LaF}_3$ -тисонита: трифториды  $\text{La-Nd}$  и высокотемпературные модификации трифторидов  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Gd}$ . Во всех системах  $\text{RF}_3-\text{MF}_2$ , где  $R = \text{La-Gd}$ ,  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$  образуются твердые растворы на основе  $\text{RF}_3$  со структурой тисонита, в которых при гетеровалентном замещении в решетку вводятся анионные вакансии по уравнению  $R^{3+} + F^- \rightarrow M^{2+} + V_F$  [80–83, 108]. Другой способ введения анионных вакансий в решетку тисонита – это замещение фтора на кислород. И опять-таки в системах  $\text{RF}_3-\text{R}_2\text{O}_3$  с соответствующими редкоземельными элементами образуются области твердых растворов [58]. Поэтому появление твердых растворов в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  на основе трифторидов соответствующей структуры по схеме  $R^{3+} + 2F^- \rightarrow \text{Na}^+ + 2V_F$  является кристаллохимически совершенно логичным. Такие твердые растворы были обнаружены методом термического анализа в системах  $\text{NaF}$  с фторидами  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}$  [70, 75]. Более того, когда модификация тисонитовой структуры трифторидов РЗЭ становится неустойчивой вследствие уменьшения ионного радиуса катиона, фаза переменного состава тисонитовой структуры, стабилизированная анионными вакансиями, сохраняется на фазовой диаграмме системы  $\text{NaF}-\text{TbF}_3$  [73].

Структуры фаз  $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic) и  $\beta\text{-Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal) кардинально различны. Структура гексагональной модификации определена не только на монокристаллах, полученных из расплава методом Чохральского [109–113], а также на природных кристаллах (обогащенных кальцием), которые в природе образовывались в гидротермальном процессе (минерал гагаринит) [114, 115]. Гексагональная модификация постро-

ена колонками из девятивершинных полиэдров (рис. 6). Координационный полиэдр РЗЭ элементов представляет собой гексагональную призму с центрированными боковыми гранями. Натрий находится в колодцах. Имеет место сильно выраженный статистический беспорядок в размещении катионов по кристаллографическим позициям, типичный для нестехиометрических фаз.

Что касается кубических  $\alpha$ -фаз, то проведенные структурные исследования [116–118] указывают на то, что РЗЭ не чередуются статистически с натрием в катионных позициях решетки флюорита, а собраны в кластеры типа  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  (рис. 7). Координационное число – 8, координационные полиэдры – томпсоновская антипризма. Такие кластеры присутствуют во флюоритовых твердых растворах  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в системах  $\text{MF}_2-\text{RF}_3$ ,  $M$  – щелочноземельный элемент [119, 120]. Из таких кластеров построены соединения типа  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ . Заметим, что проведенные структурные исследования охватывают только катионы иттриевой подгруппы, для которых харак-

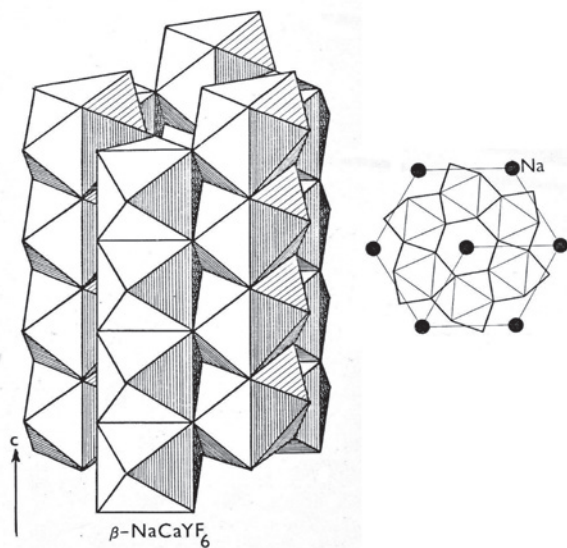


Рис. 6. Кристаллическая структура фазы  $\beta$ -« $\text{NaRF}_4$ » (гагаринит) [114]

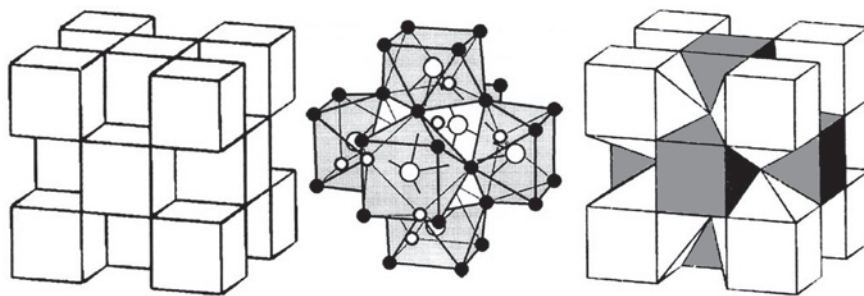


Рис. 7. Встраивание кластеров  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  в решетку флюорита по модели Бевана, Грайса и Страхла [119]

терно координационное число 8. Однако оно не характерно для крупных катионов РЗЭ цериевой подгруппы. Возможно, что в флюоритовых фазах, образующихся в системах NaF–RF<sub>3</sub> с крупными катионами, дефектная структура другая. Возможно образование кластеров типа R<sub>4</sub>F<sub>23</sub> с к. ч. 9 [33]. На это предположение наталкивает схема на рис. 5.

Соединения Na<sub>7</sub>Y<sub>13</sub>F<sub>46</sub> и NaY<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, присутствующие на фазовой диаграмме NaF–YF<sub>3</sub> (рис. 4а), представляют собой флюоритоподобные фазы с упорядоченным расположением кластеров типа R<sub>6</sub>F<sub>36</sub> (Thoma довольно точно определил температурные границы устойчивости и параметры решетки одной из фаз, но ошибся с составом [63]).

Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек *a* нестехиометрических флюоритовых фаз Na<sub>0,5-x</sub>R<sub>0,5+x</sub>F<sub>2+2x</sub>, изображенные на рис. 8, хорошо описываются [76] уравнением:

$$a = 5.398 + (6.7238r - 7.259)(x + 0.13) \text{ [Å]}, \quad (1),$$

где *r* – ионные радиусы катионов РЗЭ для к. ч. 8 по системе Шеннона [65]. Эти зависимости могут использоваться для уточнения состава синтезируемых фаз со структурой флюорита в этих системах.

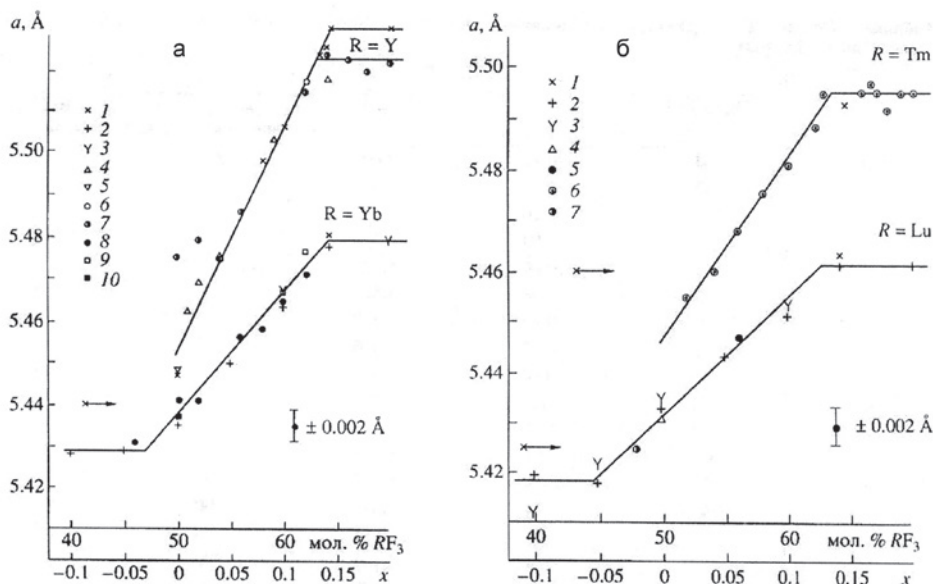
На график рис. 8б хорошо ложатся данные Furuуа и др. [93] для R = Lu.

