## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 546.161+544.77

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ С РАСТВОРОМ КГ

© 2022 г. П. П. Федоров<sup>а, \*</sup>, А. А. Лугинина<sup>а</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>а</sup>, А. А. Александров<sup>а</sup>, Л. В. Бадьянова<sup>а</sup>, С. В. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>a</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия
\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru
Поступила в редакцию 16.12.2021 г.
После доработки 25.01.2022 г.
Принята к публикации 27.01.2022 г.

Исследованы реакции превращения порошкообразных  $MCO_3$  (M=Ca,Sr) в соответствующие фториды при взаимодействии с раствором фторида калия. По данным рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, предложенные условия позволяют синтезировать однофазные наноразмерные порошки фторидов кальция и стронция, содержащие 1.7 и 4.4 мол. % KF соответственно. Соединение  $KCaF_3$  в результате протекания этой реакции не образуется. Установлено, что  $KCaF_3$  является высокотемпературной фазой с температурой образования  $626^{\circ}C$ .

Ключевые слова: фторид кальция, фторид стронция, фторид калия, КСа Г3, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X22080104

## **ВВЕДЕНИЕ**

Фториды кальция ( ${\rm CaF_2}$ ) и стронция ( ${\rm SrF_2}$ ) в течение многих десятилетий привлекают внимание исследователей, так как обладают прозрачностью в широкой спектральной области от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК-диапазона, низким показателем преломления в сочетании с удовлетворительными химическими, термическими и механическими характеристиками [1–4], а также являются хорошими матрицами для ионов редкоземельных элементов [5, 6]. Благодаря сочетанию уникальных физико-химических и оптических свойств, они находят применение в различных областях фотоники [7–21].

Существует большое количество методик синтеза CaF и SrF<sub>2</sub>, в том числе осаждением из водных растворов в результате обменных реакций с использованием различных фторирующих агентов: фтороводородной кислоты [21—24], фторидов натрия [25], калия [16—19, 26], аммония [27—30]. Твердофазным синтезом путем нагревания гомогенизированной смеси карбонатов кальция или стронция с фторидом аммония получены фториды высокого качества, пригодные для выращивания монокристаллов, однако вследствие высоких температур наблюдается спекание частиц продукта [31]. Фториды с микронными размерами частиц получены синтезом из растворов в расплаве [32—34]. В последнее время большое

внимание уделяется разработке методик получения нанокристаллических порошков  $CaF_2$  и  $SrF_2$  методами гидротермального синтеза [35, 36], золь-гель синтеза [37—39], термическим разложением прекурсоров [40], осаждением из неводных органических растворителей [10, 41—43] и в микрореакторах [44].

Карбонаты кальция и стронция, имеющие строгую стехиометрию, являются удобным сырьем для получения фторидов [45—48]. Применение высококонцентрированных растворов НГ приводит к получению хорошо отстаивающихся осадков гидрофторидов щелочноземельных металлов с крупнокристаллической структурой, которые при термообработке (145—200°С) не подвергаются гидролизу и образуют соответствующие фториды высокой чистоты [46—49]. КГ, в отличие от фтороводородной кислоты, является менее агрессивным фторирующим агентом.

Карбонаты кальция и стронция, фториды кальция и стронция плохо растворимы в воде. Произведение растворимости (**ПР**)  $CaF_2$  (4.0 × ×  $10^{-11}$ ) почти на два порядка меньше ПР  $CaCO_3$  (3.8 ×  $10^{-9}$ ), а ПР  $SrF_2$  (2.5 ×  $10^{-9}$ ), наоборот, в 23 раза превышает ПР  $SrCO_3$  (1.1 ×  $10^{-10}$ ) [50, 51]. Полное превращение  $MCO_3$  в  $MF_2$  (M = Ca, Sr) по реакции

 $MCO_3(TB) + 2KF(aq) \rightarrow MF_2(TB) + K_2CO_3$  (1)

будет происходить при выполнении следующих условий:

$$\frac{\left(a_{F^{-}}\gamma_{F^{-}}\right)^{2}}{a_{CO_{3}^{2-}}\gamma_{CO_{3}^{2-}}} > \frac{\Pi P_{MF_{2}}}{\Pi P_{MCO_{3}}},$$
(2)

для 
$$CaF_2 \frac{\left(a_{F^-}\gamma_{F^-}\right)^2}{a_{CO_2^{2-}}\gamma_{CO_2^{2-}}} > 0.01,$$
 (3)

для 
$$SrF_2 \frac{\left(a_{F^-} \gamma_{F^-}\right)^2}{a_{CO_3^{2^-}} \gamma_{CO_3^{2^-}}} > 23.0,$$
 (4)

