

УДК 546.43'161+544.016.2

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ В РАСПЛАВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

© 2025 г. П. П. Федоров^{1,*}, А. А. Александров^{1,2}, С. В. Кузнецов¹,
А. Е. Баранчиков², член-корреспондент РАН В. К. Иванов²

Поступила 13.12.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принято к публикации 15.01.2025 г.

Матрицы на основе неорганических фторидов привлекают внимание исследователей для создания эффективных люминофоров. В настоящей работе впервые методом кристаллизации фторидов из раствора в расплаве $NaNO_3$ получены флюоритоподобные фазы состава $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ с содержанием LnF_3 около 40 мол. % ($Ln = La-Lu$). Показано, что побочным продуктом синтеза является BaF_2 , который в процессе промывки образцов водой растворяется и удаляется из системы. Установлено, что для РЗЭ цериевой подгруппы в условиях синтеза образуется твердый раствор с кубической структурой типа флюорита. Отмечено вхождение натрия в состав образцов для $Ln = Gd-Lu$. Установлено, что формирование тригональных флюоритоподобных фаз со структурой $Ba_4Ln_3F_{17}$ происходит при синтезе только для Ln с малыми ионными радиусами ($Tm-Lu$). Для промежуточных по размеру ионов РЗЭ ($Gd-No$) формируются флюоритоподобные тетрагональные фазы, демонстрирующие на дифрактограммах слабые сверхструктурные рефлексy. Полученные матрицы можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания антистоксовых люминофоров и оптических термометров.

Ключевые слова: фториды, люминофоры, синтез, нитрат натрия, фторид бария, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S2686953525010067, EDN: AWDJPN

ВВЕДЕНИЕ

Флюоритовые твердые растворы $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$, где M — щелочноземельный металл, Ln — лантаноиды, активно изучаются на протяжении уже более 100 лет после открытия минерала иттрофлюорита [1]. К этим объектам вполне применимо высказывание Ричарда Фейнмана: “В стекле можно увидеть всю Вселенную, если достаточно глубоко в него заглянуть” [2]. Механизм образования, фазовые равновесия, особенности нестехиометрии, закономерности кристаллизации, переходы порядок–беспорядок — все это привлекает внимание исследователей [3–14]. Ввиду наличия дальнего порядка при локальном разупорядочении для таких объектов предложено

использовать термин “антистекла” [15]. Понятие “антистекло” введено в работе [16] для обозначения кристаллических разупорядоченных фаз, обладающих существенным локальным беспорядком при наличии дальнего порядка, в отличие от стекол, в которых отсутствует дальний порядок при наличии ближнего и среднего. Близость физических свойств стекол и антистекол (высокая ионная проводимость, низкая теплопроводность и т.д.) является примером реализации принципа эквивалентности источников беспорядка, выдвинутого Ю.Д. Третьяковым [17]. Антистекла являются “стеклоподобными” в том смысле, что им присущи структурное разупорядочение и метастабильность [18]. Однако основное кардинальное отличие между стеклами (хаос с островками порядка) и антистеклами (порядок с островками хаоса) приводит и к существенным отличиям между ними (легкоплавкость или тугоплавкость, высокая или низкая энтропия плавления, сильное или незначительное переохлаждение расплавов) [19].

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Твердые растворы $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ стали основой для создания многих функциональных материалов, таких как лазеры [20–22], сцинтилляторы [23–27], люминофоры [28–34], твердые электролиты [35–38] и т.д. Выяснение своеобразного строения этих объектов, определяющего их свойства, потребовало привлечения разнообразных взаимодополняющих методов исследования, среди которых важную роль играет метод ^{19}F ЯМР [39–43].

Целью данной работы является выяснение особенностей упорядочения твердых растворов $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ со структурой флюорита при их синтезе в расплаве нитрата натрия. Данное исследование продолжает цикл работ, посвященных синтезу фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия [44, 45].