Энтальпии смешения для ряда систем NaF–RF<sub>3</sub> (R = La, Nd, Yb, Y), определенные в работе [123], являются основой для термодинамического моделирования рассматриваемых систем. Однако термодинамическое моделирование не всегда удачно. Модель для системы NaF–NdF<sub>3</sub>, построенная Ard и др. [124], по данным Thoma неприемлема. Интерпретация фазы переменного состава Na<sub>0,5-x</sub>Nd<sub>0,5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> со структурой флюорита, образующейся в этой системе как твердого раствора NaF в соединении «Na<sub>5</sub>Nd<sub>9</sub>F<sub>32</sub>», крайне неудачна. Эта трактовка, придуманная Thoma [63, 64], не имеет под собой экспериментальных оснований. Нет никаких данных, указывающих на существование соединений такого состава как в этой системе, так и в других системах фторида натрия с фторидами редкоземельных элементов.

При термодинамическом моделировании в работах [36, 124] не учитывают нижнюю границу устойчивости фазы NaLaF<sub>4</sub> и упускают твердые растворы на основе тисонитовых модификаций RF<sub>3</sub>.

#### 4. Процессы упорядочения нестехиометрических фаз

Образование упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах NaF–RF<sub>3</sub> детально изучено в [73, 74, 125].



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости параметра решетки *a* фаз Na<sub>0,5-x</sub>R<sub>0,5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> из [76]. (а): 1 – данные Thoma и др. [63,64]; 2 – данные Schmutz [121], отжиг при 700 °С; 3 – тоже, отжиг при 900 °С; 4 – данные Pontonnie [116]; 5 – данные Hund [122]; 6 – наши данные, отжиг при 900 °С; 7 – тоже, отжиг при 850 °С; 8 – то же, отжиг при 720 °С; 9 – тоже, отжиг при 550 °С; 10 – тоже, переплавление во фторирующей атмосфере после осаждения из водного раствора. (б): 1 – данные Thoma и др. [64]; 2 – данные Schmutz [121], отжиг при 700 °С; 3 – тоже, отжиг при 900 °С; 4 – тоже, отжиг при 550 °С; 5 – наши данные, отжиг при 700 °С; 6 – тоже, отжиг при 800 °С; 7 – тоже, отжиг 550 °С

Для получения общей картины упорядочения в ряду систем NaF–RF<sub>3</sub> был проведен [125] отжиг тщательно перетертых навесок, запакованных в Ni капилляры и помещенных в герметичный Ni контейнер, внутри которого создавалась фторирующая атмосфера за счет пиролиза тефлона и термического разложения BaF<sub>2</sub>·HF. Закалка контейнера проводилась в воде, скорость охлаждения 200 °/мин. Были выбраны составы с 64.3, 67, 75 мол. % RF<sub>3</sub> (R = Dy–Lu), отвечающие соединениям Na<sub>5</sub>R<sub>9</sub>F<sub>32</sub> (фазы Thoma), NaR<sub>2</sub>F<sub>7</sub> и NaR<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. Отжиг проводился при 700 °С, продолжительность 100 часов. Кроме того, для системы NaF–HoF<sub>3</sub> проведены отжиги продолжительностью до 720 ч [71]. Индексирование рентгенограмм флюоритоподобных фаз проводилось методом гомологии [126,127].

Параметры элементарных ячеек полученных соединений приведены в табл. 3.

В системах NaF–RF<sub>3</sub> (R = La–Dy) упорядоченных флюоритоподобных фаз не выявлено. К появлению упорядоченных фаз приводит уменьшение ионного радиуса R<sup>5+</sup>.

В системе с HoF<sub>3</sub> в исследованном интервале составов обнаружена только одна фаза, содержащая 67 % HoF<sub>3</sub> (NaHo<sub>2</sub>F<sub>7</sub>). При 75 % HoF<sub>3</sub> имеется избыток трифторида, а при 64.3 мол. % HoF<sub>3</sub> – примесь кубической флюоритовой фазы.

Аналогичный фазовый состав имеют образцы в системе с ErF<sub>3</sub>. Рентгенограмма NaEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> подобна рентгенограмме гольмиевого соединения, но отличается большей сложностью изменения основных флюоритовых рефлексов при той же сверхструктуре. В системе NaF–TmF<sub>3</sub> состав, со-

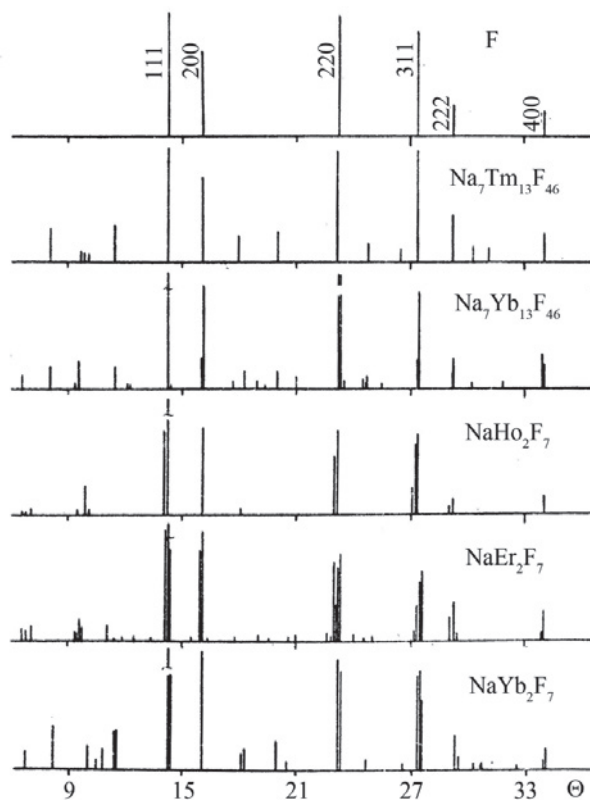


Рис. 9. Штрих-рентгенограммы фаз в системах NaF–RF<sub>3</sub>, отжиг при 700 °С, 100 час. Излучение CuKα [125]

держащий 64.3 %, однофазен и его рентгенограмма соответствует слабому тетрагональному искажению флюоритовой решетки; на рентгенограммах образцов с большим содержанием RF<sub>3</sub> присутствуют линии TmF<sub>3</sub>. В системах с YbF<sub>3</sub> и LuF<sub>3</sub> образцы с 64.3 мол. % RF<sub>3</sub> однофазны,