где  $a_{{
m F}^{-}}$  и  $a_{{
m CO}_3^{2-}}$  — активности,  $\gamma_{{
m F}^{-}}$  и  $\gamma_{{
m CO}_3^{2-}}$  — коэффициенты активности ионов  $F^-$  и  $CO_3^{2-}$  соответственно [52]. Однако теоретически рассчитать эти взаимосвязанные величины не представляется возможным [53]. По мере взаимодействия  $MCO_3$  с раствором KF концентрация ионов  $CO_3^{2-}$ в растворе возрастает. Учитывая величины, приведенные в формулах (3) и (4), достаточный избыток КF приведет к полному превращению СаСО3 в Са F2, что было выяснено нами в предварительных экспериментах [54]. В случае образования SrF<sub>2</sub> даже значительный избыток KF не позволит реакции (1) дойти до конца. Вероятно, декантацией маточного раствора и добавлением свежей порции раствора КГ можно полностью превратить SrCO<sub>3</sub> в SrF<sub>2</sub>, что требует прямого экспериментального исследования.

При исследовании взаимодействия карбоната кальция с раствором фтористого калия не наблюдалось образования хорошо известного соединения  $KCaF_3$  [54].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия  $CaCO_3$  с водным раствором KF для уточнения области образовании твердого раствора  $Ca_{1-x}K_xF_{2-x}$  в зависимости от избытка KF, установление температурных границ существования соединения  $KCaF_3$  и экспериментальная проверка взаимодействия карбоната стронция с водным раствором фторида калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали  $SrCO_3$  (ос. ч. 7-2, Унихим, Россия) и  $CaCO_3$  (ос. ч. 7-3, Унихим, Россия),  $KF \cdot 2H_2O$  (ч., Химзавод фторсолей, Россия), бидистиллированную воду.

Синтез  $MF_2$  проводили по методике, описанной ранее в [54], с небольшими изменениями. Раствор KF медленно добавляли к суспензии карбоната при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После отстоя маточный раствор с pH 10.5—11.0 декантировали, осадок промывали  $H_2O$  семикратной декантацией по 120 мл. Величину

рН контролировали рН-метром типа рН-150 МА с электродом ЭСКЛ-08М. Помимо указанной методики, синтез SrF<sub>2</sub> проводили в две стадии: после декантации маточного раствора к осадку добавляли свежий раствор КГ · 2Н<sub>2</sub>О. Отмытый и отфильтрованный осадок сушили под ИК-лампой. Условия синтеза порошков МГ<sub>2</sub> приведены в табл. 1, из которой видно, что рН фильтрата после отмывки образцов с примесью МСО3 оставался щелочным, а для образцов  $MF_2$   $pH \le 7$ . Образец, выдержанный под маточным раствором в течение 30 сут, обозначен как 3м. При синтезе Са F<sub>2</sub> осадок хорошо отстаивался, его фильтровали и получали сыпучий порошок. При синтезе SrF2 осадок гораздо хуже отстаивался, фильтровался и после сушки требовал перетирания. Образцы 3с и 10с подвергали термообработке на воздухе в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ при 600°C в течение 1 ч.

Полученные порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре D8 Bruker Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, диапазон углов 20  $10^{\circ}$ — $80^{\circ}$ , шаг  $0.02^{\circ}$ ). Параметры элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния (**OKP**, *D*) и значения микродеформаций (*e*) рассчитывали с помощью программного пакета TOPAS.

Термогравиметрический анализ (**ТГА**) проводили на дериватографе MOM Q1500 D в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин. Смесь  $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O = 1/3$  для ТГА готовили встряхиванием в вортексе Multi Speed Vortex MSV-3500 при скорости вращения 1600 об/мин в течение 15 мин (образец 12).

Размер частиц и морфологию порошков изучали методами просвечивающей ( $\mathbf{\Pi}\mathbf{\Theta}\mathbf{M}$ ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, РЭМ – на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия). Средний размер частиц определяли по 25 измерениям с использованием программы ImageJ. Мольную долю KF(x) в твердом растворе  $M_{1-x}K_xF_{2-x}$  рассчитывали по результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для РСМА образцов использовали электронный микроскоп EVO 10 Carl Zeiss GmbH (Германия), оснащенный детектором SmartEDX (AMETEK, США) при токе пучка 626 пА и ускоряющем напряжении 20 кВ с рабочим расстоянием 8.9-9.0 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА синтезированных порошков  $CaF_2$  однозначно указывают на быстрое протекание реакции (1). В опыте 1 превращение происходит не полностью, образец двухфазный, наряду с

