

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ $\text{SrF}_2:\text{Yb:Tm}$

© 2017 Ю. А. Ермакова¹, С. В. Кузнецов¹, М. Н. Маякова¹, В. В. Воронов¹, Р. П. Ермаков²,
П. П. Федоров¹

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия

²Научный центр волоконной оптики РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.12.2016 г.

Аннотация. Исследован синтез образцов твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($x = 0.010 - 0.300$; $y = 0.001 - 0.060$) при использовании различных методик осаждения: прямое, обратное и совместное осаждение исходных растворов, а также различных фторирующих агентов (фторид аммония и фтороводородная кислота). В результате исследования при использовании NH_4F было обнаружено, что при прямом и обратном осаждении в концентрационном диапазоне $0.10 < x + y < 0.24$ существует область фазового расслоения, где образуются структурно идентичные твердые растворы с малым различием в параметре решетки. Термообработка при $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к спеканию твердых растворов с выравниваем состава. При совместном осаждении синтезируются однофазные образцы. При использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты фазовое расслоение двух структурно идентичных твердых растворов приводит к значительным различиям параметров решетки, выравнивания состава при данной термообработке не происходит.

Ключевые слова: неорганические фториды, фторид стронция, твердые растворы, редкоземельные элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и исследованию неорганических фторидов увеличивается из года в год, что обусловлено их уникальными физико-химическими и спектрально-люминесцентными свойствами [1]. На данный момент их спектр применений невероятно широк: они используются в качестве материалов для фотоники (дисплеев мониторов, оптических усилителей, лазеров) [2], катализаторов [3, 4] и в биомедицинских исследованиях [5].

Существуют различные методы синтеза порошков активированного фторида стронция, позволяющие реализовывать различную морфологию и микроструктуру. В своей работе *Du* и др. [6], используя метод термического разложения соответствующих прекурсоров трифторацетатов в присутствии смеси органических растворителей, получили наночастицы фторида стронция, солегированные иттербием и эрбием размером около 13×19 нм. *Chen* и др. [7] при использовании сольвотермального метода синтеза получили наночастицы $\text{SrF}_2:\text{R}$ сферической формы диаметром ~ 5 нм, в то время как при синтезе чистого фторида стронция частицы были неправильной формы с неоднородным распределением по размерам. При гидротермальном

методе синтеза *Zhang* [8] и *Peng* [9] получили хорошо диспергированные микросферы $\text{SrF}_2:\text{R}$ размером около 1 мкм. В работе [10] гидротермальным методом также получены сферические частицы $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ размером 1.5–2 мкм. Проведение процесса гидротермального синтеза с использованием микроэмульсий позволило авторам [11] синтезировать наносферы $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ с однородным распределением частиц по размерам (50 нм). *Sun* и др. [12] провели гидротермальный синтез в олеатных сложных системах и получили хорошо ограненные частицы, размер которых изменялся в широком диапазоне (5–25 нм). При использовании органических модификаторов, таких как Cit, EDTA, PVP и OA [13], возможно изменение размера и морфологии частиц от нанометров до сферолитов размером единицы микрон. Описанные выше методы являются эффективными способами синтеза порошков фторидов, которые позволяют контролировать размер и форму частиц путем подбора температуры и времени проведения процесса, а также типа и соотношения органических растворителей. Одним из недостатков настоящих работ является отсутствие или неполнота сведений относительно однофазности получаемых образцов.

Также эти методы требуют повышенных температур и давления, что приводит к усложнению аппаратного оформления.

Наиболее простым и производительным методом, не требующим сложных условий синтеза (повышенные температура и давление, органические растворители), с относительно коротким временем реакции является осаждение из водных растворов [1, 14–19].

В качестве фторирующего агента, помимо фтороводородной кислоты, используется фторид аммония для получения нанопорошков на основе фторида стронция, легированного редкоземельными элементами (РЗЭ). В наших работах [16, 17] было установлено, что ион аммония входит в решетку фторида стронция с образованием твердых растворов типа $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$, которые при нагревании разлагаются с выделением фтороводорода, предохраняя, таким образом, порошки от пирогидролита.

Цель данной работы – исследование синтеза и характеристика твердых растворов на основе фторида стронция, со-легированного ионами Yb^{3+} и Tm^{3+} , путем варьирования методики синтеза (прямое, обратное и совместное смешения исходных растворов – см. методики 1–3), концентрации РЗЭ и типа фторирующего агента (фторид аммония или фтороводородная кислота).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $Sr(NO_3)_2$ (99.9 % по металлическим примесям), $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99 % РЗЭ), $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.99 % РЗЭ), фторид аммония (х.ч.), фтороводородную кислоту (ос.ч. 27-5) и бидистиллированную воду. Сначала готовили растворы нитрата стронция (0.08 М) и нитратов РЗЭ (0.08 М), которые перемешивали в течение 10–15 минут с помощью магнитной мешалки. Осаждение вели путем покапельного добавления растворов в полипропиленовый реактор различными методами: методика 1 (прямой порядок) – покапельное добавление раствора нитратов во фтор-агент; методика 2 (обратный порядок) – покапельное добавление фтор-агента к раствору нитратов; методика 3 (совместное осаждение) – одновременное покапельное добавление раствора нитратов и фтор-агента в определенный объем бидистиллированной воды. В качестве фторирующих агентов использовали раствор фторида аммония (0.16 М при избытке 7 % от стехиометрии) и фтороводородной кислоты (48 % при 12-ти кратном избытке от стехиометрии). По завершении

покапельного добавления полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали, осадок промывали разбавленным раствором фторида аммония или фтороводородной кислоты с контролем чистоты отмывки от нитрат-ионов качественной реакцией с дифениламином. Отмытый осадок центрифугировали в течение 5 минут при скорости вращения 10000 об/мин, после чего высушивали на воздухе при 45 °С. Высокотемпературную сушку осадка проводили в платиновом тигле при температуре 600 °С в течение 1 часа при скорости нагрева 10°/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение). С помощью программного обеспечения TOPAS были рассчитаны параметры решетки (a), размеры областей когерентного рассеяния (D) и массовые доли каждой из фаз в двухфазных образцах.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Была проведена серия синтезов образцов твердого раствора $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ при различной концентрации иттербия и туллия, которая изменялась в широком диапазоне ($x = 0.010–0.300$; $y = 0.001–0.060$).