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек флюоритоподобных упорядоченных фаз, выделенных в системах NaF–RF<sub>3</sub>

| Соединение   | Сингония       | a, Å  | b, Å  | c, Å  | Примечание   |
|--|----------------|-------|-------|-------|--|
| NaHo <sub>2</sub> F <sub>7</sub>                       | Тригональная   | 3.896 |       | 9.732 | субъячейка   |
| NaEr <sub>2</sub> F <sub>7</sub>                       | Тригональная   | 3.880 |       | 9.691 | субъячейка   |
| Na <sub>7</sub> Tm <sub>13</sub> F <sub>46</sub>       | Тетрагональная | 3.880 |       | 5.512 | субъячейка   |
| Na <sub>0.35</sub> Yb <sub>0.65</sub> F <sub>2.3</sub> | Тетрагональная | 3.867 |       | 5.491 | Из расплава  |
| Na <sub>7</sub> Yb <sub>13</sub> F <sub>46</sub>       | Ромбическая    | 7.759 | 38.80 | 5.524 |  |
| NaYb <sub>2</sub> F <sub>7</sub>                       | Ромбическая    | 3.90  | 13.54 | 28.32 |  |
| Na <sub>7</sub> Lu <sub>13</sub> F <sub>46</sub>       | Ромбическая    | 7.744 | 38.58 | 5.508 |  |
| γ-NaLuF <sub>4</sub>                                   | Гексагональная | 13.57 |       | 9.38  | Среднетемпературная модификация, тип KErF <sub>4</sub> [72]                            |
| Na <sub>2</sub> Y <sub>3</sub> F <sub>11</sub>         | Тетрагональная | 12.29 |       | 10.69 | Отжиг монокристалла Na <sub>0.39</sub> Y <sub>0.61</sub> F <sub>2.22</sub> при 600 °С* |

\* Голубев А.М., частное сообщение

характеризуются одинаковой сверхструктурой. Расщепление основных флюоритовых рефлексов для лютеций-содержащего соединения соответствует ромбическому характеру искажения флюоритовой решетки. Для иттербиевого соединения расщепление основных линий слабее и в первом приближении соответствует тетрагональному искажению. В системе с  $\text{LuF}_3$  образцы с большим его содержанием двухфазны; в иттербиевой системе выявлена фаза  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ , рентгенограмма которой как по сверхструктуре, так и по характеру расщепления основных линий отличается от соединения  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ).

Необходимо отметить, что мы наблюдали очень сложную картину упорядочения в системе  $\text{NaF}-\text{LuF}_3$  в диапазоне 64–75 мол. %  $\text{LuF}_3$  на образцах, отожженных при 750 °C на протяжении 540 часов. Кроме того, тетрагональная фаза, по рентгенограмме очень близкая к тулиевой, образовалась при выращивании монокристаллов из расплава в системе  $\text{NaF}-\text{YbF}_3$ . Выращивание флюоритового твердого раствора проводили методом Бриджмена во фторирующей атмосфере в графитовых тиглях со скоростью протяжки 10–12 мм/час. Тетрагональная фаза наблюдалась в нижней части кристаллов состава 58–62 мол. %  $\text{YbF}_3$ , причем ее относительное количество возрастало с ростом концентрации  $\text{RF}_3$ .

Рентгенограммы фаз такого состава для  $R = \text{Ho}, \text{Er}$  и  $R = \text{Yb}$  сильно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о наличии двух структурных типов и морфотропного перехода в ряду  $\text{NaR}_2\text{F}_7$ . Рентгенограммы натриевых фаз не соответствуют ни одной из модификаций калиевых соединений такой стехиометрии.

Основные линии на рентгенограмме  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  были проиндцированы в тригональной ячейке методом гомологии с параметрами  $a = 3.90 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{2}/2$ ,  $c = 9.44 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{3}$ , где  $a_0$  – параметр флюоритовой субъячейки. Однако сверхструктурные отражения не индцируются в тригональной ячейке с различными вариантами увеличения параметров  $a$  и  $c$ . Кроме того, наблюдаются тонкие дополнительные расщепления основных линий, которые указывают на дальнейшее снижение симметрии. Для расшифровки рентгенограммы был рассмотрен простейший вариант снижения симметрии тригональной ячейки до ромбической, базоцентрированной. При этом предполагается, что равенство  $b = a\sqrt{3}$ , строго справедливое для тригональной симметрии, становится приближенным. В сводных гомологических таблицах расщеплений этот

вариант пропущен. Переход от тригональной к ромбической сингонии по этой схеме позволяет сразу проиндцировать большую часть отражений сверхструктуры  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ . Полное индцирование достигается при увеличении параметра  $b$  вдвое, а  $c$  – втрое.

Рентгенограмма соединения  $\text{NaHo}_2\text{F}_7$ , полученного спеканием при 700 °C на протяжении 100 часов, хорошо индцируется в тригональной сингонии с параметрами  $a = 3.887 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{2}/2$ ,  $c = 9.732 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{3}$ . Однако при увеличении времени отжига до 700 часов происходит дальнейшее упорядочение, что проявляется в дополнительных расщеплениях основных пиков и в появлении сверхструктурных отражений (рис. 10). Такой же сложный характер имеет рентгенограмма соединения  $\text{NaEr}_2\text{F}_7$ , полученного при 700 °C на протяжении 100 часов. Общий характер расщеплений соответствует триклинной сингонии. Рассчитать параметры решетки по этим данным не представляется возможным. Отметим, что тригональные ячейки, являющиеся прототипом фаз  $\text{NaR}_2\text{F}_7$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ) и  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ , образованы противоположной по знаку деформацией исходной кубической ячейки: для Ho и Er имеет место растянутый ромбоэдр ( $c/a = 2.50$  в гек-

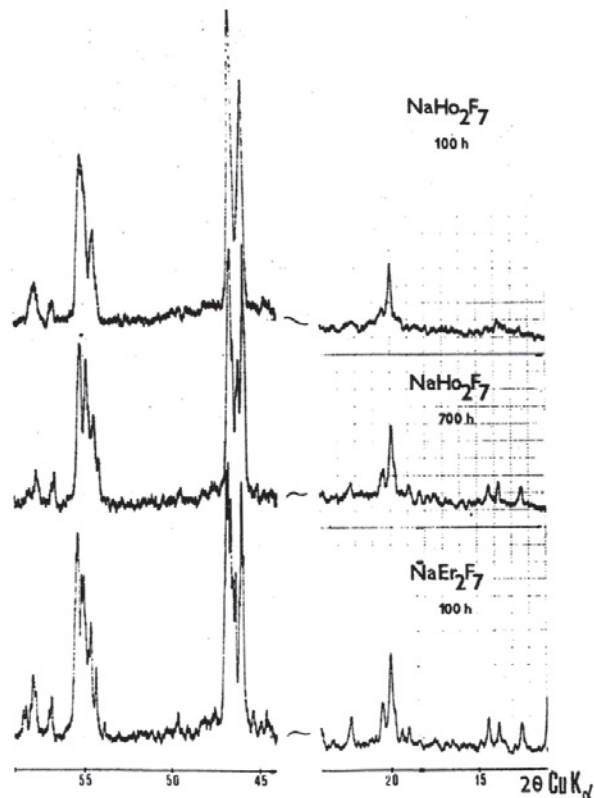


Рис. 10. Кинетика упорядочения фаз  $\text{NaR}_2\text{F}_7$ . Отжиг при 700 °C [125]

сагональной упаковке), а для Yb – сжатый ромбоэдр ( $c/a = 2.42$ ). Для кубической ячейки в гексагональной упаковке  $c/a \approx \sqrt{6} = 2.45$ .

Аналогичный фазовый состав имеют образцы в системе с  $\text{ErF}_3$ . Рентгенограмма  $\text{NaEr}_2\text{F}_7$  подобна рентгенограмме гольмиевого соединения, но отличается большей сложностью расщепления основных рефлексов при той же сверхструктуре.