**Таблица 1.** Условия синтеза порошков MF<sub>2</sub>

Номер образца	Суспензия МСО <sub>3</sub> , т: ж = 1:3	Раствор КF, 14.0 мас. %	Избыток КF от	Время	рН фильтрата
	навеска МСО3, г	навеска KF · 2H <sub>2</sub> O, г	стехиометрии, %	перемешивания, ч	после отмывки
		Синте	з CaF <sub>2</sub>		
1a	5.0322	10.5965	12	9	8.5
2a	5.0543	11.4146	20	9	7.0
3a	5.0160	12.2599	30	9	6.8
4a	5.0014	13.1645	40	9	6.8
5a	5.0010	14.1037	50*	9	6.7
	'	Синте	з SrF <sub>2</sub>	•	
6a	5.0062	7.6599	20	11	8.1
7a	5.0002	8.2912	30	11	8.0
8a	5.0012	9.5654	50	11	8.0
9a	5.0018	10.8420	70	11	7.9
10a	5.0053	8.2967	30	9	_
	Вторая стадия	8.2967	30	11	6.7
11a	5.0074	8.9387	40	9	_
	Вторая стадия	8.9387	40	11	6.7

<sup>\*</sup> Стехиометрия на КСаГ<sub>3</sub>.

Таблица 2. Результаты РФА порошков, синтезированных из СаСО3 и КF

Образец	Параметр <i>а</i> фазы CaF <sub>2</sub> , Å	Размер ОКР ( <i>D</i> ), нм	е, микро- деформации	Параметры р СаС	Мольная доля КF ( <i>x</i> )	
				а	с	по данным РСМА*
CaCO <sub>3</sub>	_	>100	_	4.9888(1)	17.061(1)	_
1a	5.4683(3)	21	0.127(6)	4.9941(3)	17.086(2)	0.015
2a	5.4679(2)	23	0.085(4)	_	_	0.018
3a	5.4696(2)	29	0.114(3)	_	_	0.017
3м	5.4702(2)	30	0.141(3)	_	_	0.019
4a	5.4713(2)	27	0.118(4)	_	_	H. a.**
5a	5.4707(2)	24	0.094(4)	_	_	0.016
3c	5.4641(1)	440	0.006(1)	_	_	0.017

<sup>\*</sup> Погрешность определения  $\pm 0.1$  ат. %.

полученным CaF<sub>2</sub> остается небольшая доля исходной фазы карбоната (рис. 1). Увеличение избытка KF до ≥20% приводит к полному превращению карбоната кальция во фторид. Результаты РФА и данные РСМА приведены в табл. 2.

Исходный порошок  $CaCO_3$  представляет собой агломераты частиц (друзы) микронных (1—7 мкм) размеров (рис. 2a, 26). Габитус кристалликов — ромбоэдры. При протекании реакции (1) исход-

ный ромбоэдрический габитус частиц сохраняется, хотя они наполняются округлыми частицами  ${\rm CaF_2}$  размером  $22\pm 6$  нм (рис.  $2{\rm B}$ ,  $2{\rm r}$ ). Определенные по микрофотографиям РЭМ размеры частиц достаточно хорошо согласуются с рассчитанными значениями ОКР (табл. 2). Следует отметить, что сохранение исходной формы ромбоэдрических микрочастиц имеет место даже при полном протекании реакции (образец  $2{\rm a}$ , рис.  $2{\rm g}$ ,  $2{\rm e}$ ). Эти явления могут быть описаны в терминах топотак-

<sup>\*\*</sup> Анализ не проводили.

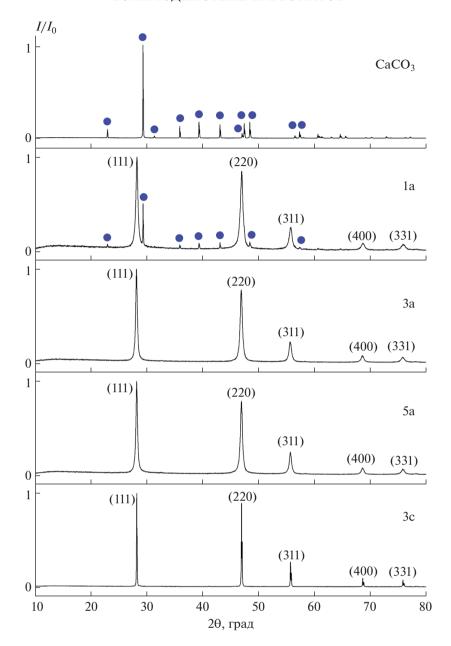
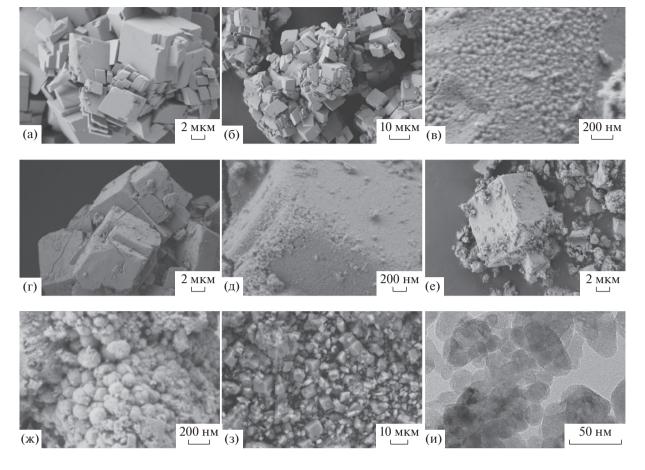


Рис. 1. Рентгенограммы СаСО3 и продуктов его взаимодействия с раствором КF.