Анализ рентгенографических данных показывает, что при любой методике синтеза различных фторирующих агентов во всем диапазоне суммарной концентрации РЗЭ (до 36 %) сохраняется гранецентрированная кубическая решетка фторида стронция, характерная рентгенограмма которой приведена на рис. 1а. С увеличением суммарной концентрации Yb^{3+} и Tm^{3+} линейно уменьшается параметр решетки SrF_2 в соответствии с законом Vegarda (рис. 2), однако характер концентрационной зависимости параметра решетки твердого раствора $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ носит качественно разные признаки для образцов после синтеза и сушки при 45 °С и после отжига при 600 °С.

Рассмотрим серию образцов непосредственно после синтеза с последующей сушкой при 45 °С, полученных методикой 1. В концентрационных диапазонах $0.0 < x+y < 0.10$ и $0.24 < x+y < 0.36$ реализуются однофазные образцы с симметричным уширением рентгенодифракционных пиков, обусловленным наноразмерностью областей когерентного рассеяния кристаллитов твердого раствора

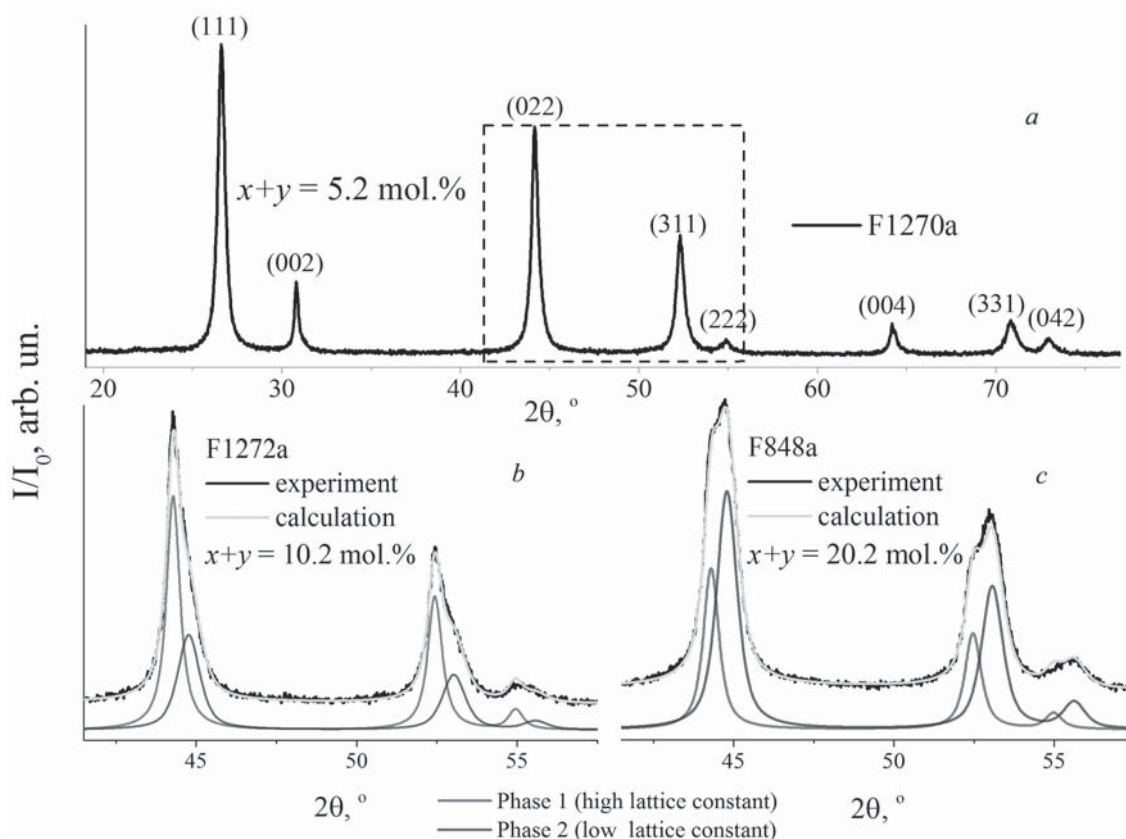


Рис. 1. Рентгенограммы образцов различных составов после сушки при 45 °С: *a* – рентгенограмма однофазного твердого раствора на основе флюоритоподобной структуры SrF₂, *b*, *c* – участок рентгенограммы неоднородных образцов, содержащих два структурно-подобных твердых раствора с близкими параметрами решетки: фаза 1 (с большим параметром) – красная рентгенограмма (расчетная), фаза 2 (с меньшим параметром) – синяя рентгенограмма (расчетная)

[Fig. 1. XRD patterns of samples with different compositions after drying at 45 °C: *a* – XRD pattern of single-phase fluorite-type solid solution based on the SrF₂, *b*, *c* – parts of XRD patterns of two-phase samples, containing structurally similar solid solutions with close lattice parameters *a*: the phase 1 – red XRD pattern (calculated), the phase 2 – blue XRD pattern (calculated); $a_1 > a_2$]

Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}, соответствующие значения которых приведены в табл. 1. Напротив, в концентрационном диапазоне 0.10 < x+y < 0.24 все рентгенодифракционные пики обладают анизотропным уширением, которое сложно интерпретировать иначе, как фазовое расслоение на два твердых раствора с близкими параметрами решетки (рис. 1*b* и 1*c*). При этом увеличение суммарной концентрации x+y в этом интервале приводит к значительному перераспределению соотношения фаз (уменьшается доля фазы с большим параметром и увеличивается с малым) и к малому смещению положений пиков, что хорошо видно из сравнения рис. 1*b* и 1*c*.