Составы упорядоченных фаз, предложенных Thoma для системы  $\text{NaF-RF}_3$ , соответствуют однофазным (с точностью рентгенофазового анализа) образцам в системах с  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$  и  $\text{TmF}_3$ . Рентгенограммы лутециевой и иттербиевой фаз проиндексированы [74,125] с параметрами, указанными Thoma и др. [63, 64]  $a \approx a_0\sqrt{2}$ ,  $b \approx a_0\sqrt{5}$ ,  $c \approx a_0$ . Для иттербиевого соединения  $A = 7.770 \text{ \AA}$ ,  $B = 38.71 \text{ \AA}$ ,  $C = 5.524 \text{ \AA}$ ; для лутециевой фазы  $A = 7.744 \text{ \AA}$ ,  $B = 38.57 \text{ \AA}$ ,  $C = 5.508 \text{ \AA}$ . Необходимо отметить, что в элементарной ячейке, предложенной Thoma, содержится 40 катионов, а это не соответствует формуле  $\text{Na}_5\text{R}_9\text{F}_{32}$ , предложенной в [63, 64], т. к. при таком выборе получается дробное значение  $Z$ . Простейшая формула, соответствующая этой ячейке –  $\text{Na}_7\text{R}_{13}\text{F}_{46}$ , что дает  $Z = 2$  и состав 65 мол. %  $\text{RF}_3$ . Небольшое отклонение от состава 5:9 (64.3 мол. %  $\text{RF}_3$ ) может быть в пределах чувствительности рентгенофазового анализа, тем более что вторая флюоритоподобная фаза, которая может присутствовать в образцах с 64.3 %  $\text{RF}_3$ , дает на рентгенограммах линии, накладывающиеся на рефлексы упорядоченных фаз. Нельзя исключать также возможности существования небольших областей гомогенности на основе этих фаз. Необходимо отметить, что в системе с  $\text{HoF}_3$  нами не обнаружено ромбического упорядочения на составе 64.3 мол. %  $\text{HoF}_3$ , соответствующего  $R = \text{Yb-Lu}$ , хотя по Thoma при этой температуре оно должно иметь место. С другой стороны, указанный им температурный интервал существования упорядоченной фазы в гольмиевой системе хорошо согласуется с определенным нами интервалом температур для соединения  $\text{NaHo}_2\text{F}_7$ . Таким образом, можно предположить, что в [64] было зафиксировано просто искажение флюоритовой решетки без детализации его характера.

В работе [69] соединение  $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$  было пропущено ввиду того, что значительная часть сверхструктурных отражений у этой фазы и  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  совпадают.

Тетрагональная фаза  $\text{Na}_2\text{Y}_3\text{F}_{11}$ , полученная длительным отжигом выращенного из распла-

ва кубического монокристалла (табл. 3), является, по-видимому, метастабильной.

Вторым семейством фаз переменного состава в системах  $\text{NaF-RF}_3$  являются гексагональные фазы  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  со структурой гагаринита. Соответственно мы можем ожидать упорядочения этих фаз при понижении температуры, тем более что они демонстрируют стягивание составов к стехиометрическому  $\text{NaRF}_4$ . Появление сверхструктурных отражений на рентгенограммах образцов соответствующих фаз, синтезированных из ниратных расплавов, продемонстрировано в работе [87]. Однако, в целом, вопрос нуждается в дальнейших исследованиях.

## 5. Превращения альфа-бета фаз в системах $\text{NaF-RF}_3$

В процессе низкотемпературных синтезов образцов фаз « $\text{NaRF}_4$ » различными методами в системах  $\text{NaF-RF}_3$  систематически наблюдается последовательность фазообразования, при которой сначала образуются наночастицы кубической флюоритовой  $\alpha$ -фазы, которая потом превращается в  $\beta$ -фазу [86, 128–136]. Это наблюдалось также *in situ* при резком возрастании яркости люминесценции при образовании  $\beta$ -фазы [127]. Повышение температур и/или увеличение продолжительности синтеза способствуют переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ .

При температуре синтеза в этих случаях равновесной является гексагональная  $\beta$ -фаза. Как показано в [30, 137], синтезированные из водного раствора наночастицы кубической фазы фторида натрия-иттрия при нагревании переходят в гексагональную фазу с большим экзотермическим эффектом. Наблюдаемая последовательность фаз при кристаллизации фторида натрия-иттрия – не что иное, как реализация правила ступеней Оствальда [28, 29].

Очевидно, что при низкотемпературных синтезах фторида натрия-иттрия имеет место механизм ориентированного роста наночастиц [138,139]. Однако он никоим образом не исчерпывает процесс. Имея в виду различную кристаллическую структуры двух полиморфов, очевидно, что из кусочков альфа фазы никак нельзя сложить бета фазу. Изменение координационного числа редкоземельных катионов при переходе из альфа в бета фазу неизбежно требует полной перекристаллизации частиц. Другими словами, в этом процессе происходит полное исчезновение одной фазы и рост другой.

Заметим, что образование упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах  $\text{NaF-RF}_3$  в

низкотемпературных синтезах не отмечено.

В настоящее время имеется целый ряд химических методов синтеза наноразмерных частиц типа  $\text{NaYF}_4$  (высокотемпературное соосаждение, гидро- и сольвоотермальный синтез, термолиз и др.), см., например, [140–142]. Но есть проблема с воспроизводимостью свойств продукта.

## 6. Заключение

Среди нерешенных проблем фазовых равновесий и фазообразования в системах фторида натрия с фторидами редкоземельных элементов можно перечислить следующие.

– Структура упорядоченных флюоритоподобных фаз. Очевидно, что в этих фазах имеет место упорядоченное расположение кластеров типа  $R_6F_{36}$ , но конкретные пути реализации неизвестны.

– Выявление упорядочения гагаринитовых фаз. Очевидно, что оно должно иметь место, поскольку эти фазы нестехиометрические. Аналогичные системы с фторидом висмута демонстрируют богатый набор соединений такого типа.

– Выходящее за проблемы фазовых равновесий, но интригующее кооперативное превращение ансамблей флюоритовых наночастиц в гексагональную структуру гагаринита.

– Возможный пирогидролит образцов и его влияние на функциональные характеристики материалов. Термообработка в присутствии воды приводит к замещению фтор-иона на ион гидроксила, очень близкий по размерам [143]. Концентрация гидроксила должна возрастать при увеличении времени кристаллизации, и резко возрастает при повышении температуры процесса. Как  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , так и  $\text{La}(\text{OH})_3$  имеют гексагональную структуру и изоструктурны  $\beta$ -фазе [144]. Процесс гидролиза может быть движущей силой перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  фаз « $\text{NaRF}_4$ ».