сии [55] и/или метасоматоза [56]. Реакция сопровождается заметным изменением объема, ромбоэдрические микрочастицы имеют пористый характер – степень заполнения объема в них всего ~2/3 [54]. Такая ажурная матрица выступает в роли микрореактора, предоставляя возможность пространственного обособления наночастиц Са F2, которые слабо взаимодействуют друг с другом. Это подтверждается малыми величинами микродеформаций (табл. 2). При увеличении избытка КГ (образец 3а) наблюдается формирование агрегатов наночастиц сферической формы размером  $79 \pm 21$  нм (рис. 2ж). Эти агрегаты образованы наночастицами размером 28 ± 8 нм, которые имеют случайную ориентацию. Образование агрегатов вызывает частичное обрушение исходной формы ромбоэдрических микрочастиц (рис. 23). Выдержка наночастиц под маточным раствором (образец 3м) практически не влияет на их размеры и также вызывает агрегацию в неограненные наночастицы (рис. 2и). Увеличение величины микродеформаций (табл. 2) свидетельствует о взаимодействии между наночастицами CaF<sub>2</sub>. Однако ориентированное сращивание наночастиц [34, 44, 57] не происходит из-за их неподходящих кристаллографических ориентаций (рис. 2и).

При данном синтезе получен сыпучий порошок  $CaF_2$ , в отличие от гелеобразных осадков и



**Рис. 2.** Микрофотографии РЭМ: исходного  $CaCO_3$  (a, б), образца 1a (в, г), образца 2a (д, е), образца 3a (ж, з). Микрофотография ПЭМ образца 3м (и).

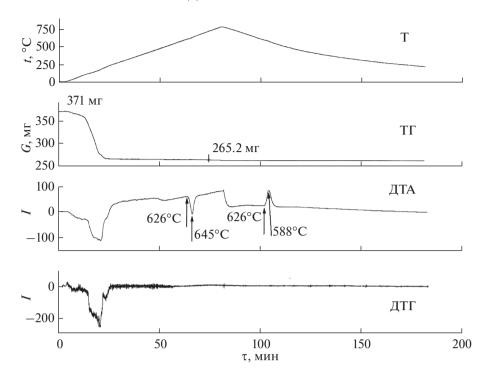
высушенных порошков, требующих перетирания при соосаждении из водных растворов нитрата кальция и KF [16, 17, 26]. Нагрев до  $600^{\circ}$ С (образец 5c) приводит к значительному увеличению размеров частиц (ОКР =  $441 \pm 23$  нм). Наночастицы фторида кальция активно взаимодействуют друг с другом во время спекания, химический состав при этом не меняется (рис. 1, табл. 2).

Данные РСМА свидетельствуют об образовании твердого раствора  $Ca_{1-x}K_xF_{2-x}$  (x=0.017), состав которого не зависит от используемого избытка KF (табл. 2).

Интересно отметить, что даже при стехиометрическом соотношении исходных реагентов (образец 5а, табл. 2) не образуется известное по многочисленным работам соединение КСаF<sub>3</sub> [58–65]. Соединение КСаF<sub>3</sub> со структурой перовскита образуется при кристаллизации расплава [58], а также в результате твердофазного взаимодействия фторидов калия и кальция при повышенных температурах (700–800°С) [62]. Заметим, что это соединение не зафиксировано в многочисленных работах [16, 17, 21, 26, 66–75] по синтезу прекурсоров оптической керамики на основе фторида

кальция в результате взаимодействия растворов нитратов и фторида калия. Не известен также природный минерал такого состава. По-видимому,  $KCaF_3$  представляет собой высокотемпературную фазу. Для проверки этого предположения выполнен ТГА образца 12 (смеси  $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O = 1/3$ , подготовленной описанным выше способом). Кривые ТГА представлены на рис. 3. Результаты РФА образца после проведения ТГА подтверждают образование соединения  $KCaF_3$ . На основании полученных данных установлена температура образования соединения  $KCaF_3$ , (626°C) и построена схема фазовых равновесий в системе  $KF-CaF_2$  с учетом данных [58] (рис. 4).

При синтезе фторида стронция исходный  $SrCO_3$  состоял из округлых наночастиц размером  $50\pm8$  нм, габитус которых определялся ромбической структурой арагонита (рис. 5а, табл. 3). Результаты РФА подтвердили предположение, что только декантацией и повторной обработкой свежим раствором KF можно получить фторид стронция (образцы 10a и 11a, табл. 3). При проведении синтеза в одну стадию даже при значитель-



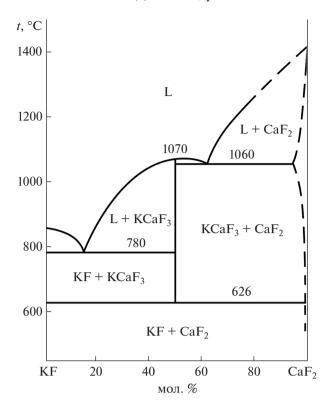
**Рис. 3.** Результаты ТГА образца 12 (смесь  $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O = 1/3$ ).

ном избытке KF (70%) присутствует фаза SrCO<sub>3</sub> (рис. 6, табл. 3). В процессе синтеза фторида стронция получены ограненные кубические наночастицы, более мелкие, чем наночастицы исходного SrCO<sub>3</sub>. На рис. 5б (образец ба) кроме ограненных наночастиц SrF<sub>2</sub> видны более крупные округлые частицы SrCO<sub>3</sub>. На рис. 5в и 5г видны только хорошо ограненные наночастицы, что подтверждает образование SrF<sub>2</sub>. Размеры частиц, определенные по данным ПЭМ, составляют от 12 до 53 нм. Несовпадение размеров с рассчитанными значениями ОКР (табл. 3) может указывать на реализацию неклассического механизма образования кристаллов путем ориентированного сращивания наночастиц. Увеличение величины микродеформаций для образцов 10а и 11а также свидетельствует о взаимодействии между наночастицами SrF<sub>2</sub>. Прокаливание фторида стронция на воздухе при 600°C (образец 10c) не вызывает пирогидролиза фторида, однако приводит к существенному увеличению размеров частиц (ОКР =  $= 611 \pm 9$  нм). Данные PCMA свидетельствуют об образовании твердого раствора  $Sr_{1-x}K_xF_{2-x}$ , где x== 0.044 (табл. 3).

Твердые растворы фторидов одновалентных металлов во фторидах со структурой флюорита  $MF_2$ , где M=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, известны [4, 76—80]. Замещение происходит с образованием вакансий в анионной подрешетке по следующему механизму:  $M^{2+}+F^-\to Me^++V_F$ . Общая формула записывается как  $M_{1-x}Me_xF_{2-x}$ . Такие твердые

растворы характеризуются высокой анионной проводимостью [76, 78]. Наибольшая ширина твердых растворов (~10 мол. %, x = 0.1) зафиксирована в системах  $CdF_2$ —NaF [77] и  $PbF_2$ —MeF (Me = K, Rb) [76]. В случае совместного вхождения фторидов одно- и трехвалентных элементов в решетку флюорита наблюдаются существенно более широкие области гомогенности твердых растворов на основе соединений флюоритовой структуры [6]. В частности, наблюдалось совместное вхождение фторидов P39 и аммония во фторид стронция [30].

В системе KF-SrF<sub>2</sub> ранее [79] зафиксировано образование твердого раствора с максимальной концентрацией 1.2 мол. % KF (x = 0.012). Именно такая величина получена при соосаждении фторида стронция из нитратного раствора действием фторида калия в качестве фторирующего агента. В данной работе зафиксировано значительно большее вхождение калия в состав твердого раствора. Причина этого расхождения неясна. Определенные параметры решетки твердого раствора  $Sr_{1-x}K_xF_{2-x}$  свидетельствуют о том, что параметр решетки с концентрацией меняется незначительно (табл. 3, параметр решетки  $SrF_2$  a = 5.800 Å, JCPDS card # 06-0262). Это объясняется существенно большим ионным радиусом калия по сравнению со стронцием ("кристаллические" ионные радиусы по системе Шеннона для КЧ = 8 составляют 1.61 и 1.40 Å соответственно [81]), что



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма системы KF— $CaF_2$  с учетом данных [58]. L — расплав.

компенсирует образование анионных вакансий при гетеровалентном изоморфном замещении.