Выбор составов в данной работе обусловлен повышенным вниманием к твердым растворам $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ в связи с их высоким потенциалом для применения в качестве материалов для фотоники и фтор-проводящих электролитов. Выбор составов $Ba_{0.67}Ln_{0.33}F_{2.33}$ связан с тем, что для $Ln = Dy-Lu$ известно образование соединений Ba_2LnF_7 с кристаллической структурой тетрагонально-искаженного флюорита [46]. Однако в литературе существует большое количество работ с указанием на образование соединения для цериевой подгруппы РЗЭ, например, Ba_2LaF_7 [47], которые, по нашему мнению, ошибочно записывают именно в виде соединений, а не твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$.

Как было установлено при исследовании фазовых диаграмм BaF_2-LnF_3 [48], в этих системах твердые растворы со структурой типа флюорита при понижении температуры претерпевают упорядочение с формированием фаз $Ba_4Ln_3F_{17}$ тригональной сингонии. Расшифровка кристаллической структуры этих фаз [49] продемонстрировала упорядоченное расположение кластеров Ln_6F_{37} во флюоритовой матрице. Кроме того, Соболев и Ткаченко [48] установили существование в системах с $Ln = Sm, Gd, Tb$ упорядоченных фаз с тетрагональным искажением флюоритовой ячейки, устойчивых в узком температурном интервале. Кисер и Грейс [50] в результате низкотемпературных отжигов кубических твердых растворов $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ добились формирования фаз $Ba_4Ln_3F_{17}$ для всех лантаноидов, за исключением лантана. Наши предварительные исследования показали, что при попытках низкотемпературных синтезов твердых растворов $Ba_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ образуются две фазы — практически чистый BaF_2 и флюоритовые фазы, содержащие около 40 мол. %

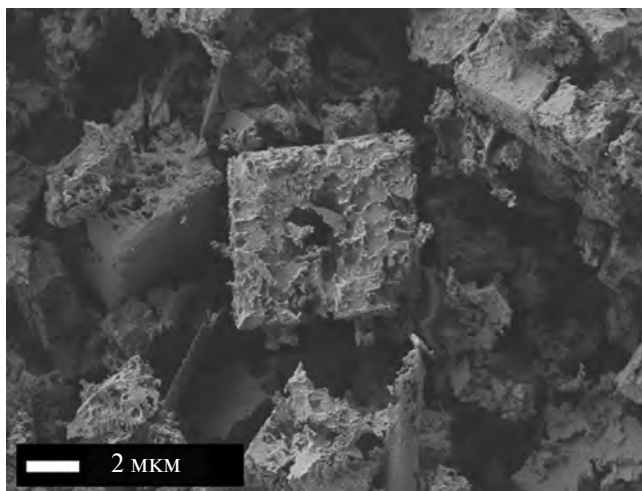


Рис. 1. Микрофотография частиц фторида бария после промывки бидистиллированной водой.

LnF_3 без признаков упорядочения [9]. При планировании работы учитывалось, что BaF_2 обладает сравнительно высоким произведением растворимости ($PR = 10^{-6}$) и при промывках водой микрочастицы фторида бария растворяются, что подтверждается микрофотографиями частиц (рис. 1).

В настоящей работе предпринята попытка получения твердых растворов со структурой флюорита $Ba_{0.67}Ln_{0.33}F_{2.33}$ методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили по методике, аналогичной и описанной в работе [44], в глазурованных фарфоровых тиглях в муфельной печи с последующей промывкой бидистиллированной водой. Для синтеза образцов при температуре $500^\circ C$ и продолжительности изотермической выдержки 1 ч использовали стехиометрическое количество NaF и десятикратный мольный избыток $NaNO_3$ относительно продукта реакции. Использовались следующие реактивы: NaF (“х. ч.”, ЛАНХИТ), $NaNO_3$ (“х. ч.”, ХИММЕД), нитрат бария (“ос. ч.”, 10-2, РЕАХИМ), гидраты нитратов РЗЭ (чистота 99.99% по металлическим примесям, ЛАНХИТ), бидистиллированная вода.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK_α -излучением. Расчет параметров решетки проводили в программе TOPAS 4.2 ($R_{wp} < 6.7$, где R_{wp} — взвешенный профильный фактор сходимости). Микрофотографии порошков и данные о составе были получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (Carl Zeiss NVision 40,