Проведя анализ экспериментального материала с помощью численных расчетов на основе полнопрофильных методов по Ритвельду, были получены концентрационные зависимости параметров ре-

шетки (рис. 2) и массовые доли (рис. 3) каждой из фаз во всем диапазоне составов. Зеленая прямая рис. 2 соответствует изменению параметра решетки после термообработки при 600 °С, т.е. может рассматриваться как равновесное значение параметра решетки твердого раствора Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y} при заданной концентрации (x+y) Yb³⁺ и Tm³⁺. Положение и наклон данной прямой имеет хорошее совпадение с литературными данными о концентрационной зависимости параметров решетки твердых растворов Sr_{1-x}R_xF_{2+x} [20]. Красная и синяя прямые, а также точки «10» и «11» соответствуют параметрам решетки после сушки при 45 °С. В области концентраций, где наблюдается расслоение твердых растворов (участок на рис. 2 между вертикальными точечными отрезками), точки зеленой прямой, скорее всего, образуются в результате спекания кристаллитов, соответствующих точкам

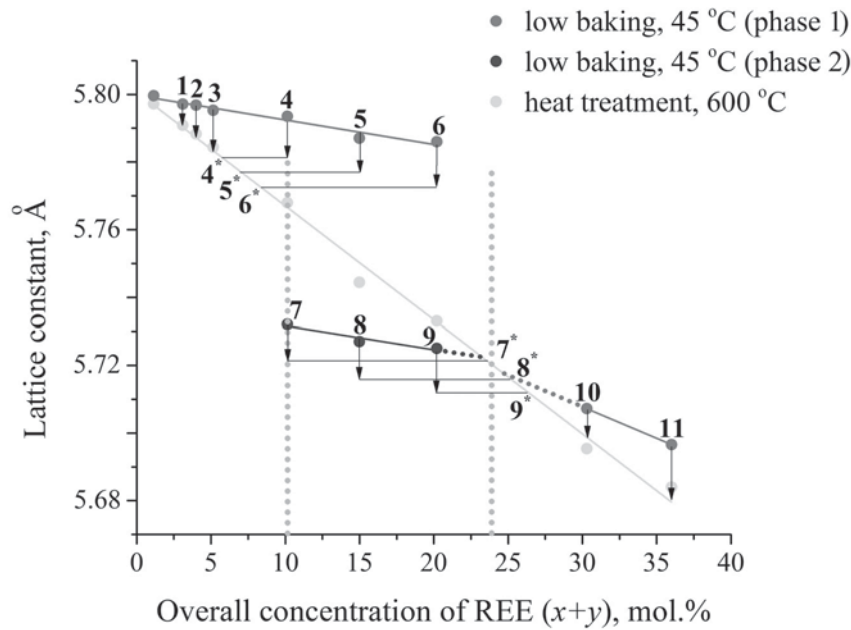
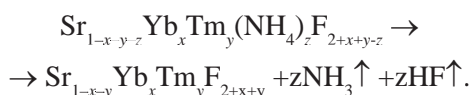


Рис. 2. Изменение параметра решетки порошков $Sr_{1-x-y-z}Yb_xTm_y(NH_4)_zF_{2+2x+y-z}$, синтезированных прямым методом со фторидом аммония, в зависимости от общей концентрации РЗЭ при различных режимах термообработки. Общий концентрационный диапазон РЗЭ разделен с помощью точечных вертикальных серых прямых на три области: крайние соответствуют однофазным твердым растворам, изменение параметра которых после отжига соответствует стрелкам, направленным вниз, а средний участок – области двухфазности

[Fig. 2. The change of the lattice parameter of $Sr_{1-x-y-z}Yb_xTm_y(NH_4)_zF_{2+2x+y-z}$ powders synthesized by the direct method with ammonium fluoride as a function of the total concentration of REE in different heat treatment conditions. The concentration range is divided into three segments. The first and last sections correspond to the single-phase regions, middle one corresponds to two-phase area. Arrows indicate a change in the lattice parameter after annealing]

«4» и «7», «5» и «8», «6» и «9». Остановимся подробнее на вопросе о том, по каким траекториям происходит спекание частиц различных фаз при термообработке. Относительно точек «1», «2», «3», «10» и «11», в которых до отжига и после отжига образцы остаются однофазными, а изменяются (уменьшаются) только параметры решетки по вертикальным траекториям, изображенным на рис. 2 стрелками. Очевидно, что отмеченное уменьшение параметра связано с разложением твердого раствора $Sr_{1-x-y-z}Yb_xTm_y(NH_4)_zF_{2+2x+y-z}$, образующегося при синтезе частиц посредством осаждения из водных растворов при избытке фторида аммония, что уже наблюдалось нами ранее [16, 17]. Реакция разложения в общем случае имеет следующий вид:



Иной случай имеет место быть в области двухфазности осажденных твердых растворов. Так, образец с номером «4» в процессе отжига также должен подвергаться разложению согласно описанной выше реакции, чему сопоставляется вертикальная стрелочка, направленная вниз на рис. 2.

При этом реальная концентрация РЗЭ в этом образце соответствует на равновесной прямой точке «4*». Аналогичные подходы применимы и к твердым растворам, отвечающим по составам точкам «5»–«9». После высокотемпературного отжига фазы спекаются с образованием равновесного твердого раствора с номинальной концентрацией РЗЭ. Данные рассуждения находят свое подтверждение на рис. 3, где наблюдается закономерный рост массовой доли твердого раствора с меньшим параметром и уменьшение доли твердого раствора с большим параметром. Ошибка в определении массовой доли из данных рентгенографического анализа составляет 5–10%, что обусловлено сильной корреляцией микроструктурных и структурных параметров расчета. Иными словами, система – твердый раствор в присутствии ионов аммония $Sr_{1-x-y-z}Yb_xTm_y(NH_4)_zF_{2+2x+y-z}$ с увеличением суммарной концентрации $(x+y)$ переходит в новое состояние не линейно в соответствии с законом Вегарда, а путем скачкообразного перехода с фазовым расщеплением. Данный экспериментальный факт имеет самостоятельный интерес, но не составляет главную цель настоящего исследования.