Заметим, что в многочисленных работах по синтезу прекурсоров оптической керамики с использованием КF в качестве фторирующего агента [66] не учитывалась возможность вхождения калия в состав твердого раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили полноту протекания реакции  $SrCO_3$  с раствором фторида калия при условии удаления из раствора ионов  $CO_3^{2-}$  декантацией маточного раствора и использовании свежего раствора KF на второй стадии. Получение при синтезе частиц размером

Таблица 3. Результаты РФА порошков, синтезированных из SrCO<sub>3</sub> и KF

Образец	Параметр <i>а</i> фазы SrF <sub>2</sub> , Å	Размер ОКР ( <i>D</i> ), нм	е, микро- деформации	Параметрь	Мольная доля KF ( <i>x</i> )		
				а	b	С	по данным РСМА*
SrCO <sub>3</sub>	_	43	0.197(3)	5.093(1)	8.453(1)	6.033(1)	_
6a	5.8008(6)	13	_	5.084(1)	8.430(1)	6.026(1)	0.037
7a	5.8079(2)	16	0.028(5)	5.088(1)	8.451(2)	6.029(1)	0.039
8a	5.8053(2)	11	0.041(6)	5.103(1)	8.422(2)	6.031(1)	0.050
9a	5.8046(3)	10	_	5.095(1)	8.428(3)	6.039(2)	Н. а.
10a	5.8091(4)	12	0.063(4)	_	_	_	0.045
11a	5.8097(4)	13	0.060(1)	_	_	_	0.046
10c	5.8003(1)	610	_	_	_	_	0.040

<sup>\*</sup> Погрешность определения  $\pm 0.4$  ат. %.

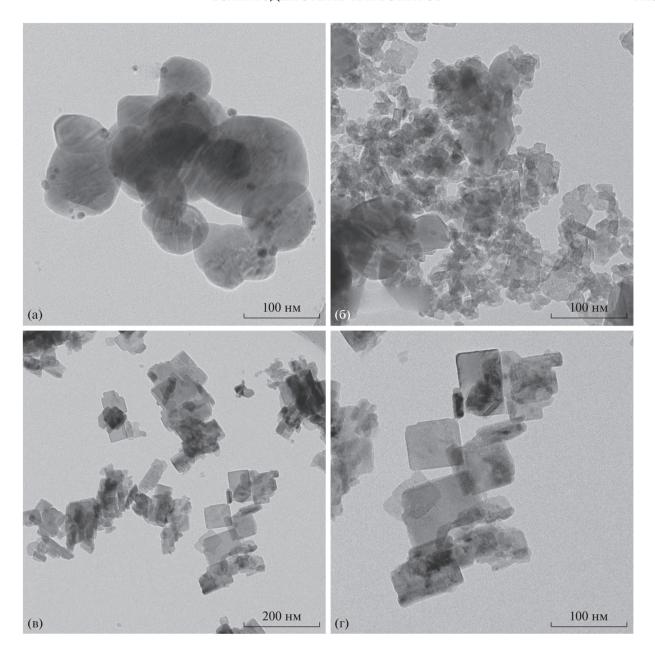
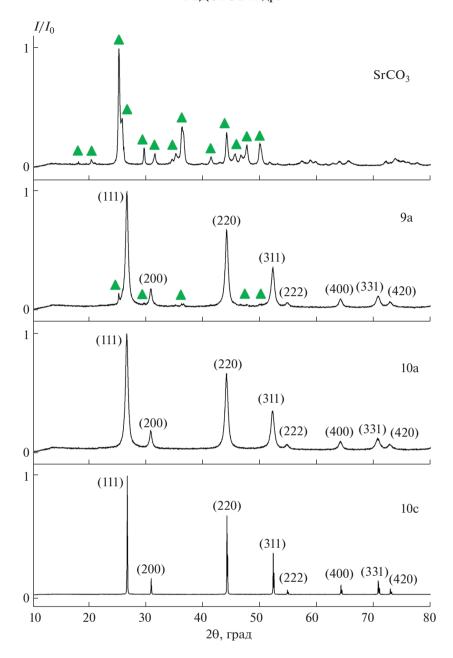


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ: исходного SrCO<sub>3</sub> (a), образца 6a (б), образца 10a (в), образца 11a.

от 12 до 53 нм объясняет образование плохо отстаивающегося осадка. Показан эффект наследования ромбоэдрического габитуса исходных микрокристаллов  $CaCO_3$ , наполненных ансамблями округлых наночастиц  $CaF_2$ , что способствует образованию хорошо отстаивающегося осадка и получению сыпучего порошка. Установлено образование твердых растворов  $Ca_{0.983}K_{0.017}F_{1.983}$  и  $Sr_{0.956}K_{0.044}F_{1.956}$ , состав которых не зависит от используемого избытка KF. Показано, что прокалка синтезированных фторидов кальция и стронция на воздухе при  $600^{\circ}$ С не вызывает их пирогидролиза и приводит к значительному увеличению размера частиц. Обнаружено, что соединение  $KCaF_3$  нестабильно при низких температурах и нормальном давлении. Уточнена фазовая диаграмма системы  $KF-CaF_2$  с указанием температуры образования соединения  $KCaF_3$  (626°C).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.А. Новикова за обсуждение результатов.



**Рис. 6.** Рентгенограммы SrCO<sub>3</sub> и продуктов его взаимодействия с раствором KF.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 18-29-12050-МК). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИОФ РАН; ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП "Материаловедения и металлургии" НИТУ МИСИС (Согл. № 075-15-2021-696).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Диблер Г.И., Петров И.П. // Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
- 2. *Юшкин Н.П.*, *Волкова Н.В.*, *Маркова Г.А.* // Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
- 3. Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В. // Оптические материалы. Ч. 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 248 с.
- 4. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational, and defect properties / Ed. Hayes W., Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.

- 5. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434. (Suppl.). https://doi.org/10.1134/S0020168508130037
- Sobolev B.P. // The Rare Earth Trifluorides. P. 2. Introduction to Materials Science of Multiconoinent Metal Fluoride Crystals. Barcelona, 2001. 459 p.
- Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. //Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 7. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7
- Moncorge R., Camy P., Doualan J.L. et al. // J. Lumin. 2013. V. 133. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.038
- 9. *Kaminskii A.A.* // Laser Crystals. Their Physics and Properties. Berlin: Springer, 1990. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3
- Feldmann C., Roming M., Trampert K. // Small. 2006.
   V. 2. P. 1248. https://doi.org/10.1002/smll.200600140
- Wang G., Peng Q., Li Y. // J. Am. Chem. Soc. 2009.
   V. 131. P. 14200. https://doi.org/10.1021/ja906732y
- Zhang C., Li C., Peng C. et al. // Chem. Eur. J. 2010.
   V. 16. № 19. P. 5672.
   https://doi.org/10.1002/chem.200903137
- 13. *Basiev T.T.*, *Doroshenko M.E.*, *Konyushkin V.A.*, *Osiko V.V.* // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 23. P. 4009. https://doi.org/10.1364/OL.35.004009
- Sarthou J., Duquesne J.-Y., Becerra L. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 245108. https://doi.org/10.1063/1.4990282
- Liu Z., Jia M., Yi G. et al. // J. Alloys Compd. 2015.
   V. 646. P. 760.
   https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.272
- 16. *Li W.*, *Huang H.*, *Mei B. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 19530. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003
- 17. *Wan Z., Li W., Mei B. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117188. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117188
- Yang Yu, Li W., Mei B. et al. // J. Lumin. 2019. V. 213.
   P. 504.
   https://doi.org/10.1016/i.ilumin.2019.05.010
- Zhou Z., Li W., Song J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019.
   V. 39. P. 2446. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033
- 20. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. № 12. P. 1012. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025
- 21. *Lyberis A., Patriarche G., Gredin P. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 9. P. 1619. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.03
- 22. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 360. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017
- 23. *Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Mayakova M.N. et al.* // J. Fluor. Chem. 2019. V. 222–223. P. 46. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.04.010
- 24. *Sarthou J., Aballea P., Patriarche G. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1992. https://doi.org/10.1111/jace.14216

- 25. *Malviya D., Pawade V.B., Bhanvase B.A.* // Luminescence. 2019. V. 34. № 4. P. 426. https://doi.org/10.1002/bio.3630
- Li W., Huang H., Mei B., Song J. // Ceram. Int. 2017.
   V. 43. P. 10403.
   https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.075
- 27. Fedorov P.P., Luginina A.A., Ermakova J.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2017. V. 194. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.003
- 28. Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, № 5. С. 617. [Luginina A.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 5. P. 530.] https://doi.org/10.1134/S002016851205010X
- 29. Singh S.G., Sen S., Patra G.D., Gadkari S.C. // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014
- Rozhnova Yu.A., Kuznetsov S.V., Luginina A.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 172. P. 150. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.055
- Лугинина А.А., Ольховая Л.А., Икрами Д.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 332.
- 32. *Волынец Ф.К.*, *Черневская Э.Г.*, *Иванова И.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 2. С. 458.
- Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluor. Chem. 2019.
   V. 227. P. 109374.
   https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374
- 34. *Пройдакова В.Ю.*, *Александров А.А.*, *Воронов В.В.*, *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [*Proydakova V.Yu.*, *Alexandrov A.A.*, *Voronov V.V.*, *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834.] https://doi.org/10.1134/S0036023620060169
- 35. Pandurangappa C., Lakshminarappa B.N., Nagabhushana B.M. // J. Alloys Compd. 2010. V. 489. № 3. P. 592. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.118
- Hou S., Zou Y., Yu X. et al. // CrystEngComm. 2011.
   V. 13. P. 835.
   https://doi.org/10.1039/C0CE00396D
- Rehmer A., Scheurell K., Kemnitz E. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 1716. https://doi.org/10.1039/C4TC02510E
- Scheurell K., Kemnitz E. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 128. https://doi.org/10.3390/inorganics6040128
- Müller A., Krahl T., Radnik J. et al. // Surf. Interface Anal. 2021. V. 53. P. 494. https://doi.org/10.1002/sia.6937
- 40. *Du Y.-P., Sun X., Zhang Y.-W. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 4. P. 2013. https://doi.org/10.1021/cg801371r
- 41. *Labeguerie J., Gredin P., Mortier M.A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1538. https://doi.org/10.1002/zaac.200600074
- 42. *Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 694. P. 1182. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.128
- 43. *Back M., Marin R., Franceschin M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 9. P. 1906. https://doi.org/10.1039/C5TC03355A

- 44. *Абиев Р.Ш.*, *Здравков А.В.*, *Кудряшова С.Ю. и др. //* Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929. [*Abiev R.Sh.*, *Zdravkov A.V.*, *Kudryashova Yu.S. et al. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. 7. P. 1047. https://doi.org/10.1134/S0036023621070020]
- 45. *Рысс И.Г.* // Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 720 с.
- 46. *Икрами Д.Д., Парамзин А.С.* // Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. 1970. № 2. С. 66.
- Икрами Д.Д., Парамзин А.С. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 11. С. 3121.
- 48. *Икрами Д.Д., Парамзин А.С., Пирматова А.Н. и др. //* Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 10. С. 2775.
- 49. *Опаловский А.А., Федотова Т.Д.* // Гидрофториды. Новосибирск: Наука, 1973. 147 с.
- 50. *Лурье Ю.Ю.* // Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- 51. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. Симановой С.А. СПб.: НПО "Профессионал", 2004. 998 с.
- 52. *Крешков А.П.* // Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М.: Химия, 1970. 456 с.
- 53. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия / Пер. с англ. под ред. Рябчикова И.Д., Щербины В.В. М.: Мир, 1968. 371 с.
- 54. Fedorov P.P., Luginina A.A., Alexandrov A.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. P. 109898. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109898
- 55. Shannon R., Rossi R. // Nature. 1964. V. 202. P. 1000. https://doi.org/10.1038/2021000a0
- 56. *Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004. 231 с.
- 57. *Федоров П.П., Осико В.В. //* Докл. РАН. 2019. T. 488. № 3. C. 253. [*Fedorov P.P., Osiko V.V. //* Dokl. Phys. 2019. V. 64. P. 353.] https://doi.org/10.1134/S1028335819090076
- 58. *Thoma R.E.* // Advances in molten salt chemistry. N.Y.–London: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.
- Ludekens W.L.W., Welch A.J.E. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 841. https://doi.org/10.1107/S0365110X52002240
- Bulou A., Nouet J., Hewat A.W., Schafer F.J. // Ferroelectrics. 1980. V. 25. P. 375.
- 61. *Ratuszna A., Rousseau M., Daniel P.* // Powder Diffr. 1997. V. 12. № 2. P. 70. https://doi.org/10.1017/S0885715600009453
- 62. *Knight K.S., Darlington C.N.W., Wood I.G.* // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 1. P. 7. https://doi.org/10.1154/1.1835959

- 63. *Knight K.S.* // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 793. https://doi.org/10.3749/canmin.49.3.793
- 64. *Jakymiw C., Vočadlo L., Dobson D.P. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 2018. V. 45. P. 311. https://doi.org/10.1007/s00269-017-0920-3
- Ali A., Rahman A.U., Rahman G. // Phys. B. 2019.
   V. 565. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.04.019
- 66. *Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. //* Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583. [*Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A., Fedorov P.P. //* Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 555. https://doi.org/10.1134/S0020168521060078].
- 67. *Li W., Liu Z., Zhou Z. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3481.
- 68. *Liu X.*, *Mei B.*, *Li W. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 13285.
- Liu L., Song J., Li W. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018.
   V. 204. P. 345.
- Liu Z., Jia M., Liu X. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 227.
   P. 223.
- 71. *Xie X., Mei B., Song J. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 76. P. 111.
- Li W., Huang H., Mei B., Song J. // Opt. Mater. 2018.
   V. 75. P. 7.
- 73. *Yi G., Li W., Song J. et al.* // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 304.
- 74. *Aballea P., Suganuma A., Druon F. et al.* // Optica. 2015. V. 2. № 4. P. 288. https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000288
- 75. Sun Z., Mei B., Li W. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 12. P. 4039.
- 76. *Бучинская И.И.*, *Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. [*Buchinskaya I.I.*, *Fedorov P.P.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 371. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811]
- 77. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1455.] https://doi.org/10.1134/S0036023621100041
- 78. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529. [Fedorov P.P., Maykova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1472.] https://doi.org/10.1134/S003602361611005X
- 79. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 830. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-830
- 80. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.
- 81. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.