Германия) с энергодисперсионной приставкой (Oxford Instruments X-MAX 80 мм²) для рентгено-спектрального микроанализа (РСМА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза была получена серия образцов **F1–F9**, обозначения и характеристики которых приведены в табл. 1. Состав флюоритового твердого раствора можно устанавливать по параметрам решетки с использованием концентрационных зависимостей $a(x)$ [48]. Однако из-за вхождения ионов Na^+ в состав образцов концентрационные зависимости могут претерпевать изменения, поэтому в настоящей работе использованы данные РСМА. Результаты исследования представлены в табл. 1.

По данным РФА в образцах **F1–F3** ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) до промывки содержится фаза BaF_2 и фазы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$, остальные рефлексы относятся к NaNO_3 (до промывки) (рис. 2). Образцы после промывки представляют собой однофазные твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$.

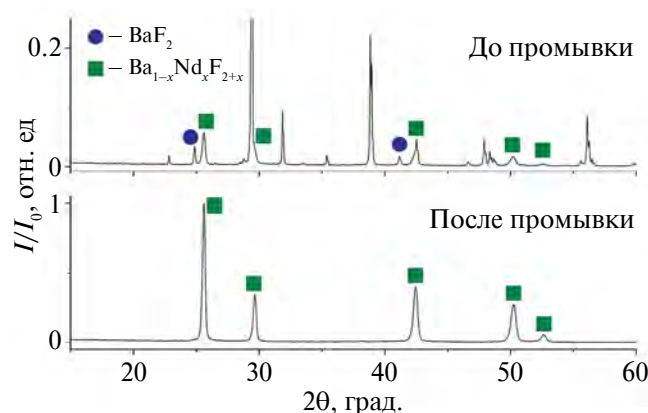


Рис. 2. Дифрактограммы образца **F3** до и после промывки.

При этом фактическое содержание NdF_3 в твердом растворе, по данным РСМА больше, чем номинальное содержание, и составляет 36 мол. %. Это указывает на удаление BaF_2 из системы в ходе промывок (см. табл. 1). Для образцов, содержащих другие лантаноиды, наблюдается аналогичный эффект.

Непосредственно после синтеза в исследованных системах, согласно данным РФА, существуют: фаза BaF_2 , флюоритоподобная фаза на основе BaF_2 и избыток NaNO_3 . В процессе промывки водой BaF_2 и NaNO_3 растворяются и удаляются декантацией. В составе высушенных образцов, содержащих La , Pr и Nd , присутствует твердый раствор со структурой флюорита с увеличенным, относительно номинального, содержанием РЗЭ (рис. 3).

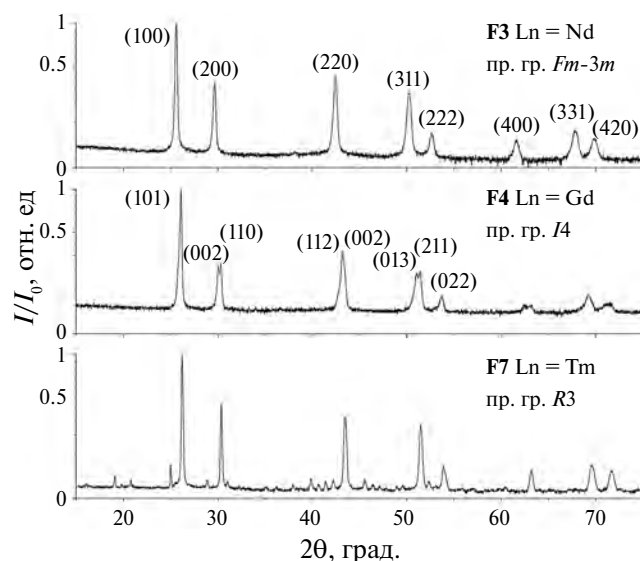


Рис. 3. Дифрактограммы образцов **F3**, **F4** и **F7**.