Таблица 1. Результаты синтеза порошков твердых растворов Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}
 [Table 1. Results of synthesis of Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y} solid solutions powders]

№ опыта* [№ of experiment*]	Номинальный состав образца [Nominal composition]	<i>a</i> , Å	Количество фаз, % [Number of phases, %]	<i>D</i> , нм [<i>D</i> , nm]	Метод синтеза [Method of synthesis]	Фтор-агент [Fluorinating agent]
1	2	3	4	5	6	7
F846a	Sr _{0.989} Yb _{0.010} Tm _{0.001} F _{2.011}	5.7996(1)	100	17	Метод 1 [method 1]	NH ₄ F
F846		5.7972(1)	100	>200		
F1260a	Sr _{0.969} Yb _{0.030} Tm _{0.001} F _{2.031}	5.7971(3)	100	15		
F1260		5.7909(1)	100	>200		
F1266a	Sr _{0.9685} Yb _{0.0300} Tm _{0.0015} F _{2.0315}	5.7973(3)	100	14		
F1266		5.7905(1)	100	>200		
F1267a	Sr _{0.968} Yb _{0.030} Tm _{0.002} F _{2.032}	5.7977(2)	100	15		
F1267		5.7907(1)	100	>200		
F1261a	Sr _{0.96} Yb _{0.03} Tm _{0.01} F _{2.04}	5.7970(3)	100	14		
F1261		5.7884(1)	100	150		
F1268a	Sr _{0.949} Yb _{0.050} Tm _{0.001} F _{2.051}	5.7952(4)	100	13		
F1268		5.7844(1)	100	>200		
F1269a	Sr _{0.9485} Yb _{0.0500} Tm _{0.0015} F _{2.0515}	5.7953(3)	100	14		
F1269		5.7844(1)	100	>200		
F1270a	Sr _{0.948} Yb _{0.050} Tm _{0.002} F _{2.052}	5.7960(3)	100	14		
F1270		5.7842(1)	100	115		
F847a	Sr _{0.899} Yb _{0.100} Tm _{0.001} F _{2.101}	1) 5.7955(2)	65	17		
F847		2) 5.746(2)	35	10		
		5.7742(1)	100	188		
F1271a	Sr _{0.8985} Yb _{0.1000} Tm _{0.0015} F _{2.1015}	1) 5.7935(2)	63	15		
F1271		2) 5.7321(8)	37	10		
		5.7680(1)	100	>200		
F1272a	Sr _{0.898} Yb _{0.100} Tm _{0.002} F _{2.102}	1) 5.7936(4)	61	14		
F1272		2) 5.7353(7)	39	9		
		5.7670(1)	100	>200		
F463a	Sr _{0.85} Yb _{0.15} F _{2.15}	1) 5.787(1)	44	16		
F463		2) 5.727(2)	56	8		
		5.7444(4)	100	49		
F848a	Sr _{0.798} Yb _{0.200} Tm _{0.002} F _{2.202}	1) 5.786(1)	25	15		
F848		2) 5.725(1)	75	12		
		5.7330(2)	100	70		
F849a	Sr _{0.697} Yb _{0.300} Tm _{0.003} F _{2.303}	5.7072(2)	100	12		
F849		5.6954(1)	100	65		
F850a	Sr _{0.64} Yb _{0.30} Tm _{0.06} F _{2.36}	5.6965(2)	100	13		
F850		5.6843(1)	100	48		
F1276a	Sr _{0.899} Yb _{0.100} Tm _{0.001} F _{2.101}	1) 5.792(1)	57	13	Метод 2 [method 2]	NH ₄ F
F1276		2) 5.736(2)	43	35		
		5.7615(1)	100	127		
F1277a	Sr _{0.8985} Yb _{0.1000} Tm _{0.0015} F _{2.1015}	1) 5.7986(7)	50	12		
F1277		2) 5.739(2)	50	37		
		5.7603(1)	100	165		
F1278a	Sr _{0.898} Yb _{0.100} Tm _{0.002} F _{2.102}	1) 5.7985(5)	46	13		
F1278		2) 5.738(1)	54	40		
		5.7608(1)	100	150		

Окончание табл. 1
[End of Table 1]

1	2	3	4	5	6	7
F1279a	$Sr_{0.899}Yb_{0.100}Tm_{0.001}F_{2.101}$	5.7758(1)	100	39	Метод 3 [method 3]	NH_4F
F1279		5.7669(1)	100	130		
F1280a	$Sr_{0.8985}Yb_{0.1000}Tm_{0.0015}F_{2.1015}$	5.7759(1)	100	30		
F1280		5.7667(1)	100	141		
F1281a	$Sr_{0.898}Yb_{0.100}Tm_{0.002}F_{2.102}$	5.7720(1)	100	35		
F1281		5.7653(1)	100	125		
F1282a	$Sr_{0.899}Yb_{0.100}Tm_{0.001}F_{2.101}$	1) 5.8052(2)	20	180	Метод 1 [method 1]	HF
F1282		2) 5.7646(6)	80	16		
F1283a	$Sr_{0.8985}Yb_{0.1000}Tm_{0.0015}F_{2.1015}$	1) 5.7976(1)	21	194		
F1283		2) 5.7592(1)	79	89		
F1284a	$Sr_{0.898}Yb_{0.100}Tm_{0.002}F_{2.102}$	1) 5.8053(2)	17	116		
F1284		2) 5.7674(4)	83	8		
F1284a	$Sr_{0.898}Yb_{0.100}Tm_{0.002}F_{2.102}$	1) 5.7972(2)	18	119		
F1284		2) 5.7630(1)	82	147		
F1284a	$Sr_{0.898}Yb_{0.100}Tm_{0.002}F_{2.102}$	1) 5.8057(2)	19	101		
F1284		2) 5.7646(4)	81	8		
F1284a	$Sr_{0.898}Yb_{0.100}Tm_{0.002}F_{2.102}$	1) 5.7980(1)	20	109		
F1284		2) 5.7615(1)	80	125		

* Примечание: FXXXa – порошок, высушенный при температуре 45 °С, FXXX – порошок, термообработанный при температуре 600 °С.

[* Note: FXXXa – dried powder at a temperature of 45 °C, FXXX – powder heat treated at 600 °C.]