– Критическим недостатком множества работ, посвященных синтезу образцов фторидов натрия с фторидами редкоземельных элементов, несмотря на тщательность и использование современных методов исследования, таких как ТЕМ, STEM, XRD, АРТ, EXAFS, является полное пренебрежение контролем реального химического состава синтезируемых образцов и прослеживанием их изменения в процессе синтеза. Состав кубических фаз можно оценить по параметру решетки (уравнение (1)), однако, удивительным образом, во многих работах эти кристаллографические данные не приводятся, а

проводится примитивное сравнение рентгенограмм со справочной базой данных.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Федоров П. П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. 1999;44(11): 1792–1818.
2. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* 2011;132(12): 1012–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
3. Li J., Xia D., Gao M., Jiang L., Zhao S., Li G. Invisible luminescent inks and luminescent films based on lanthanides for anti-counterfeiting. *Inorganica Chimica Acta*. 2021;526: 120541. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120541>
4. Karimov D. N., Demina P. A., Koshelev A. V., ... Panchenko V. Ya. Upconversion nanoparticles: synthesis, photoluminescence properties, and applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2020;15: 655–678. <https://doi.org/10.1134/s1995078020060117>
5. Richards B. S., Hudry D., Busko D., Turshatov A., Howard I. A. Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: a critical review. *Chemical Reviews*. 2021;121: 9165–9195. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00034>
6. Joseph R. E., Hudry D., Busko D., ... Howard I. A. Bright constant color upconversion based on dual 980 and 1550 nm excitation of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  micropowders – considerations for persistence of vision displays. *Optical Materials*. 2021;111: 110598. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110598>
7. Ansari A. A., Parchur A. K., Nazeeruddin M., Tavakoli M. M. Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices. *Coordination chemistry reviews*. 2021;444: 214040. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214040>
8. Singh R., Madirov E., Busko D., ... Turshatov A. Harvesting sub-bandgap photons via up-conversion for perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021;13: 54874–54883. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13477>
9. Woidasky J., Sander I., Schau A., ... Lang-Koetz C. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. *Resources, Conservation and Recycling*. 2020;161: 104976. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104976>
10. Wolfbeis O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chemical Society Reviews*. 2015;44: 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/c4cs00392f>
11. Ansari A. A., Parchur A. K., Thora N. D., Chen G. New advances in pre-clinical diagnostic imaging perspectives of

functionalized upconversion nanoparticle-based nanomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;440: 213971. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213971>

12. Li H., Wang X., Ohulchansky T. Y., Chen G. Lanthanide-doped near-infrared nanoparticles for biophotonics. *Advanced Materials*. 2021;33(6): 2000678. <https://doi.org/10.1002/adma.202000678>

13. Jaque D., Vetrone F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*. 2012;4: 4301–4326. <https://doi.org/10.1039/C2NR30764B>

14. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. Mechanism of summation of electronic excitation in activated crystals. *JETP Letters*. 1966;3: 494–497. Available at: [http://jetpletters.ru/ps/1621/article\\_24809.shtml](http://jetpletters.ru/ps/1621/article_24809.shtml)

15. Auzel F. Upconversion and anti-stokes process with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>

16. Menyuk N., Dwight K., Pierce J.W. NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er – an efficient upconversion phosphor. *Applied Physics Letters*. 1972;21(4): 159–161. <https://doi.org/10.1063/1.1654325>

17. Kano T., Yamamoto H., Otomo Y. NaLnF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> (Ln:Y, Gd, La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1972;119(11): 1561–1564. <https://doi.org/10.1149/1.2404042>

18. Li Z., Zhang Y., Jiang S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles. *Advanced Materials*. 2008;20(24): 4765–4769. <https://doi.org/10.1002/adma.200801056>

19. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-dependent upconversion quantum yield of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nano- and micrometer-sized particles – measurements and simulations. *Nanoscale*. 2017;9(28): 10051–10058. <https://doi.org/10.1039/C7NR02449E>

20. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., ... Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ofrlhf>

21. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;227: 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>

22. Guricova M., Pinc J., Malincik J., Rak J., Kuchar M., Bartunek V. Rare earth nanofluorides: synthesis using ionic liquids. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2019;39(2): 77–90. <https://doi.org/10.1515/revic-2018-0016>

23. Fedorov P. P., Luginina A. A., Popov A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015;172: 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>

24. Xie J., Gao Z., Zhou E., ... Huang W. Insights into the growth principles of REF (RE = La-Lu, Y) nanocrystals: hexagonal and/or orthorhombic. *Nanoscale*. 2017;9: 15974–15981. <https://doi.org/10.1039/C7NR06210A>

25. You F., Huang S., Shi Q. Hydrothermal synthesis of mixed rare earth-alkali metal or ammonium fluorides. *Journal of Rare Earths*. 2010;28(5): 676–679. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60177-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60177-0)

26. Kemnitz E., Mahn S., Krahl T. Nano metal fluorides: small particles with great properties. *ChemTexts*. 2020;6: 19 (27 pp.). <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00115-w>

27. Гулина Л. Б., Толстой В. П., Мурин И. В. Кристаллизация в условиях “мягкой” химии новых наноматериалов на основе неорганических фторидов и перспективы их применения. *Журнал неорганической химии*. 2024;69(3): 272–295. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030027>

28. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1897;22: 289–330. <https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>

29. Threlfall T. Structural and thermodynamics explanation of Ostwald’s rule. *Organic Process Research and Development*. 2003;7: 1017–1027. <https://doi.org/10.1021/op030026l>

30. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Яроцкая И. В., Арбенина В. В. Синтез порошка NaYF<sub>4</sub> методом мягкой химии. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(11): 1802–1806. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11533019>

31. Yoshikawa A., Chani V. Growth of optical crystals by the micro-pulling-down method. *MRS Bulletin*. 2009;34: 266–270. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.77>

32. Shu J., Damiano E., Sottile A., Zhang Z., Tonelli M. Growth by the  $\mu$ -PD method and visible laser operation of a single-crystal fiber of Pr<sup>3+</sup>:KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. *Crystals*. 2017;(7): 200. <https://doi.org/10.3390/cryst7070200>

33. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. P.2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals*. Barcelona: Institut d’estudis Catalans; 2001. 460 p.

34. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*. P. Capper (ed.). John Wiley & Son, Ltd. Chichester, UK; 2005. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

35. Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J. L. Fluoride laser crystals. In: *Handbook on solid-state lasers: materials, systems and applications. Book Series: Woodhead publishing series in electronic and optical materials*. B. Denker and E. Shklovsky (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Limited, UK; 2013. 82–109.

36. Van der Meer J. P. M., Konings R. J. M., Jacobs M. H. G., Oonk H. A. G. Modeling and calculation of the LiF-NaF-MF<sub>3</sub> (M = La, Ce, Pu) phase diagrams. *Chemistry of Materials*. 2006;18: 510–517. <https://doi.org/10.1021/cm051531v>

37. Bergmann H. *Gmelin handbuch der anorganischen chemie. B. 39. Seltenerdelemente C.3. Fluoride, oxifluoride und zugehörige alkalidoppelverbindungen*. Springer; 1976. 439 p.

38. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part I. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Institut d’Estudis Catalans; 2000. 520 p.

39. Spedding F. H., Henderson D. C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, and Lu. *The Journal of Chemical Physics*. 1971;54: 2476–2483. <https://doi.org/10.1063/1.1675202>

40. Spedding F. H., Beaudry B. J., Henderson D. C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb. *The Journal of Chemical Physics*. 1974;60(4): 1578–1588. <https://doi.org/10.1063/1.1681233>

41. Соболев Б. П., Федоров П. П. О структурном типе «гексагонального»  $YF_3$  и изоструктурных ему высокотемпературных модификациях трифторидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 1973;18(3): 624–625.
42. Соболев Б. П., Гарашина Л. С., Федоров П. П., Ткаченко Н. Л., Сейранян К. Б. Полиморфизм и кристаллографические характеристики трифторидов редкоземельных элементов и иттрия. *Кристаллография*. 1973;18(4): 751–758.
43. Sobolev B. P., Fedorov P. P., Seiranyan K. B., Tkachenko N. L. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of  $LnF_3$  with  $MF_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ). Change in structural type in the  $LnF_3$  series and thermal characteristics. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;17(1/2): 201–212. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90221-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90221-8)
44. Greis O., Cader M. S. R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides. *Thermochimica Acta*. 1985;87(1): 145–150. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
45. Федоров П. П., Соболев Б. П. Морфотропные переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 1995;40(2): 315–321.
46. Stankus S. S., Khairulin R. A., Tyagel'sky P. V. Thermal properties of rare-earth fluorides in solid and liquid states. *High Temperatures-High Pressures*. 1995/1996; 27/28(5): 493–498. <https://doi.org/10.1068/htrt04>
47. Sobolev B. P. High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in  $RF_3$ - $R'F_3$  systems. Part 2. Phase diagrams of the studied systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;298: 122078. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122078>
48. Mansmann M. Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1965;122: 375–398. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.122.5-6.375>
49. Болотина Н. Б., Черная Т. С., Верин И. А., Хрюкина О. Н., Соболев Б. П. *Кристаллография*. 2016;61: 36–41. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010045>
50. Федоров П. П., Сорокин Н. И. Стабилизация структурного типа  $\alpha$ - $YF_3$  изоморфными замещениями. *Неорганические материалы*. 2017;53(12): 1337–1341. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120132>
51. Sui Z., Wu J., Wang X., ... Zhang Z. Cyclic phase transition from hexagonal to orthorhombic then back to hexagonal of  $EuF_3$  while loading uniaxial pressure and under high temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120: 18780–18787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05907>
52. Кузнецов С. В., Осико В. В., Ткаченко Е. А., Федоров П. П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе. *Успехи химии*. 2006;75(12): 1193–1211. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9267905>
53. Banks C. V., Burke K. E., O'Laughlin J. W. The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*. 1958;19: 239–243. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88149-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88149-0)
54. Warf J. C., Cline W. C., Tevebaugh R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluorides and other halides. *Analytical Chemistry*. 1954;26: 342–346. <https://doi.org/10.1021/ac60086a019>
55. Yonezawa S., Jae-Ho K., Takashima M. Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air. *Solid State Sciences*. 2002;4: 1481–1485. [https://doi.org/10.1016/s1293-2558\(02\)00039-0](https://doi.org/10.1016/s1293-2558(02)00039-0)
56. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., ... Исхакова 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>
57. Thoma R. E., Brunton G. D. Equilibrium dimorphism of the lanthanide trifluorides. *Inorganic Chemistry*. 1966;5: 1937–1939. <https://doi.org/10.1021/ic50045a022>
58. Sobolev B. P., Fedorov P. P., Steynberg D. B., Sinityn B. V., Shakhkalanian G. S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. I. Influence of oxygen on phase transition temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;17(1/2): 191–199. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90220-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6)
59. Fedorov P. P. Comment on the paper «The phase diagram  $YF_3$  -  $GdF_3$ » by D. Klimm, I. M. Ranieri, R. Bertram, and S. L. Baldochi. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(9): 2700–2701. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.059>
60. Федоров П. П., Маякова М. Н. Комментарий к статье «Савикин А.П., Егоров А.С., Бурдуев А.В., Гришин И. А. ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 283–286». *Журнал прикладной химии*. 2018;91(10): 1516–1519. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100171>
61. Martínez-Esaín J., Ros J., Faraudo J., Ricart S., Yáñez R. Tailoring the synthesis of  $LnF_3$  ( $Ln=La-Lu$  and Y) nanocrystals via mechanistic study of the coprecipitation method. *Langmuir*. 2018;34(22): 6443–6453. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03454>
62. Бенделиани Н. А. Фазовые переходы трифторидов переходных металлов при высоком давлении. *Неорганические материалы*. 1984;20(10): 1726–1729.
63. Thoma R. E.; Hebert G. M., Insley H., Weaver C. F. Phase equilibria in the system sodium fluoride-yttrium fluoride. *Inorganic Chemistry*. 1963;2: 1005–1012. <https://doi.org/10.1021/ic50009a030>
64. Thoma R. E., Insley H., Hebert G. M. The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems. *Inorganic Chemistry*. 1966;5: 1222–1229. <https://doi.org/10.1021/ic50041a032>
65. Thoma R. E. Binary systems of the lanthanide trifluorides with the alkali fluorides. *Revue de Chimie Minerale*. 1975;10(1-2): 363–381.
66. Barton C. J., Redman J. D., Strehlow R. A. Phase equilibria in the systems  $NaF-PuF_3$  and  $NaF-CeF_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1961;20: 45–52. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80456-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80456-9)
67. Roy D. M., Roy R. Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111(4): 421–429. <https://doi.org/10.1149/1.2426145>
68. Fedorov P. P., Sobolev B. P., Belov S. F. Fusibility diagram of the system  $NaF-YF_3$ , and the cross-section  $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}$ -YOF. *Inorganic Materials*. 1979;15: 640–643.
69. Федоров П. П., Раппо А. В., Спиридонов Ф. М., Соболев Б. П. Диаграмма состояния системы  $NaF - YbF_3$ . *Журнал неорганической химии*. 1983;28(3): 744–748.



70. Павлова Л. Н., Федоров П. П., Ольховая Л. А., Александров В. Б., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Система NaF-GdF<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1989;34(8): 2168–2170.
71. Федоров П. П., Павлова Л. Н., Ольховая Л. А., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Система NaF - HoF<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1990;35(11): 2948–2950.
72. Федоров П. П., Бондарева О. С., Бучинская И. И., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Новая модификация тетрафторлютециата натрия NaLuF<sub>4</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(2): 273–275
73. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., Быстрова А. А., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = Tb, Dy, Er). *Журнал неорганической химии*. 1996;41(10): 1715–1719.
74. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = Tm, Yb, Lu). *Журнал неорганической химии*. 1996;41(11): 1920–1924.
75. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., ... Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm). *Журнал неорганической химии*. 2000;45(6): 1054–1058.
76. Федоров П. П., Александров В. Б., Бондарева О. С., Бучинская И. И., Вальковский М. Д., Соболев Б. П. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек нестехиометрических флюоритовых фаз Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R – редкоземельные элементы). *Кристаллография*. 2001;46(2): 280–286.
77. Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications. In: *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*. Tressaud A., Roppelmeier K. (eds.). Elsevier; 2016:7–31. 513 p. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
78. Fedorov P. P. Comment on “A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires”. *Chemistry of Materials*. 2021;33(10): 3859–3861. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01515>
79. Olkhovaya L. A., Fedorov P. P., Ikrami D. D., Sobolev B. P. Phase diagrams of MgF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. *Journal of Thermal Analysis*. 1979;15: 355–360. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
80. Sobolev B. P., Fedorov P. P. Phase diagrams of the CaF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. I. Experimental. *Journal of the Less Common Metals*. 1978;60: 33–46. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5)
81. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Garashina L. S., Fedorov P. P. Phase diagrams of the SrF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems part I.—X-ray characteristics of phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;28(1): 51–58. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90057-4)
82. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Phase diagrams of the SrF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. 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)
83. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase Diagrams of BaF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> Systems. *Journal of the Less Common Metals*. 1982;85: 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
84. Cantor S., Ward W.T. Freezing point depression in sodium fluoride. 4. Effect of trivalent fluorides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1963;67(12): 2766–2769. <https://doi.org/10.1021/j100806a061>
85. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
86. Bard A. B., Zue X., Xia X., ... Pauzuskie P. J. A mechanistic understanding of nonclassical crystal growth in hydrothermally synthesized sodium yttrium fluoride nanowires. *Chemistry of Materials* 2020;32: 2753–2763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04076>
87. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Voronov V. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Preparation of “NaRF<sub>4</sub>” phases from the sodium nitrate melt. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;218: 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.018>
88. Grzechnik A., Bouvier P., Crichton W.A., Farina L., Kohler J. Metastable NaYF<sub>4</sub> fluorite at high pressures and high temperatures. *Solid State Sciences*. 2002;4: 895–899. [https://doi.org/10.1016/s1293-2558\(02\)01353-5](https://doi.org/10.1016/s1293-2558(02)01353-5)
89. Tkachuk A. M., Ivanova S. E., Joubert M. F., Guyot Y. Spectroscopic study of double sodium-yttrium fluoride crystals doped with erbium Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>:Er<sup>3+</sup>. *Optics and Spectroscopy*. 2005;99: 932–949. <https://doi.org/10.1134/1.2149418>
90. Бежанов В. А., Михайлин В. В., Чернов С. П., Каримов Д. Н., Соболев Б. П. Спектроскопическое исследование кристаллов Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>, активированных ионами некоторых редкоземельных элементов, в ультрафиолетовом и вакуумно-ультрафиолетовом диапазонах спектра. *Оптика и спектроскопия*. 2006;101: 605–615.
91. Каримов Д. Н., Соболев Б. П., Иванов И. А., Канорский С. И., Масалов А. В. Получение и магнитооптические свойства кубического кристалла Na<sub>0.37</sub>Tb<sub>0.63</sub>F<sub>2.26</sub>. *Кристаллография*. 2014;59(5): 788–793. <https://doi.org/10.7868/S0023476114050099>
92. Сорокин Н. И., Каримов Д. Н., Волчков И. С., Григорьев Ю. В., Соболев Б. П. Фтор-ионная проводимость кристаллов суперионного проводника Na<sub>0.37</sub>Tb<sub>0.63</sub>F<sub>2.26</sub>. *Кристаллография*, 2019;64(4): 601–605. <https://doi.org/10.1134/S0023476119040234>
93. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., ... Yoshikawa A. Growth and luminescence properties of Eu-doped (Na<sub>0.425-x</sub>Lu<sub>0.575x</sub>)F<sub>2.15-2x</sub> single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;318: 549–552. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.037>
94. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., ...Yoshikawa A. Crystal growth, Nd distribution and luminescence properties of (Na<sub>0.425-x</sub>Lu<sub>0.575x</sub>)F<sub>2.15-2x</sub> single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;318: 791–795. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.048>
95. Новиков И. И. Два типа фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями. *Доклады Академии наук СССР*. 1955;100(6): 1119–1121.
96. Федоров П. П. Трансформации фазовых T-x диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1551–1556.

97. Vistin L. L., Bondareva O. S., Fedorov P. P., Buchinskaya I. I., Sobolev B. P. Fluorite-like phases in the NaF-RF<sub>3</sub> systems for rare earths from Tb to Lu. *Butll. Soc. Cat. Sien.* 1991;13(1): 285–291. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/266870490\\_FLUORITE-LIKE\\_PHASES\\_IN\\_THE\\_NaF-RF3\\_SYSTEMS\\_FOR\\_RARE\\_EARTHS\\_FROM\\_Tb\\_TO\\_Lu](https://www.researchgate.net/publication/266870490_FLUORITE-LIKE_PHASES_IN_THE_NaF-RF3_SYSTEMS_FOR_RARE_EARTHS_FROM_Tb_TO_Lu)
98. Кривандина Е. А., Быстрова А. А., Соболев Б. П., ... Штыркова А. П. Рост и некоторые свойства монокристаллов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Y, Dy-Lu; x = 0.1 и 0.15) с флюоритовой структурой. *Кристаллография.* 1992;37(6): 1523–1534.
99. Blistanov A. A., Chernov S. P., Karimov D. N., Ouvarova T. V. Peculiarities of the growth of disordered Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Y, Ce–Lu) single crystals. *Journal of Crystal Growth.* 2002; 237–239: 899–903. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02076-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02076-0)
100. Vojna D., Karimov D. N., Ivanova A. G., ... Mocek T. Growth and characterization of the KDy<sub>3</sub>F<sub>10</sub> and Na<sub>0.38</sub>Dy<sub>0.62</sub>F<sub>2.24</sub> fluoride crystals for the Faraday devices. *Optical Materials.* 2023;142: 114016. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016>
101. Starobor A. V., Mironov E. A., Volkov M. R., ... Palashov O. V. Thermal lens investigation in EuF<sub>2.11</sub>, PrF<sub>3</sub>, and Na<sub>0.38</sub>Ho<sub>0.62</sub>F<sub>2.24</sub> crystals for magneto-optical applications. *Optical Materials.* 2020;99: 109542. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109542>
102. Бонгас Х., Йума Ж., Техада Х., Кривандина Е. А., Соболев Б. П. Магнитная восприимчивость натрий-редкоземельных флюоритов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb) и упорядоченных фаз. *Кристаллография.* 2001;46(3): 534–539.
103. Yi G. S., Lee W. B., Chow G. M. Synthesis of LiYF<sub>4</sub>, BaYF<sub>5</sub>, and NaLaF<sub>4</sub> optical nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2007;7(8): 2790–2794. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.638>
104. Kuznetsov S. V., Ovsyannikova A. A., Tupitsyna E. A., ... Osiko V. V. Phase formation in LaF<sub>3</sub>-NaGdF<sub>4</sub>, NaGdF<sub>4</sub>-NaLuF<sub>4</sub>, NaYF<sub>4</sub>-NaLuF<sub>4</sub> systems: synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions. *Journal of Fluorine Chemistry.* 2014;161: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>
105. Ladol J., Khajuria H., Khajuria S., Sheikh H. N. Hydrothermal synthesis, characterization and luminescent properties of lanthanide-doped NaLaF<sub>4</sub> nanoparticles. *Bulletin of Materials Science.* 2016;39(4): 943–952. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1225-8>
106. Yang S., Anderko A., Riman R. E., Navrotsky A. Thermochemistry of sodium rare earth ternary fluorides, NaREF<sub>4</sub>. *Acta Materialia.* 2021;220: 117289. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117289>
107. Constantin V., Popescu A.-M. Structure and heat capacity of the NaCeF<sub>4</sub> compound. *Journal of Rare Earths.* 2013;31: 911–915. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(12\)60378-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(12)60378-0)
108. Sobolev B. P., Aleksandrov V. B., Fedorov P. P., Seiranyan K. B., Tkachenko N. L. Variable-composition phases with the LaF<sub>3</sub> structure in the systems MF<sub>2</sub>-(Y,Ln)F<sub>3</sub>. IV. X-ray characteristics, heterovalent isomorphous substitutions. *Soviet Physics – Crystallography.* 1976;21(1): 49–54.
109. Burns J. H. Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds. *Inorganic Chemistry.* 1965;4: 881–886. <https://doi.org/10.1021/ic50028a025>
110. Krämer K., Biner W., Frei D. G., Gudel H. U., Heblen M. P., Luthi S. R. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors. *Chemistry of Materials.* 2004;16: 1244–1251. <https://doi.org/10.1021/cm031124o>
111. Lage M. M., Moreira R. L., Matinaga F. M., Gesland J.-Y. Raman and infrared reflectivity determination of phonon modes and crystal structure of Czochralski-grown NaLnF<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) single crystals. *Chemistry of Materials.* 2005;17: 4523–4529. <https://doi.org/10.1021/cm050860k>
112. Aebischer A., Hostettler M., Hauser J., ... Burgi H.-B. Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides. *Angewandte Chemie International Edition.* 2006;45: 2802–2806. <https://doi.org/10.1002/anie.200503966>
113. Shi R., Brites C. D. S., Carlos L. D. Hexagonal-phase NaREEF<sub>4</sub> upconversion nanocrystals: the matter of crystal structure. *Nanoscale.* 2021;13: 19771–19782. <https://doi.org/10.1039/d1nr04209b>
114. Voronkov A. A., Shumyatskaya N. G., Pyatenko-Yu. A. Crystal structure of gagarinite. *Journal of Structural Chemistry.* 1962;3: 665–669. <https://doi.org/10.1007/bf00744128>
115. Frank-Kamenetskaya O. V., Fundamanskii V. S., Tsytsenko A. K., Frank-Kamenetskii V. A. Crystal structure of gagarinite from precision X-ray data: structural changes in the NaCaTRF<sub>6</sub>-Na<sub>1.5</sub>TR<sub>1.5</sub>F<sub>6</sub> series. *Crystallography Reports.* 1994;39: 923–928.
116. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S., Capponi J.-J., Brunel M., de Bergevin F. An approach to the local arrangement of the fluorine atoms in the anionic conductors with the fluorite structure Na<sub>0.5-x</sub>Y<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub>. *Solid State Ionics.* 1983;9–10: 549–554. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90293-x](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90293-x)
117. Zhurova E. A., Maksimov B. A., Sobolev B. P., Simonov V. I., Hull S., Wilson S. S. Defect structure of Na<sub>0.39</sub>Y<sub>0.61</sub>F<sub>2.22</sub> crystals. *Crystallography Reports.* 1997;42: 238–242.
118. Отрощенко Л. П., Фыкин Л. Е., Быстрова А. А., Соболев Б. П. Дефектная структура твердых растворов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Ho, Yb) (тип флюорита). *Кристаллография* 2000;4596: 1006–1009.
119. Bevan D. J., Greis O., Strahle J. A new structural principle in anion-excess fluorite-related superlattices. *Acta Crystallographica A.* 1980;36: 889–890. <https://doi.org/10.1107/s0567739480001878>
120. Greis O., Haschke J. M. Rare earth fluorides. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Gschneidner K. A. & Eyring L. (eds.) Amsterdam, New York, Oxford: 1982;5(45): 387–460. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(82)05008-9)
121. Schmutz H. *Untersuchungen in den Systemen Alkalifluorid-Lanthaniden/Actinidenfluorid (Li, Na, K, Rb-La, S.E., Y/Np, Pu, Am).* Thesis. Institute für Radiochemie. Karlsruhe. 1966. 71 p.
122. Hund F. Das ternäre Fluorid NaYF<sub>4</sub>. *Zeitschrift für anorganische Chemie.* 1950;261: 106–115. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610110>

123. Gaune-Escard M., Hoch M. Analysis of the enthalpy of mixing data of binary and ternary [rare earth (Nd,La, Y,Yb), Al-alkali metal] – fluoride systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;321: 267–275. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00962-8](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00962-8)
124. Ard J. C., Schorne-Pinto J., Aziziha M., ... Besmann Th. M. Thermodynamic assessments or reassessments of 30 pseudo-binary and – ternary systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2023;177: 106931. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106931>
125. Федоров П. П., Павлова Л. Н., Бондарева О. С., ... Соболев Б. П. Фазы со структурой, производной от флюорита, в системах  $\text{NaF-RF}_3$  и  $\text{NaF-RF}_3\text{-BaF}_2$ . Препринт № 11. М.: Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова. 1990. 33 с.
126. Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов. М.: Недра. 1957.
127. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ. 1978.
128. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H. Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111: 13730–13739. <https://doi.org/10.1021/jp073919e>
129. Li C., Yang J., Yang P., Zhang X., Lian H., Lin J. Two-dimensional  $\beta\text{-NaLuF}_4$  hexagonal microplates. *Crystal Growth and Design*. 2008;8: 923–928. <https://doi.org/10.1021/cg7007528>
130. 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;15: 11010–11019. <https://doi.org/10.1002/chem.200900861>
131. Yang L. V., Han H. L., Zhang Y. Y., Zhong J. X. White emission by frequency up-conversion in  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  triply doped hexagonal  $\text{NaYF}_4$  nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113: 18995–18999. <https://doi.org/10.1021/jp9021689>
132. Zhang F., Deng Y., Shi Y., Zhang R., Zhao D. Photoluminescence modification in upconversion rare-earth fluoride nanocrystal array conducted photonic crystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20: 3895–3900. <https://doi.org/10.1039/c000379d>
133. Liu Q., Sun Y., Yang T., Feng W., Li C., Li F. Sub-10nm hexagonal lanthanide-doped  $\text{NaLuF}_4$  upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo. *Journal American Chemical Society*. 2011;133: 17122–17125. <https://doi.org/10.1021/ja207078s>
134. Nordmann J., Voss B., Kombar R., ... Haase M. Synthesis of  $\beta$ -phase  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  upconversion nanocrystals and nanorods by hot-injection of small particles of the  $\alpha$ -phase. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2015;229: 247–262. <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0616>
135. Naccache R., Yu Q., Capobianco A. The fluoride host: nucleation, growth, and upconversion of lanthanide-doped nanoparticles. *Advanced Optical Materials*. 2015;3: 482–509. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>
136. Shen J.-W., Wang Z., Wei X., Liu J., Wei Y. Facile ex situ NaF size/morphology tuning strategy for highly monodisperse sub-5 nm  $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb/Er}$ . *CrystEngComm*. 2018;20: 1185–1188. <https://doi.org/10.1039/C7CE02141K>
137. Laihininen T., Lastusaari M., Pihlgren L., ... Hölsä J. Thermal behaviour of the  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{R}^{3+}$  materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015;121: 37–43. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4609-x>
138. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko V. V. Oriented aggregation of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chemical Review*. 2014;83: 1204–1222. <https://doi.org/10.1070/RCR4453>
139. De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., ... Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*. 2015;349: 6247. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
140. Du P., Luo L., Yu J. S. Controlled synthesis and upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{NaYbF}_4$  nanoparticles for non-invasion optical thermometry. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;739: 926–933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.260>
141. Vuković M., Dinić I., Jardim P., ... Mančić L. The low-temperature sonochemical synthesis of up-converting  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  mesocrystals. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(2): 103403. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.103403>
142. Koshelev A. V., Grebenev V. V., Arkharova N. A., Shiryaev A. A., Karimov D. N. Preparation of rare-earth doped  $\text{NaYF}_4$  luminescent nanoparticles by a high-energy ball milling process. *CrystEngComm*. 2023;25(33): 4745–4754. <https://doi.org/10.1039/d3ce00642e>
143. Yang S., Jayanthi K., Anderko A., Riman R. E., Navrotsky A. Thermochemical investigation of the stability and conversion of nanocrystalline and high-temperature phases in sodium neodymium fluorides. *Chemistry of Materials*. 2021;33: 9571–9579. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02829>
144. Бузник В. М., Комиссарова Л. Н., Москвич Ю. Н., Пушкина Г. Я. Исследование анионной подвижности в гидроксифторидах лантана. *Журнал неорганической химии*. 1980;425(6): 1488. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29176401> <https://elibrary.ru/item.asp?id=29176401>

## Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с. Института 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)

Бучинская Ирина Игоревна, к. х. н., с. н. с., Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4658-5695> [buchinskayai@gmail.com](mailto:buchinskayai@gmail.com)

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.