Таблица 1. Результаты РФА и составы по данным РСМА образцов **F1–F9** (после промывки)

Образец	РЗЭ	Пр. гр.	a , Å	c , Å	Состав (по данным РСМА) ^a
F1	La	<i>Fm-3m</i>	6.082(1)	—	$\text{Ba}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{F}_{2.40}$
F2	Pr	<i>Fm-3m</i>	6.043(1)	—	$\text{Ba}_{0.63}\text{Pr}_{0.37}\text{F}_{2.37}$
F3	Nd	<i>Fm-3m</i>	6.025(1)	—	$\text{Ba}_{0.64}\text{Nd}_{0.36}\text{F}_{2.36}$
F4	Gd	<i>I4</i>	4.164(1)	5.946(1)	$\text{Ba}_{0.52}\text{Gd}_{0.44}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.40}$
F5	Tb	<i>I4</i>	4.146(1)	17.792(2)	$\text{Ba}_{0.49}\text{Tb}_{0.45}\text{Na}_{0.06}\text{F}_{2.39}$
F6	Ho	<i>I4</i>	4.113(1)	17.701(1)	$\text{Ba}_{0.48}\text{Ho}_{0.48}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.44}$
F7	Tm	<i>R3</i>	11.035(1)	20.334(1)	$\text{Ba}_{0.56}\text{Tm}_{0.42}\text{Na}_{0.02}\text{F}_{2.40}$
F8	Yb	<i>R3</i>	11.002(1)	20.296(1)	$\text{Ba}_{0.45}\text{Yb}_{0.52}\text{Na}_{0.03}\text{F}_{2.49}$
F9	Lu	<i>R3</i>	11.014(1)	20.197(2)	$\text{Ba}_{0.46}\text{Lu}_{0.50}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.46}$

^a Относительная погрешность определения катионного состава ± 1 мол. %.