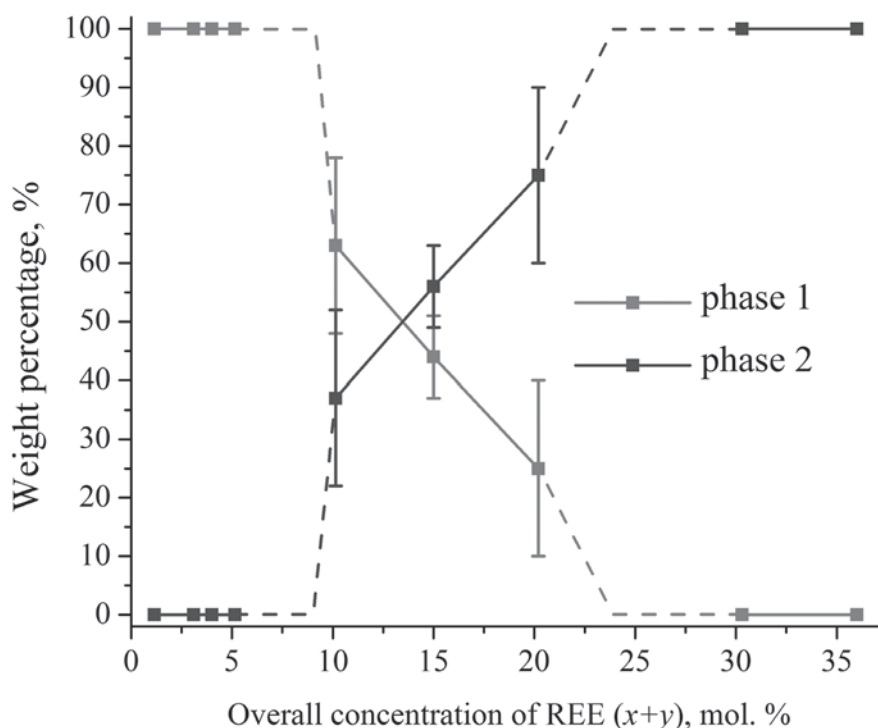


Рис. 3. Изменение массовой доли каждой из фаз в порошках $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$, синтезированных прямым методом со фторидом аммония и высушенных при 45 °С, в зависимости от общей концентрации РЗЭ

[**Fig. 3.** Changing of the mass fraction of each phase in $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ powders, synthesized by direct method with ammonium fluoride and dried at 45 °C, as a function of the total concentration of rare earth]

Проведем сравнение различных методик синтеза. Твердый раствор, отвечающий номинальному составу Sr_{0.899}Yb_{0.100}Tm_{0.001}F_{2.101}, проявляет ярко выраженную двухфазность, если синтез осуществляется прямым образом (методика 1). Рассмотрим зависимость фазового расслоения от методики синтеза вблизи от рассматриваемой точки состава твердого раствора, чтобы установить общую тенденцию концентрационной зависимости параметра решетки (рис. 4). Анализ материала показывает, что все точки распадаются на три зоны по параметру решетки: верхняя область с большим параметром соответствует фазе с малым содержанием РЗЭ (после сушки), нижняя область – фазе с большим содержанием РЗЭ (после сушки) и средняя область – одна фаза с номинальным содержанием РЗЭ, образуемая после отжига. Синтез по методике 2 также, как и по методике 1 приводит к фазовому расслоению, а в синтезе по методике 3, напротив, двухфазность не наблюдается. Параметры решетки в методике 3 уже после синтеза попадают в среднюю область на рис. 4. Отжиг приводит к небольшому понижению параметра за счет разложения по вышеописанной реакции.

При использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты процесс фазового расслоения только усиливается, и двухфазность наблюдается после термообработки при 600 °С, что хорошо видно из табл. 1.

На рис. 5 представлены изображения СЭМ образцов, синтезированных различными методиками с номинальным составом Sr_{0.8985}Yb_{0.1000}Tm_{0.0015}F_{2.1015} после термообработки при 600 °С о которых речь шла выше. Из рисунков 5a и 5b видно, что независимо от методики синтеза (прямого или обратного) при использовании фторида аммония морфология и размер частиц сохраняется и составляет около 80–150 нм. При совместном осаждении (рис. 5c) частицы становятся более округлыми, с меньшими размерами 60–120 нм.

При использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты (прямая методика) размер частиц составляет 150–400 нм (рис. 6a). При разрешении 1 мкм (рис. 6b) из снимка видно, что образец неоднороден по размерам, в нем присутствуют частицы в виде блоков размером до 2 мкм. Из данных табл. 1 видно, что после синтеза величины ОКР для различных фаз различаются

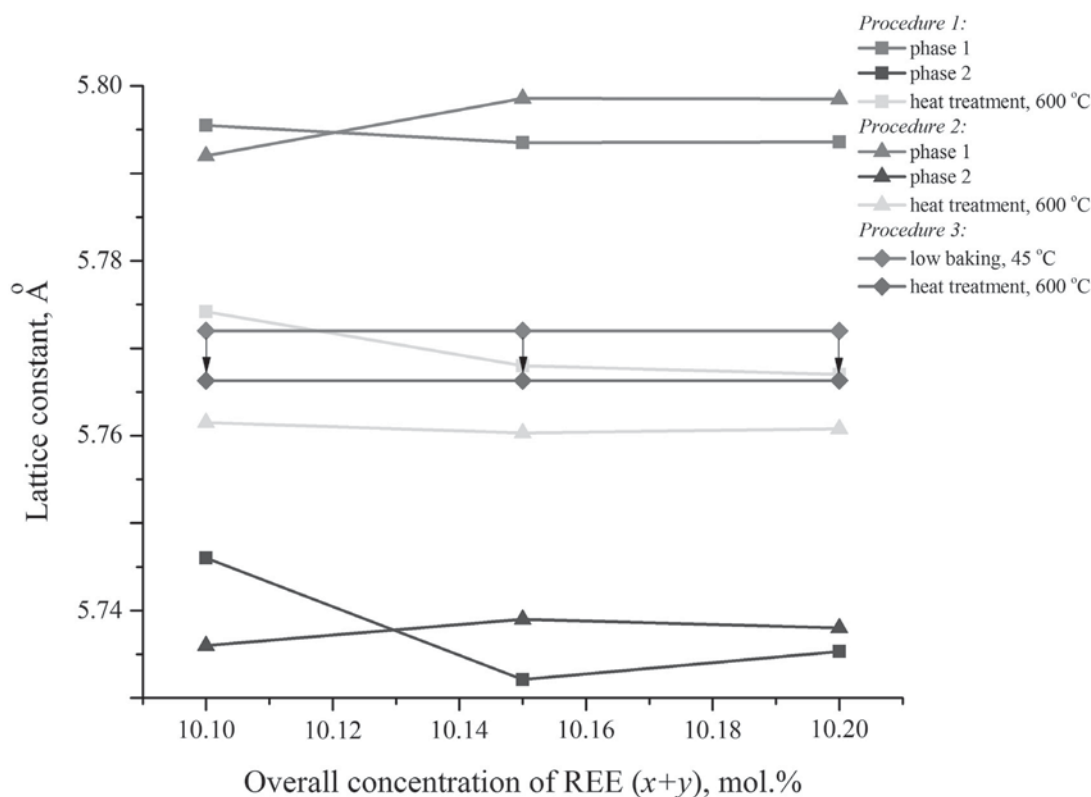


Рис. 4. Зависимость параметра решетки флюоритовых фаз от общей концентрации РЗЭ в области двухфазности для трех различных методов синтеза при использовании NH₄F в качестве фторирующего агента.

[Fig. 4. The dependence of the lattice parameter of the fluorite-type phases from the total rare earth concentration in the two-phase region for the three different methods of synthesis by using of NH₄F as fluorinating agent]

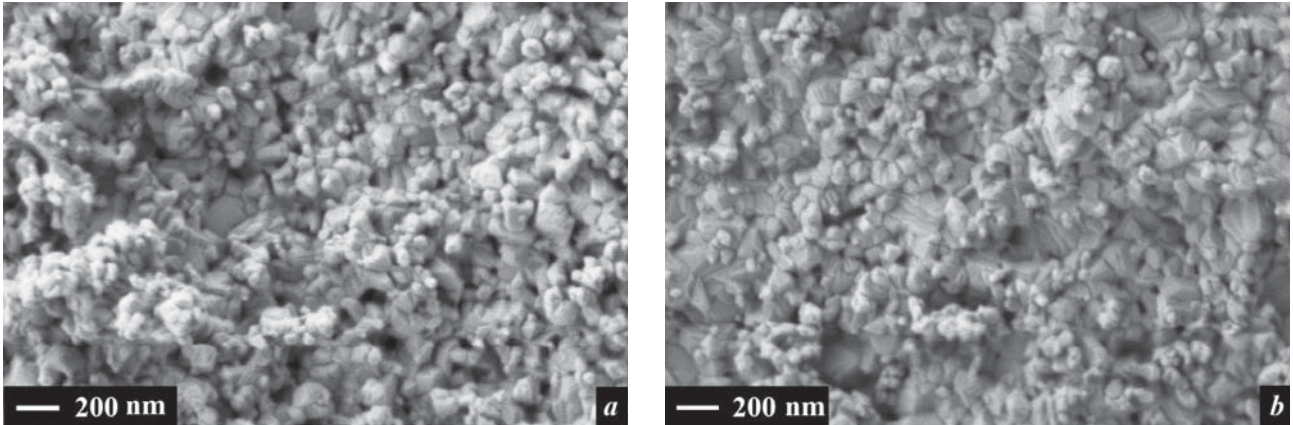


Рис. 5. Изображения СЭМ образцов, синтезированных различными методами с номинальным составом $\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$, после термообработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – прямой порядок с использованием NH_4F ; *b* – обратный порядок с использованием NH_4F ; *c* – совместное осаждение с использованием NH_4F

[**Fig. 5.** SEM images samples synthesized by various methods with a nominal composition $\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$ after heat treatment at $600\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – direct order by using NH_4F ; *b* – the reverse order by using NH_4F ; *c* – co-precipitation by using NH_4F]

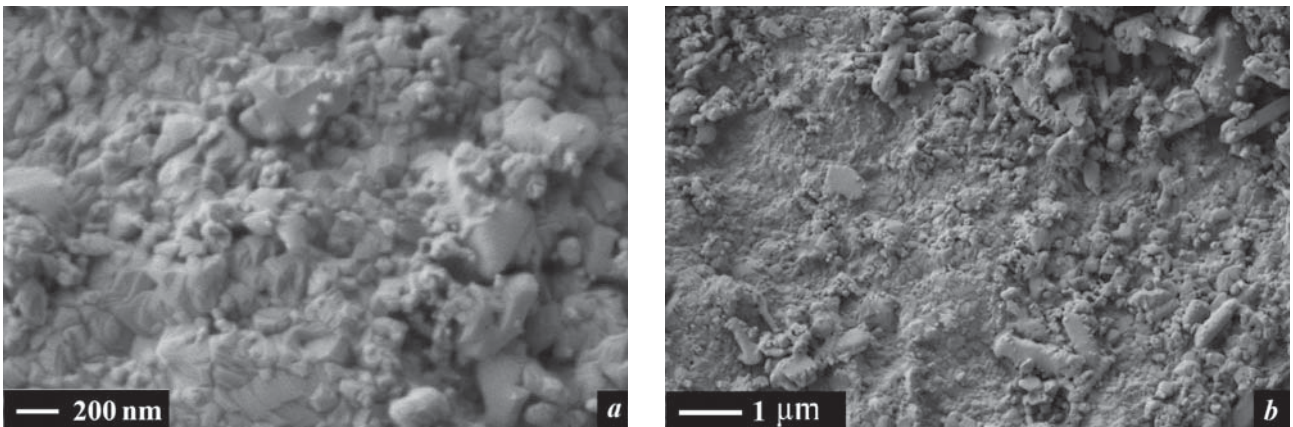
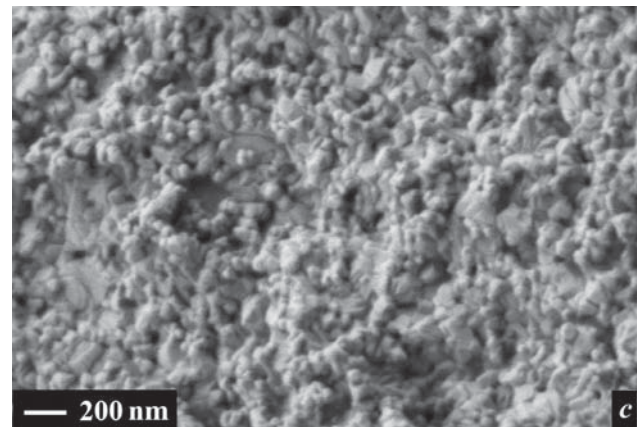