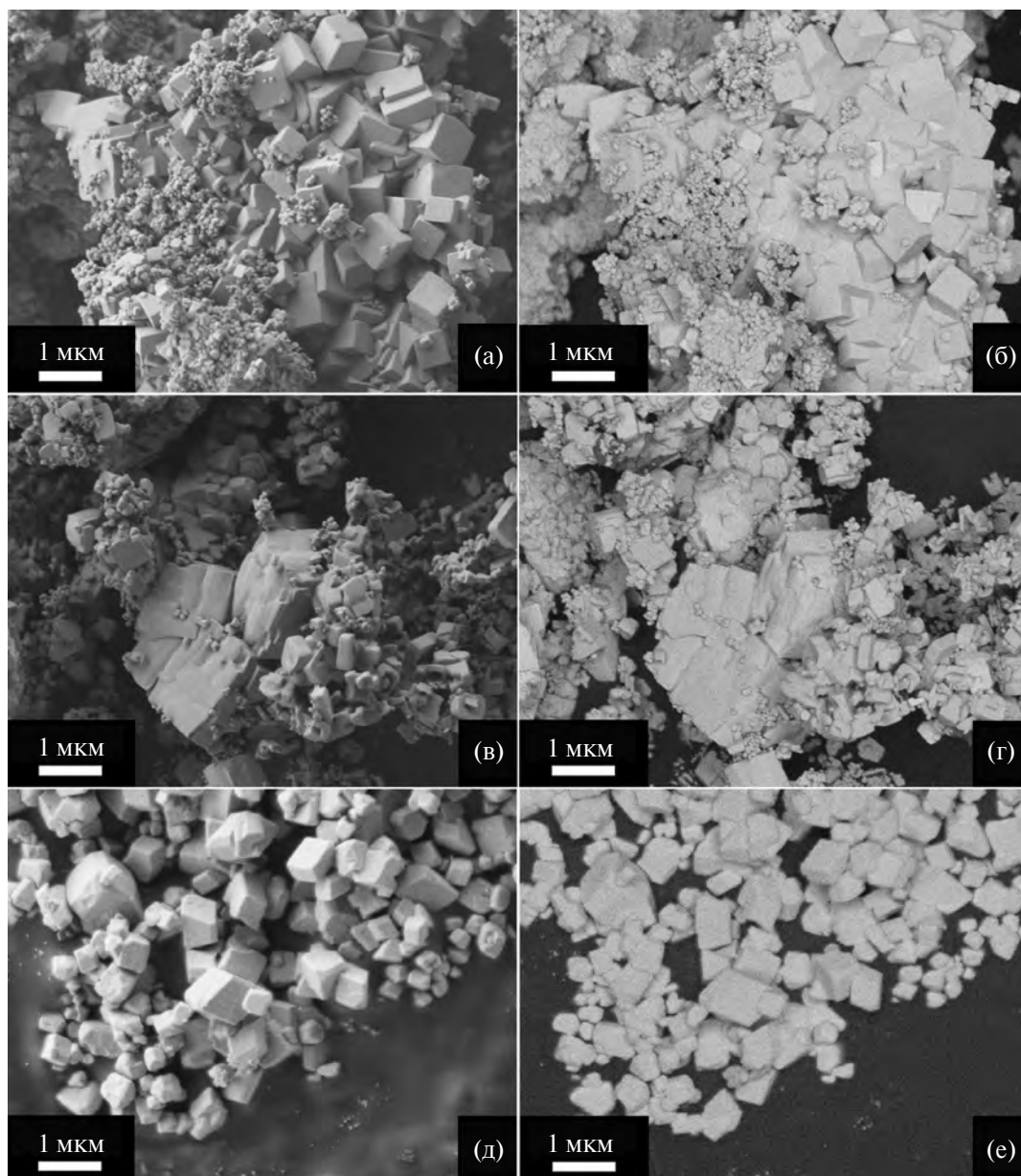


Рис. 4. Микрофотографии РЭМ: образец **F3** ($\text{Ln} = \text{Nd}$) в режимах топографического контраста (с использованием детектора вторичных электронов SE2) (а) и композиционного контраста (с использованием детектора обратно-отраженных электронов BSE) (б), образец **F4** ($\text{Ln} = \text{Gd}$) в режимах топографического контраста (в) и композиционного контраста (г), образец **F7** ($\text{Ln} = \text{Tm}$) в режимах топографического контраста (д) и композиционного контраста (е).

В образцах, содержащих $\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Lu}$, в осадке присутствует примесь натрия, и формула твердого раствора может быть записана как $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$. Также наблюдается изменение кристаллической структуры твердого раствора, появляются тетрагональные искажения кубической решетки ($\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Ho}$), аналогичные тем, что наблюдаются в фазе T в тройной системе $\text{NaF}–\text{BaF}_2–\text{GdF}_3$ [51]. Отметим, что тетрагональные искажения решетки флюорита для системы $\text{BaF}_2–\text{HoF}_3$ наблюдаются впервые, и не

были отмечены в исследовании Соболева и Ткаченко [48]. В ряду $\text{Ln} = \text{Tm}–\text{Lu}$ происходит образование соединения со структурой $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ тригональной сингонии.

Полученные порошки состоят из хорошо закристаллизованных частиц микронных и субмикронных размеров, имеющих выраженную огранку. В образцах **F3** и **F4** наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 4а–г). Образец **F7** содержит ромбоэдрические частицы субмикронных размеров (рис. 4д,е). Изменение

габитуса и более узкое распределение частиц по размерам, очевидно, связано с изменением кристаллической структуры фторидов (от кубической к тетрагонально-искаженной).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом кристаллизации фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия получены образцы, содержащие BaF_2 и флюоритоподобные фазы состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ с содержанием LnF_3 около 40 мол. %. Фторид бария в процессе промывки образцов водой растворяется и удаляется из системы. Установлено, что для таких флюоритоподобных фаз, содержащих $\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Lu}$, наблюдается искажение кубической структуры, сопровождающееся расщеплением основных линий на соответствующих дифрактограммах и появлением характерного набора сверхструктурных рефлексов.

Интерпретация полученных результатов может быть выполнена с учетом правила ступеней Оствальда [52–54]. Согласно известным фазовым диаграммам [48, 55], тригональные флюоритоподобные фазы $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ устойчивы во всех исследованных системах при температуре синтеза (500°C). Однако формирование тригональных флюоритоподобных фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ со сверхструктурным упорядочением происходит при их синтезе в расплаве NaNO_3 только для Ln с малыми ионными радиусами ($\text{Tm}–\text{Lu}$). Для промежуточных по размеру ионов РЗЭ ($\text{Gd}–\text{Ho}$) формируются флюоритоподобные фазы тетрагональной сингонии, демонстрирующие очень слабые сверхструктурные рефлексы на дифрактограммах. Их можно рассматривать как первую стадию упорядочения кластеров Ln_6F_{37} во флюоритовой матрице. Для РЗЭ цериевой подгруппы в исследованных системах при синтезе в расплаве NaNO_3 формирующиеся фазы схожего химического состава не имеют признаков упорядочения.

Фазообразование в системах $\text{BaF}_2–\text{LnF}_3$ при кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия может стать физико-химической основой создания новых функциональных материалов. Тетрагональная матрица $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированная ионами Yb , Ho , Er , была использована для создания люминесцентного оптического термометра [56].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП ИОФ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vogt T.* // Neues Jahrb. Mineral. 1914. V. 2. P. 9–15.
2. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1976. 439 с. (*Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M.* The Feynman lectures on physics. V. 1. Massachusetts, Palo Alto, London, Addison-Wesley, 1963.)
3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides. P.1. Barcelona. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. 521 p.
4. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Introduction to materials science of multicomponent meltal fluoride crystals. P.2. Barcelona. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2001. 459 p.
5. *Greis O., Hashke J.M.* Rare Earth Fluorides. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Gscheidner K.A., Eyring L.R. (eds). V. 5. Amsterdam, N.-Y., Oxford, 1982. Ch. 45, p. 387–460.
6. *Karbowiak M., Cichos J.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255>
7. *Greis O., Cader M.S.R.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. P. 145–150. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
8. *Heise M., Scholz G., Düvel A., Heijmans P., Kemnitz E.* // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.004>
9. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V., Samarina K.S., Ermakov R.P., Osiko V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 4. P. 484–493. <https://doi.org/10.1134/S0036023610040029>
10. *Alexandrov V.B., Otroshchenko L.P., Fykin L.E., Bydanov N.N., Sobolev B.P.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1989. V. 34. P. 896–899.
11. *Otroshchenko L.P., Muradyan L.A., Sobolev B.P., Sarin B.A., Alexandrov V.B.* // Butll. Soc. Catalanes Fís. Quím. Mat. Tecnol. 1991. V. 12. P. 383–391.
12. *Sobolev B.P., Golubev A.M., Otroshchenko L.P., Molchanov V.N., Zakalyukin R.M., Ryzhova E.A., Herrero P.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. P. 944–952.
13. *Sulyanova E.A., Karimov D.N., Sobolev B.P.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 447. <https://doi.org/10.3390/cryst11040447>
14. *Sorokin N.I., Sobolev B.P.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 11. P. 2034–2040. <https://doi.org/10.1134/S1063783419110350>
15. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268–S291.
16. *Trömel M.* // Z. Kristallogr. – Crystal. Mater. 1988. V. 183. № 1–4. P. 15–26. <https://doi.org/10.1524/zkri.1988.183.14.15>

17. Третьяков Ю.Д. // Неорг. матер. 1985. Т. 21. № 5. С. 693–701.
18. Sollich P. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 1. P. 738. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.738>
19. Федоров П.П., Понов П.А. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 148–159.
20. Kaminskii A.A. Laser crystals, their physics and properties. Springer-Verlag, Berlin, 1991. 457 p.
21. Veselsky K., Loiko P., Ereemeev K., Benayad A., Braud A., Sulc J., Jelinkova H., Camy P. // Opt. Lett. 2024. V. 49. P. 5631–5634. <https://doi.org/10.1364/OL.532598>
22. Bitam A., Khiari S., Diaf M., Boubekri H., Boulma E., Bensalem C., Guerbous L., Jouart J.P. // Opt. Mater. 2018. V. 82. P. 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.034>
23. Han H., Zhang Z., Weng X., Liu J., Guan X., Zhang K., Li G. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. 073503. <https://doi.org/10.1063/1.4812789>
24. Li X., Deng M., Shi Y., Qi X., Wang S., Lu Y., Du Y., Chen J. // Crystals. 2023. V. 13. P. 1334. <https://doi.org/10.3390/cryst13091334>
25. Kawano N., Kato T., Nakauchi D., Takebuchi Y., Fukushima H., Jacobsohn L.G., Yanagida T. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2023. V. 34. 962. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10343-8>
26. Kato T., Okada G., Fukuda K., Yanagida T. // Radiat. Meas. 2017. V. 106. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.032>
27. Zhang F., Ouyang X., Peng X., Yin Z., Guo Y., Zhang J., Ouyang X., Liu B. // Appl. Phys. Lett. 2024. V. 125. № 14. 143503. <https://doi.org/10.1063/5.0234568>
28. Su F.H., Chen W., Ding K., Li H. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 21. P. 4772–4777. <https://doi.org/10.1021/jp8008332>
29. Pawlik N., Szpikowska-Sroka B., Pisarska J., Goryczka T., Pisarski W.A. // Materials. 2019. V. 12. № 22. P. 3735. <https://doi.org/10.3390/ma12223735>
30. Rebrova N., Zdeb P., Lemanski K., Macalik B., Bezkrovnnyi O., Deren P.J. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. № 6. P. 3028–3036. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03821>
31. Milenkovic K., Dacanin Far L., Kuzman S., Antic Z., Circ A., Dramicanin M.D., Milicevic B. // Opt. Express. 2024. V. 32. № 23. P. 41632–41643. <https://doi.org/10.1364/oe.542685>
32. Haritha P., Martín I.R., Dwaraka Viswanath C.S., Vijaya N., Venkata Krishnaiah K., Jayasankar C.K., Haranath D., Lavín V., Venkatramu V. // Opt. Mater. 2017. V. 70. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.002>
33. Vinogradova E.E., Vagapova-Hiesalu E., Dolgov L., Liivand A., Orlovskii Yu.V. // J. Lumin. 2024. V. 269. P. 120439. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120439>
34. Grzyb T., Balabhadra S., Przybylska D., Węclawiak M. // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 606–616. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.151>
35. Sorokin N.I., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. № 5. P. 842–863. <https://doi.org/10.1134/S1063774507050148>
36. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 10. P. 4943–4950. <https://doi.org/10.1021/jp3117825>
37. Mori K., Mineshige A., Saito T., Sugiura M., Ishikawa Y., Fujisaki F., Namba K., Kamiyama T., Otomo T., Abe T., Fukunaga T. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 3. P. 2873–2880. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02494>
38. Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S. // Solid State Ionics. 2022. V. 386. 116052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
39. Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18. № 1. С. 135–139.
40. Мацулев А.Н., Бузник В.М., Лившиц А.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3554–3559.
41. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Ж. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296–298.
42. Zhao T., Hu L., Ren J. // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. № 48. P. 26901–26915. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08154>
43. Preishuber-Pflugl F., Bottke P., Pregartner V., Bitschnau B., Wilkening M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9580–9590. <https://doi.org/10.1039/c4cp004229>
44. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. // Inorganics. 2018. V. 6. № 2. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
45. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
46. Kieser M., Greis O. // J. Less-Common Met. 1980. V. 71. № 1. P. 63–69. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90101-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90101-0)
47. Mao Y., Jiang L., Ye R., Yang J., Hu S. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 564–572. <https://doi.org/10.1039/c9ce01687b>
48. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. P. 155–170. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
49. Maksimov B.A., Solans H., Dudka A.P., Genkina E.A., Badrdia-Font M., Buchinskaya I.I., Loshmanov A.A., Golubev A.M., Simonov V.I., Font-Altaba M., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 1996. V. 41. № 1. P. 50.
50. Kieser M., Greis O. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. V. 469. P. 164–171.
51. Павлова Л.Н., Федоров П.П., Ольховая Л.А., Икрами Д.Д., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 2. С. 164–169.