Рис. 6. Изображения СЭМ при большом (*a*) и при малом (*b*) увеличении образца номинального состава $\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$, синтезированного с помощью прямой подачи реагентов (метод 1) с использованием HF после термообработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$

[**Fig. 6.** SEM images at high (*a*) and at low (*b*) magnification of the sample with $\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$ nominal composition, which was synthesized by direct injection of the reagents (method 1, HF fluorinating agent) after heat treatment at $600\text{ }^\circ\text{C}$]

примерно на порядок, а после отжига оказываются сопоставимыми и лежат в области 100–200 нм, но массовые доли каждой из фаз сохраняются. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе отжига не происходит смешения фаз, как это наблюдалось ранее в образцах, синтезированных методиками 1 и 2 при использовании фторида аммония. В этих условиях большие блоки, наблюдаемые на данных СЭМ, скорее всего образуются на этапе отжига путем слияния кристаллитов одной из фаз, в то время как кристаллиты другой фазы увеличиваются в размере ОКР за счет взаимодействия друг с другом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ и характеристика порошков Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y} в широком концентрационном диапазоне ($x = 0.010–0.300$; $y = 0.001–0.060$), полученных с помощью различных методик осаждения (прямое, обратное и совместное осаждение исходных растворов) и фторирующих агентов (фторид аммония и фтороводородная кислота). Было установлено, что при прямом и обратном синтезе при использовании фторида аммония существует область составов $0.10 < x + y < 0.24$, где наблюдается фазовое расслоение с образованием структурноподобных твердых растворов, отличающихся параметром решетки. При использовании NH₄F в качестве фтор-агента термообработка при 600 °C приводит к спеканию твердых растворов с выравниванием по составу. Совместное осаждение в присутствии фторида аммония приводит к образованию однофазных твердых растворов во всем диапазоне концентраций. При использовании в качестве фтор-агента фтороводородной кислоты фазовое расслоение усиливается и не исчезает после термообработки.

Подводя итоги работы, следует отметить, что, несмотря на прикладной интерес к системе SrF₂:Yb, Tm как к фторидным ап-конверсионным люминофорам, настоящей работой продемонстрирована самостоятельная значимость рассматриваемых вопросов в рамках физического материаловедения, ответы на которые требуют дальнейших исследований.

Авторы благодарят А. Е. Баранчикова и В. К. Иванова за характеристику образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-00654-мол а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. // *J. Fluor. Chem.*, 2011, vol. 132, pp. 1012–1039.
2. Tressaud A., Poeppelmeier K. *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*. Elsevier, 2016, Ed. 1, p. 534.
3. Teinz K., Wuttke S., Börno F., Eicher J., Kemnitz E. // *J. Catalys.*, 2011, vol. 282, pp. 175–182.
4. Schmidt L., Emmerling F., Kirmse H., Kemnitz E. // *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 32–38.
5. He X., Wang K., Cheng Z. // *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2010, vol. 2, pp. 349–366.
6. Du Y. P., Sun X., Zhang Y. W., Yan Z. G., Sun L. D., Yan C. H. // *Cryst. Growth Des.*, 2009, vol. 9, pp. 2013–2019.
7. Chen D., Yu Y., Huang F., Huang P., Yang A., Wang Y. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, pp. 9976–9978.
8. Zhang C., Hou Z., Chai R., Cheng Z., Xu Z., Li C., Huang L., Lin J. // *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, pp. 6928–6936.
9. Peng J., Hou S., Liu X., Feng J., Yu X., Xing Y., Su Z. // *Mat. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, pp. 328–332.
10. Yagoub M. Y. A., Swart H. C., Noto L. L., O'Connell J. H., Lee M. E., Coetsee E. // *J. Lumin.*, 2014, vol. 156, pp. 150–156.
11. Jin Y., Qin W., Zhang J. // *J. Fluor. Chem.*, 2008, vol. 129, pp. 515–518.
12. Sun J., Xian J., Du H. // *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, pp. 3592–3595.
13. Sun J., Xian J., Zhang X., Du H. // *J. Rare Earth.*, 2011, vol. 29, pp. 32–38.
14. Лугинина А. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., Осико В. В., Иванов В. К., Баранчиков А. Е. // *Неорг. материалы*, 2012. т. 48, № 5, с. 617–624.
15. Mayakova M. N., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Karban O. V., Fedorov P. P. // *Mendeleev Communications*, 2014, vol. 24, pp. 360–362.
16. Rozhnova Yu. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Ermakov R. P., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominoва D. V., Arbenina V. V., Osiko V. V., Fedorov P. P. // *Mat. Chem. Phys.*, 2014, vol. 148, pp. 201–207.
17. Rozhnova Yu. A., Kuznetsov S. V., Luginina A. A., Voronov V. V., Ryabova A. V., Pominoва D. V., Ermakov R. P., Usachev V. A., Kononenko N. E., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. // *Mat. Chem. Phys.*, 2016, vol. 172, pp. 150–157.
18. Рожнова Ю. А., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 408–413.
19. Вахренев П. Г., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Рябова А. В., Поминова Д. В., Воронов В. В., Федоров П. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 478–484.
20. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Garashina L. S., Fedorov P. P. // *J. Solid State Chem.*, 1979, vol. 28, pp. 51–58.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SrF₂:Yb:Tm POWDERS

© 2017 Yu. A. Ermakova¹, S. V. Kuznetsov¹, M. N. Mayakova¹, V. V. Voronov¹,
R. P. Ermakov², P. P. Fedorov¹

¹A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

²Fiber Optics Research Center RAS, 38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Received 06.12.2016