52. Ostwald W. // Z. Phys. Chem. 1897. V. 22. P. 289–330.
53. ten Wolde P.R., Frenkel D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2191–2196.
<https://doi.org/10.1039/A809346F>
54. Cardew P.T. // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. I. 6. P. 3958–3969.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00141>
55. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Luginina A.A., Voronov V.V., Chernova E.V., Kuznetsov S.V. // J. Amer. Ceram. Soc. 2025. V. 108. № 2. e20152.
<https://doi.org/10.1111/jace.20152>
56. Alexandrov A.A., Petrova L.A., Pominova D.V., Romanishkin I.D., Tsygankova M.V., Kuznetsov S.V., Ivanov V.K., Fedorov P.P. // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 18. 9999.
<https://doi.org/10.3390/app13189999>

Dedicated to the jubilee of Vyacheslav M. Buznik, Academician of the RAS

INVESTIGATION OF THE ORDERING OF $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ SOLID SOLUTIONS DURING PHASE FORMATION FROM A SOLUTION IN A SODIUM NITRATE MELT

P. P. Fedorov^{a,*}, A. A. Alexandrov^{a,b}, S. V. Kuznetsov^a, A. E. Baranchikov^b,
Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov^b

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

^{*}*E-mail: ppfedorov@yandex.ru*

Matrices based on inorganic fluorides have garnered significant interest from researchers for the development of effective phosphors. In this study, fluorite-like phases of the composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$, with an LnF_3 content of approximately 40 mol. % for $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$, were synthesized by crystallization of fluorides from a NaNO_3 melt. It was observed that the by-product of the synthesis, BaF_2 , dissolves and is removed from the system during the washing of samples with water. A cubic solid solution with a fluorite structure was formed for rare earth elements within the cerium subgroup. Notably, sodium was incorporated into the samples with $\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Lu}$. The formation of trigonal fluorite-like phases with the $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ structure occurred during synthesis only for lanthanoids with smaller ionic radii ($\text{Tm}–\text{Lu}$). For intermediate-sized rare earth ions ($\text{Gd}–\text{Ho}$), fluorite-like tetragonal phases were formed, exhibiting very weak superstructural reflections on the X-ray diffraction patterns. The resulting matrices have potential applications in the development of up-conversion luminophores and optical thermometers.

Keywords: fluorides, luminophores, synthesis, sodium nitrate, barium fluoride, rare earth elements