Abstract. This paper discloses the results of synthesis of Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y} ($x = 0.010\text{--}0.300$; $y = 0.001\text{--}0.060$) solid solutions by various precipitation techniques, including so-called direct method, reverse method and simultaneous precipitation with different fluorinating agents (ammonium fluoride or hydrofluoric acid). Use of ammonium fluoride as the fluoride-ion source for precipitation in direct or reverse method protocols resulted in the phase separation in the formed solid solutions with general concentration of rare-earth elements (REE) varied within the following range: $0.10 < x+y < 0.24$. Such solid solution precipitates possessed similar structures, but their lattice unit cell parameters were slightly different within the aforementioned concentration range. Heat treatment of samples at 600 °C led to the sintered solid solutions with homogeneously distributed chemical composition. Precipitation by so-called simultaneous method did not produce multiple phase mixtures for any composition ratio. Use of hydrofluoric acid as fluorinating agent produced multiphase precipitates having much larger differences for the different phase crystal lattice parameter values than the differences for the specimens synthesized with the use of NH₄F. In contrast with NH₄F-precipitated fluoride samples, annealing the HF-precipitated specimens at 600 °C did not result in formation of sintered solid solutions with homogeneous distribution of chemical composition. Analysis of the change of the crystal lattice parameters vs. REE concentration for various thermal treatment conditions has shown that increase of REE concentration was accompanied by the simultaneous increase of NH₄⁺-ion concentrations in the strontium fluoride lattice. Lattice constants of strontium fluoride-based phases went up with the increase of NH₄⁺ ion concentration and decreased with the growth of Yb and Tm concentrations, respectively. The present paper also discusses thermal treatment of the formed precipitates, which resulted in their thermolysis, as well as the microstructure of the samples prepared by the different synthetic techniques.

Keywords: inorganic fluorides, strontium fluoride, solid solutions, rare earth elements.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank A. E. Baranchikov and V. K. Ivanov for the characterization of the samples by scanning electron microscopy. The work was supported by grant Russian Foundation for Basic Research no, 16-32-00654-mol_a.

REFERENCES

1. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. *J. Fluor. Chem.*, 2011, vol. 132, pp. 1012–1039. DOI:10.1016/j.jfluchem.2011.06.025
2. Tressaud A., Poepplmeier K. *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*. Elsevier, 2016, Ed. 1, p. 534.
3. Teinz K., Wuttke S., Börmö F., Eicher J., Kemnitz E. *J. Catalys.*, 2011, vol. 282, pp. 175–182. DOI:10.1016/j.jcat.2011.06.013
4. Schmidt L., Emmerling F., Kirmse H., Kemnitz E. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 32–38. DOI: 10.1039/c3ra43769h
5. He X., Wang K., Cheng Z. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2010, vol. 2, pp. 349–366. DOI: 10.1002/wnan.85
6. Du Y. P., Sun X., Zhang Y. W., Yan Z. G., Sun L. D., Yan C. H. *Cryst. Growth Des.*, 2009, vol. 9, pp. 2013–2019. DOI: 10.1021/cg801371r
7. Chen D., Yu Y., Huang F., Huang P., Yang A., Wang Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, pp. 9976–9978. DOI: 10.1021/ja1036429
8. Zhang C., Hou Z., Chai R., Cheng Z., Xu Z., Li C., Huang L., Lin J. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, pp. 6928–6936. DOI: 10.1021/jp911775z
9. Peng J., Hou S., Liu X., Feng J., Yu X., Xing Y., Su Z. *Mat. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, pp. 328–332. DOI:10.1016/j.materresbull.2011.11.030
10. Yagoub M. Y. A., Swart H. C., Noto L. L., O'Connell J. H., Lee M. E., Coetsee E. *J. Lumin.*, 2014, vol. 156, pp. 150–156. DOI:10.1016/j.jlumin.2014.08.014
11. Jin Y., Qin W., Zhang J. *J. Fluor. Chem.*, 2008, vol. 129, pp. 515–518. DOI:10.1016/j.jfluchem.2008.03.010

12. Sun J., Xian J., Du H. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, pp. 3592–3595. DOI:10.1016/j.apsusc.2010.11.082
13. Sun J., Xian J., Zhang X., Du H. *J. Rare Earth.*, 2011, vol. 29, pp. 32–38. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60396-1
14. Luginina A. A., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Mayakova M. N., Osiko V. V., Ivanov V. K., Baranchikov A. E. *Inorganic Materials*, 2012. vol. 48, no. 5, с. 531–538. DOI: 10.1134/S002016851205010X
15. Mayakova M. N., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Karban O. V., Fedorov P. P. *Mendeleev Communications*, 2014, vol. 24, pp. 360–362. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.017
16. Rozhnova Yu. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Ermakov R. P., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Arbenina V. V., Osiko V. V., Fedorov P. P. *Mat. Chem. Phys.*, 2014, vol. 148, pp. 201–207. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.032
17. Rozhnova Yu. A., Kuznetsov S. V., Luginina A. A., Voronov V. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Ermakov R. P., Usachev V. A., Kononenko N. E., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. *Mat. Chem. Phys.*, 2016, vol. 172, pp. 150–157. DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.01.055
18. Rozhnova Yu. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Fedorov P. P. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 408–413. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_012.pdf
19. Vahrenev R. G., Mayakova M. N., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Voronov V. V., Fedorov P. P. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no.4, pp. 478–484. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_005.pdf
20. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Garashina L. S., Fedorov P. P. *J. Solid State Chem.*, 1979, vol. 28, pp. 51–58. DOI:10.1016/0022-4596(79)90057-4

Ермакова Юлия Александровна – аспирант, м. н. с., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038721, e-mail: julia.r89@mail.ru

Кузнецов Сергей Викторович – к. х. н., с. н. с., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038721, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Маякова Мария Николаевна – м. н. с., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038371, e-mail: mn.mayakova@gmail.com

Воронov Валерий Вениаминович – к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038377, e-mail: voronov@lst.gpi.ru

Ермаков Роман Павлович – к. ф.-м. н., н. с., Научный центр волоконной оптики РАН; тел.: +7 (499) 5038309, e-mail: x-ray_diffraction@mail.ru

Федоров Павел Павлович – д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, тел.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Ermakova Juliya A. – graduate student, Junior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038721, e-mail: julia.r89@mail.ru

Kuznetsov Sergey V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038721, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Mayakova Mariya N. – Junior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038371, e-mail: mn.mayakova@gmail.com

Voronov Valeriy V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Laboratory Head, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038377, e-mail: voronov@lst.gpi.ru

Ermakov Roman P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Scientific Researcher, Fiber Optics Research Center RAS; ph.: +7 (499) 5038309, e-mail: x-ray_diffraction@mail.ru

Fedorov Pavel P. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Laboratory Head, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru