



УДК 620.22. - 022.532

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ФТОРИДОМ НЕОДИМА

Ю.А. Рожнова^{a,b}, С.В. Кузнецов^b, П.П. Федоров^b, В.В. Воронов^b, В.А. Усачев^a, Н.Э. Кононенко^a,
Д.К. Хегай^c, К.М. Дукельский^d

^a МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

^b Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

^c Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^d Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация

Адрес для переписки: nina495@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 20.04.15, принята к печати 03.06.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-578-586

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Рожнова Ю.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Усачев В.А., Кононенко Н.Э., Хегай Д.К., Дукельский К.М. Получение и характеристика порошков фторида стронция, активированного фторидом неодима // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 4. С. 578–586.

Аннотация

Предмет исследования. Исследованы процессы получения ультрадисперсного, гомогенного порошка $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ ($x = 0,003-0,2$) с использованием в качестве фторирующего агента фторида аммония, взятого с избытком 114–120% от стехиометрии. **Метод.** В качестве исходных веществ использовали нитрат стронция, шестиводный нитрат неодима с содержанием основного вещества 99,99%, а также фторид аммония. Активированные порошки фторида стронция получали методом осаждением из водных растворов с промыванием осадка раствором фторида аммония, взятого с избытком 114–120% от стехиометрии. Отмытый осадок центрифугировали в течение 5–7 мин, высушивали на воздухе при 30–35 °С. Термическую обработку высушенного осадка проводили в две стадии: первую – при температуре 200–250 °С в течение 0,5–1 ч, вторую – при 550–600 °С в течение 2–3 ч. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов осуществлялся на дифрактометре Bruker D8 Advance, излучение $\lambda Cu K\alpha$. Оценка размеров и формы частиц активированного фторида стронция осуществлялась с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40. Содержание неодима в активированных порошках фторида стронция определялось методом спектрально-эмиссионного анализа на приборе LEA-S500. Химический анализ на определение содержания иона аммония (NH_4^+) в полученных образцах проводили методом Кьельдаля. Расчеты параметров решетки, размеров областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций проводились с использованием программы TOPAS. **Основные результаты.** Процесс получения ультрадисперсного, гомогенного порошка $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ ($x = 0,003-0,2$) с использованием в качестве фторирующего агента фторида аммония, взятого с избытком 114–120% от стехиометрии, обеспечивает получение твердого раствора $Sr_{1-x-y}Nd_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$ кубической флюоритовой структуры. Установлено, что морфология и размер образующегося продукта зависят от величины избытка фторида аммония. При варьировании величины избытка фторида аммония от 114 до 120% выявлено изменение морфологии частиц – от нано- и микрокубов до пластинчатой формы. Размер частиц значительно уменьшался с увеличением избытка фторида аммония от 114 до 120%. После термообработки полученных порошков происходило укрупнение частиц кубической морфологии до размера 50–350 нм без изменения их формы. Частицы пластинчатой формы после термообработки приобретали округлую форму размером 50–200 нм. **Практическая значимость.** Полученные шихты при избытке фторида аммония 114% и 120% перспективны для использования в технологии получения керамики методом горячего прессования.

Ключевые слова

лазерная керамика, порошки.

Благодарности

Авторы признательны к.х.н. А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН), д.х.н. В.К. Иванову (ИОНХ РАН) за характеристику образцов методом сканирующей электронной микроскопии и к.х.н. А.А. Лугининой за обсуждение результатов.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM FLUORIDE POWDERS ACTIVATED BY NEODYMIUM FLUORIDE

J.A. Rozhnova^{a,b}, S.V. Kuznetsov^b, P.P. Fedorov^b, V.V. Voronov^b, V.A. Usachyov^a, N.E. Kononenko^a, D.K. Khagai^c, K.V. Dukel'skiy^d

^a Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

^b Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

^c ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^d Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications (SUT), Saint Petersburg, 193232, Russian Federation

Corresponding author: Nina495@mail.ru

Article info

Received 20.04.15, accepted 03.06.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-578-586

Article in Russian

For citation: Rozhnova J.A., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V., Usachyov V.A., Kononenko N.E., Khagai D.K., Dukel'skiy K.V. Preparation and characterization of strontium fluoride powders activated by neodymium fluoride. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 4, pp. 578–586.

Abstract

Subject of Study. The paper deals with preparation processes of ultradisperse, homogeneous powder $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ ($x=0.003-0.2$), with use of ammonium fluoride as the fluorinating agent taken over 114-120 % from stoichiometry. **Method.** Nitrate of strontium, neodymium nitrate hexahydrate, with the content equal to 99.99 % of the basic substance and ammonium fluoride were used as the source of substances. Activated powders of strontium fluoride were obtained by the method of deposition from aqueous solutions by washing the precipitate with a solution of ammonium fluoride, taken over 114 - 120% from stoichiometry. The washed precipitate was centrifuged for 5-7 min, dried in the air at 30-35^o C. Heat treatment of the dried precipitate was carried out in two stages: the first stage at the temperature of 200- 250^o C for 0.5-1 hour, the second one at 550- 600^o C for 2-3 hours. X-ray analysis of the synthesized samples was carried out on a Bruker D8 Advance diffractometer, radiation $\lambda Cu K\alpha$. The size and shape measuring of the particles of activated strontium fluoride was carried out by means of electron microscope Carl Zeiss NVision 40. The content of neodymium in activated powders of strontium fluoride was determined by the method of spectral emission analysis on the device LEA - S500. Chemical analysis for determination of ammonium ion (NH_4^+) content in the obtained samples was performed by the method of Kjeldahl. Calculations of lattice parameters, size of coherent scattering regions and the values of micro-deformations were carried out by TOPAS program. **Main Results.** Preparation processes of ultradisperse, homogeneous powder $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ ($x=0.003-0.2$), with use of ammonium fluoride as the fluorinating agent taken over 114-120 % from stoichiometry, provides obtaining the firm solution $Sr_{1-x-y}Nd_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$ of the cubic fluorite structure. It has been found out that the morphology and size of the resulting product depend on the quantity of excess ammonium fluoride. The changes in the morphology of the particles from nano – and microcubes to a plate shape were made clear by varying the quantity of excess ammonium fluoride from 114% to 120%. The particle size significantly decreased with increasing excess of ammonium fluoride from 114% to 120%. After heat treatment of the obtained powders agglomeration of cubic morphology particles to a size equal to 50-350 nm without changing their shape occurred. The plate-like particles have got a rounded shape after heat treatment with size between 50 and 200 nm. **Practical Relevance.** Obtained mixtures with ammonium fluoride excess over 114 % and 120 % are promising for use in the technology of ceramics by hot pressing.

Keywords

laser ceramics, powders.

Acknowledgements

The authors are grateful to A.E. Baranchikov (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences), to V.K. Ivanov (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences) for characterization of samples by the method of scanning electronic microscopy and to A. A. Luginina for discussion of results.

Введение

В последние годы наблюдается экспоненциальная динамика роста количества публикаций, посвященных синтезу неорганических фторидов в нанокристаллическом состоянии, что свидетельствует о значительном интересе к данным веществам [1]. Это связано с их уникальными физико-химическими свойствами и, вследствие этого, с такими областями их применения, как сцинтилляторы [2], 3D-дисплеи [3], источники белого света [4], катализаторы [5], лазерная нанокерамика [6] и медицина [7, 8].

На монокристаллах фторида стронция (SrF_2), активированных неодимом (Nd), получена лазерная генерация, что позволило использовать их для создания активных элементов лазеров с диодной накачкой [9–13]. Коэффициент распределения (k_0) Nd при кристаллизации расплава равен 1,74 и существенно отличается от единицы, что приводит к неоднородному распределению Nd по объему кристалла и потере устойчивости фронта кристаллизации [14, 15].

Альтернативой кристаллам является лазерная керамика, генерационные [16] и механические [17] характеристики которой лучше, чем у монокристаллов. Данные образцы фторидной лазерной керамики были получены методом горячего формования монокристаллов. Лазерная керамика предпочтительнее кристаллов благодаря ее высокой степени оптической однородности, обусловленной гомогенным распре-

делением активатора, поскольку в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ достаточно сложно получить равномерное распределение активатора. Попытки получения оптически однородной легированной керамики методом горячего прессования из механической смеси компонентов высококачественных порошков привели к получению оптически неоднородных образцов [18]. В связи с этим при получении керамики методом горячего прессования необходимо использовать в качестве исходной шихты однофазные порошки твердых растворов заданного состава.

Ранее нами было исследовано соосаждение из водных растворов однофазных ультрадисперсных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ с использованием в качестве фторирующего агента фторида аммония (NH_4F), взятого с избытком 10% от стехиометрии, установлены оптимальные концентрации и порядок подачи реагентов [19].

Целью данной работы является исследование процесса получения ультрадисперсного, гомогенного порошка $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,003-0,2$), включающего синтез шихты заданного состава из водных нитратных растворов с использованием в качестве фторирующего агента NH_4F , взятого с избытком 114–120% от стехиометрии, и ступенчатую термообработку.

Методика экспериментов

В качестве исходных веществ использовали нитрат стронция квалификации х.ч., шестиводный нитрат неодима с содержанием основного вещества 99,99%, а также NH_4F квалификации х.ч. Растворы нитратов стронция и Nd перемешивали в течение 15–20 мин с помощью магнитной мешалки. Основными узлами установки синтеза являлись реактор из полипропиленового материала, магнитная мешалка с подогревом, дозаторы подачи исходных растворов. Осаждение вели путем покапельного добавления растворов в реактор с водой. По завершении покапельного добавления полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали, осадок промывали разбавленным раствором NH_4F , контролируя чистоту отмывки от нитратных ионов качественной реакцией с дифениламинол.

Отмытый осадок центрифугировали в течение 5–7 мин при скорости вращения 10000 об/мин, после чего перегружали в чашку из фторопласта и высушивали на воздухе при 30–35 °С под зеркальными лампами накаливания. Термическую обработку высушенного осадка проводили в платиновом тигле в две стадии: первую – при температуре 200–250 °С в течение 0,5–1 ч со скоростью нагрева 5–7 град/мин, вторую – при 550–600 °С со скоростью нагрева 10–15 град/мин в атмосфере выделяющегося при его разложении газообразного фторида водорода в течение 2–3 ч.

В качестве фторирующего агента был выбран NH_4F , взятый в избытке 114–120% от стехиометрии, поскольку этот реагент легко удаляется при термической обработке осадка, создавая при этом фторирующую атмосферу, которая предотвращает пиролиз и обеспечивает полное обезвоживание продукта и минимизацию кислородных примесей [20–23].

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, излучение $\lambda\text{Cu K}\alpha$. Расчет параметров решетки проводили с помощью программы TOPAS. Также с помощью программы TOPAS были вычислены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций (ϵ). Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) оценивали размеры и форму частиц активированного (SrF_2). Для проведения исследований методом СЭМ использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40. Содержание Nd в активированных порошках SrF_2 определяли с помощью спектрально-эмиссионного анализа на приборе LEA-S500. Химический анализ на определение содержания иона аммония (NH_4^+) в полученных образцах проводили методом Кьельдаля [24].

Результаты и обсуждение

На основе разработанной методики была проведена серия синтезов экспериментальных образцов порошков SrF_2 , активированного Nd с содержанием от 0,3 до 20 мол. %.

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков твердого раствора с номинальным составом $\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$, синтезированные с различной величиной избытка NH_4F . Рентгенографические показали, что при соосаждении образуются однофазные продукты реакции со структурой флюорита. Следует отметить, что при увеличении избытка NH_4F до 120%, полуширина пиков в соответствии с рис. 1 значительно увеличивается, что говорит об уменьшении размера частиц ОКР. Результаты параметров решетки, размеров ОКР и микродеформаций полученных порошков представлены в табл. 1.

После ступенчатого прокаливания при температуре 200–250 °С, а затем при температуре 550–600 °С полуширины пиков в соответствии с рис. 2 становятся заметно уже, что говорит об укрупнении частиц в процессе термообработки. Рентгенограммы всех остальных синтезированных образцов идентичны рентгенограммам, представленным на рис. 1 и 2, и отличаются лишь небольшими изменениями в положении пиков и их ширине. Следует отметить, что при использовании избытка NH_4F 114% ОКР образца в соответствии с табл. 1 составляла 89 нм, а при увеличении избытка NH_4F до 120% размер ОКР уменьшался примерно до 20 нм. После термической обработки размер частиц увеличивался в несколько раз.

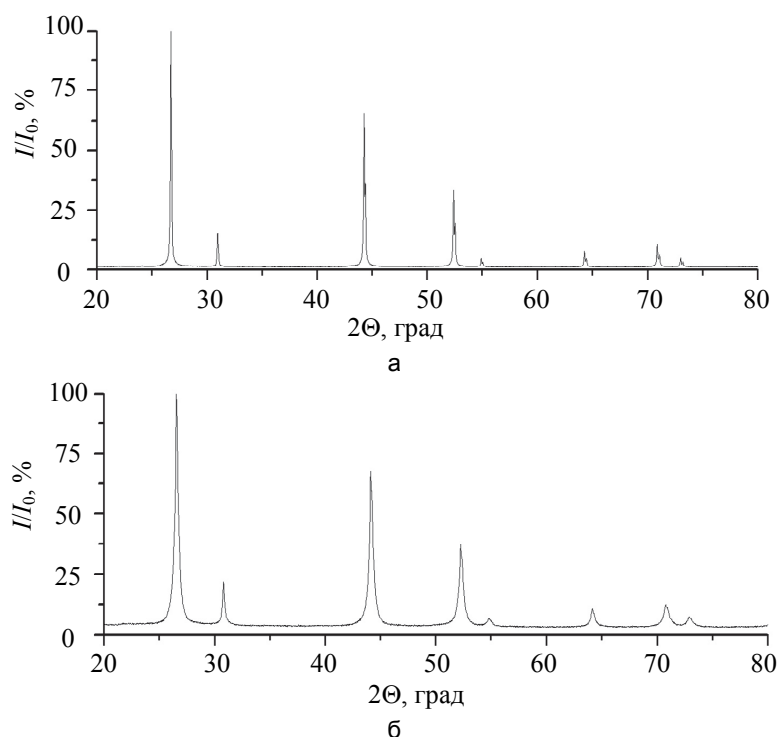


Рис. 1. Рентгенограммы порошков с номинальным составом $\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$: избыток NH_4F 114% (опыт F762) (а); избыток NH_4F 120% (опыт F813) (б).

I_0 – интенсивность падающего на образец излучения, I – интенсивность рассеянного образцом излучения, I/I_0 – доля рассеянной по отношению к падающей интенсивности, отнормированной на 100%

№ опыта	Номинальный состав образца	Избыток NH_4F , %	Параметр решетки, a (нм)		ОКР до/после прокаливания, нм	Микродеформация (ϵ), до/после прокаливания
			Сушка 35 °С	Прокаливание 550 °С		
F762	$\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$	114	0,58004(5)	0,57999(4)	89/238	0,005/0,007
F798	$\text{Sr}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{F}_{2,20}$	120	0,58033(2)	0,58016(1)	15/84	0,020/0,018
F799	$\text{Sr}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{F}_{2,02}$	120	0,58014(2)	0,58001(3)	13/108	0,046/0,007
F812	$\text{Sr}_{0,997}\text{Nd}_{0,003}\text{F}_{2,003}$	120	0,58007(2)	0,57996(3)	17/160	0,041/0,007
F813	$\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$	120	0,58006(2)	0,57999(3)	19/132	0,040/0,006
F814	$\text{Sr}_{0,985}\text{Nd}_{0,015}\text{F}_{2,015}$	120	0,58004(2)	0,57996(3)	26/103	0,006/0,001

Таблица 1. Результаты параметров решетки, размеров ОКР и микродеформаций полученных порошков

В работе [25] приведены данные, касающиеся зависимости параметра решетки от состава для флюоритовых твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) с различными редкоземельными элементами. При образовании твердых растворов с Nd параметры решетки практически не меняются. Данные табл. 1 наглядно показывают, что вычисленный параметр решетки синтезированных порошков соответствует параметру решетки нелегированного SrF_2 ($a = 0,5800$ нм, карточка № 06-0262) базы данных Объединенного комитета по стандартам порошковой дифракции – Joint Committee on Powder Diffraction (JCPDS). Этот результат подтверждает тот факт, что в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ параметр решетки не зависит от концентрации Nd.

Результаты РФА показали, что величина избытка NH_4F влияет на размер и форму частиц. При избытке NH_4F 114% от стехиометрического количества наблюдали в соответствии с рис. 3, а, (опыт F762) частицы как кубической формы размером 50–300 нм, так и пластинчатой формы длиной 100–200 нм и толщиной около 10 нм, которые образуют агломераты размером 0,4–1 мкм.

При увеличении избытка NH_4F до 120% от стехиометрического количества частицы имеют в соответствии с рис. 3, б, (опыт F812) пластинчатую форму длиной 50–200 нм и толщиной около 10 нм.

Необходимо отметить, что осадки, полученные при использовании растворов NH_4F в избытке 120%, гораздо хуже отстаивались, чем осадки, полученные при использовании избытка NH_4F 114%. Полученный экспериментальный факт объясняется меньшей дисперсностью осадков при использовании избытка NH_4F 120% и морфологией – образованием частиц пластинчатой формы. При избытке NH_4F менее 120% выявлена кубическая морфология.

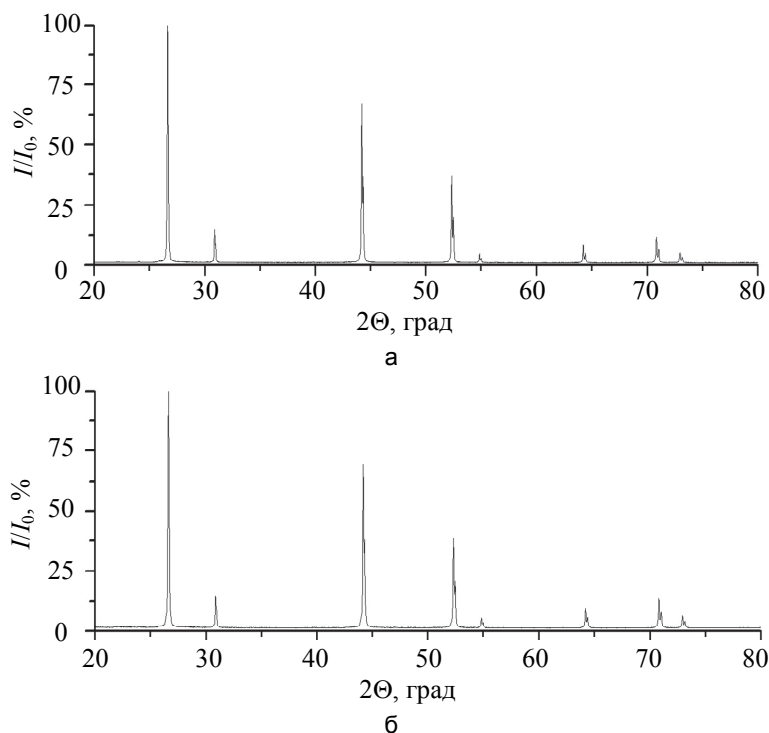


Рис. 2. Рентгенограммы порошков с номинальным составом $Sr_{0,993}Nd_{0,007}F_{2,007}$ после ступенчатой прокалки: избыток NH_4F 114% (опыт F762) (а); избыток NH_4F 120% (опыт F813) (б)

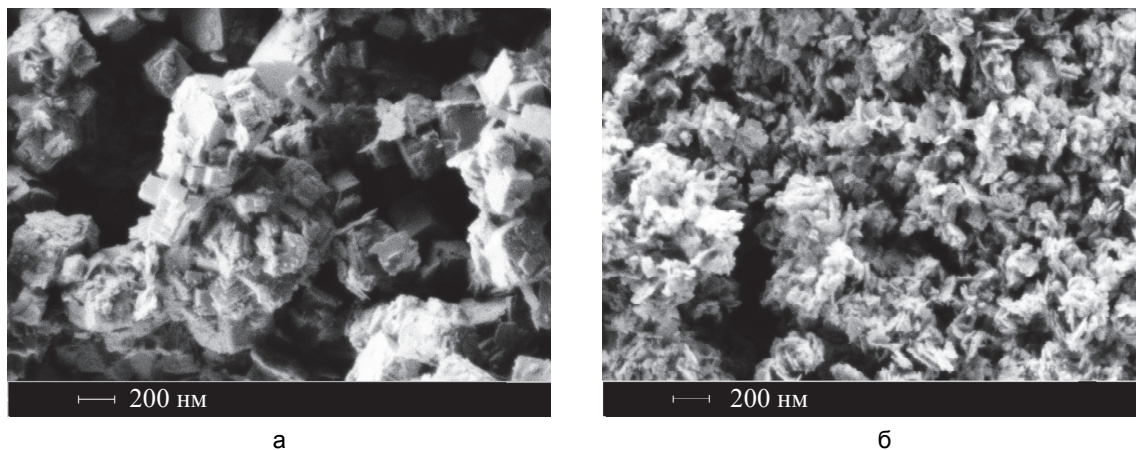


Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии образцов номинального состава в зависимости от избытка NH_4F : $Sr_{0,993}Nd_{0,007}F_{2,007}$ (опыт F762) (а) и $Sr_{0,997}Nd_{0,003}F_{2,003}$ (опыт F812) (б)

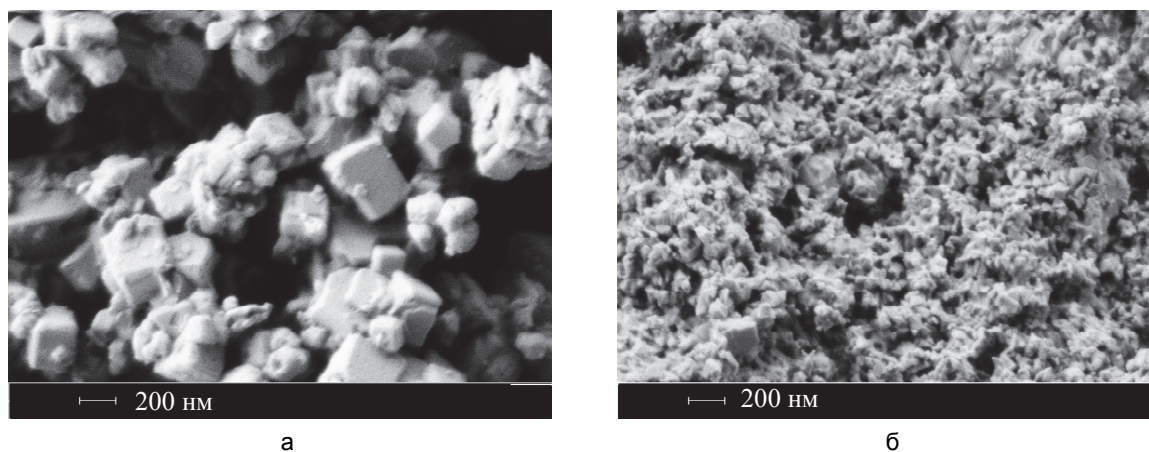


Рис. 4. Электронномикроскопические фотографии образцов номинального состава после термической обработки при температуре 550–600 °С в зависимости от избытка NH_4F : $Sr_{0,993}Nd_{0,007}F_{2,007}$ (опыт F762) (а) и $Sr_{0,997}Nd_{0,003}F_{2,003}$ (опыт F812) (б)

После термической обработки при температуре 550–600 °С у порошков наблюдали укрупнение частиц за счет агрегирования. При избытке NH_4F 114% частицы имели в соответствии с рис. 4, а, (опыт F762) форму плохо ограненных нано- и микрокубов размером 50–350 нм. При избытке NH_4F 120%, пластинчатые частицы в соответствии с рис. 4, б, (опыт F812) приобретали округлую форму размером 50–200 нм.

Данные результатов спектрально-эмиссионного анализа, представленные в табл. 2, показывают, что содержание Nd в прокаленных при температуре 550–600 °С порошках вполне соответствует заданному количеству, введенному при синтезе, в случае его концентрации до 1 мол.%. При увеличении содержания Nd более 1 мол.% (опыты F798 и F814) происходит обогащение твердого раствора Nd (в сравнении с его концентрацией в исходном водном растворе).

№ опыта	Номинальный состав образца	Заданное содержание Nd, мол.%	Уточненное содержание Nd, мол.%
F762	$\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$	0,7	0,74±0,02
F798	$\text{Sr}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{F}_{2,20}$	20,0	23,56±0,35
F812	$\text{Sr}_{0,997}\text{Nd}_{0,003}\text{F}_{2,003}$	0,3	0,29±0,02
F814	$\text{Sr}_{0,985}\text{Nd}_{0,015}\text{F}_{2,015}$	1,5	1,78±0,03

Таблица 2. Результаты спектрально-эмиссионного анализа полученных порошков после прокаливании при температуре 550–600 °С

Ранее [26] было обнаружено, что использование большого избытка NH_4F (более 100% от стехиометрического количества), приводит к образованию из водных растворов порошков твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) кубической флюоритовой структуры. При этом мы предполагали, что внедрение ионов редкоземельных элементов и NH_4^+ осуществляется путем замещения ионов стронция. Для подтверждения образования твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Nd}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ был проведен химический анализ на содержание NH_4^+ (отгонка аммиака методом Кьельдаля), результаты которого представлены в табл. 3. Следует отметить, что при использовании избытка NH_4F 10% от стехиометрического количества мы не наблюдали образования твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Nd}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ [19].

№ опыта	Номинальный состав образца	Избыток NH_4F , %	Содержание NH_4^+		Потери массы образцов после термообработки при 550–600 °С, масс.%
			масс.%	мол.%	
F762	$\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$	114	0,93	3,10	5,50
F798	$\text{Sr}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{F}_{2,20}$	120	0,36	1,36	3,64
F799	$\text{Sr}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{F}_{2,02}$	120	0,38	1,29	4,57
F812	$\text{Sr}_{0,997}\text{Nd}_{0,003}\text{F}_{2,003}$	120	0,25	0,85	3,00
F813	$\text{Sr}_{0,993}\text{Nd}_{0,007}\text{F}_{2,007}$	120	0,27	0,91	2,85
F814	$\text{Sr}_{0,985}\text{Nd}_{0,015}\text{F}_{2,015}$	120	0,32	1,09	2,47

Таблица 3. Результаты химического анализа на содержание иона NH_4^+

При сравнении результатов химического анализа синтезированных образцов на содержание NH_4^+ необходимо выделить две особенности.

1. При использовании избытка NH_4F 114% происходит образование крупных частиц кубической формы с большим содержанием NH_4^+ . Размеры частиц при этом достигают сотен нанометров. Избыток NH_4F 120% приводит к образованию более мелких частиц округлой формы с меньшим содержанием иона NH_4^+ . По всей вероятности, содержание иона NH_4^+ в мелких частицах отражает его содержание в образующихся твердых растворах. В то же время высокое содержание иона NH_4^+ в крупных частицах отражает его суммарное содержание как за счет образующегося твердого раствора, так и за счет его содержания внутри весьма вероятных пустот/каверн, которые зачастую образуются при росте крупноблочных частиц размером сотни нанометров.
2. Рис. 5, отражающий изменение содержания NH_4^+ в зависимости от концентрации Nd в исходном растворе, наглядно иллюстрирует, что при увеличении содержания Nd происходит линейное увеличение содержания аммония до некой предельной величины, которая впоследствии не изменяется даже при десятикратном увеличении содержания Nd. В результате можно говорить о существовании предельной концентрации NH_4^+ в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ в количестве не более 1,36 мол.%. Существование данного предела не влияет на предельное содержание Nd, которое продолжает увеличиваться по мере увеличения его концентрации в исходном растворе, что подтверждается в соответствии с табл. 2 данными спектрально-эмиссионного анализа.

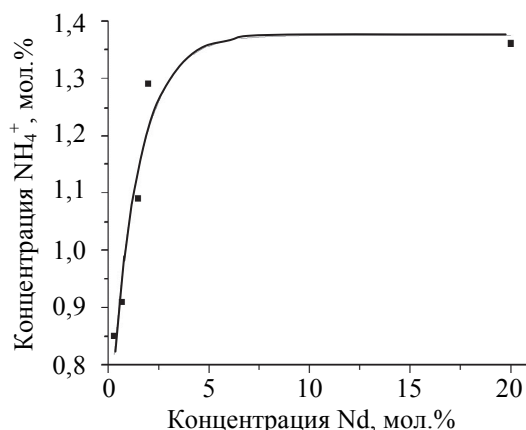


Рис. 5. Зависимость содержания NH_4^+ от концентрации Nd в твердом растворе $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ при избытке NH_4F 120%

Заключение

Исследованы процессы получения ультрадисперсного, гомогенного порошка $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,003-0,2$) с использованием в качестве фторирующего агента NH_4F , взятого с избытком 114%–120% от стехиометрии. Использование NH_4F в избытке 114%–120%, обеспечивало получение твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Nd}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ кубической флюоритовой структуры, что подтверждено результатами химического анализа методом Кьельдаля.

Установлено, что морфология и размер образующегося продукта зависят от величины избытка NH_4F . При варьировании величины избытка NH_4F от 114% до 120% выявлено изменение морфологии частиц – от нано- и микрокубов до пластинчатой формы. Размер частиц значительно уменьшался с увеличением избытка NH_4F от 114% до 120%. После термообработки полученных порошков происходило укрупнение частиц кубической морфологии до размера 50–350 нм без изменения их формы. Частицы пластинчатой формы после термообработки приобретали округлую форму размером 50–200 нм. Обе полученные шихты, при избытке NH_4F 114% и 120%, перспективны для использования в технологии получения керамики методом горячего прессования.

References

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, vol. 132, no. 12, pp. 1012–1039. doi: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.025
2. Liu Y., Chen W., Wang S., Joly A.G., Westcott S., Woo B.K. X-ray luminescence of $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} water-soluble nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, no. 6, art. 063105. doi: 10.1063/1.2890148
3. Yang L.W., Han H.L., Zhang Y.Y., Zhong J.X. White emission by frequency up-conversion in $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ triply doped hexagonal NaYF_4 nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 44, pp. 18995–18999. doi: 10.1021/jp9021689
4. Cao C., Qin W., Zhang J., Wang Y., Wang G., Wei G., Zhu P., Wang L., Jin L. Up-conversion white light of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped CaF_2 phosphors. *Optics Communications*, 2008, vol. 281, no. 6, pp. 1716–1719. doi: 10.1016/j.optcom.2007.11.045
5. Dimitrov A., Koch J., Troyanov S.I., Kemnitz E. Aluminium alkoxide fluorides involved in the sol-gel synthesis of nanoscopic AlF_3 . *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, no. 35, pp. 5299–5301. doi: 10.1002/ejic.200900774
6. Basiev T.T., Osiko V.V., Konjushkin V.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Doroshenko M.E. *Ceramic Laser Microstructured Material with Twinned Nanostructure and Method of Making It*. Patent RU2358045, 2009.
7. He X., Wang K., Cheng Z. In vivo near-infrared fluorescence imaging of cancer with nanoparticle-based probes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 349–366. doi: 10.1002/wnan.85
8. Wang F., Deng R., Wang J., Wang Q., Han Y., Zhu H., Chen X., Liu X. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, no. 12, pp. 968–973. doi: 10.1038/nmat3149
9. Kaminskii A.A. *Laser Crystals: Their Physics and Properties*. Berlin: Springer-Verlag, 1981, 470 p.
10. Kariss Yu.E., Feofilov P.P. Pogloshchenie, lyuminestsentsiya i lazernaya generatsiya neodima v kristalle SrF_2 [Absorption, luminescence and lasing of neodymium in SrF_2 crystal]. *Optika i Spektroskopiya*, 1963, vol. 14, pp. 89–90.

11. Kaminskii A.A., Lomonov V.A. Stimulirovannoe izluchenie tverdykh rastvorov tipa $M_{(1-x)}Nd_{(x)}F_{(2+x)}$ so strukturoi fluorida. *Neorganicheskie Materialy*, 1984, vol. 20, no. 12, pp. 1799–1801.
12. Payne S.A., Caird J.A., Chase L.L., Smith L.K., Nielsen N.D., Krupke W.F. Spectroscopy and gain measurements of Nd^{3+} in SrF_2 and other fluorite- structure hosts. *Journal of Optical Society of America B*, 1991, vol. 8, no. 4, pp. 726–740.
13. Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic and laser properties in SrF_2 fluoride single crystal. *Optical Materials*, 2012, vol. 34, no. 5, pp. 799–802. doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.010
14. Delbove F., Lallemand-Chatain. Determination cryometrique a la limite de dilution infinie des coefficients de distribution entre solution solide et solution ignee fondue, des ions trivalent des terres rares dissons dans les fluorures alcalino-terreux. *C. R. Acad. Sci.*, 1970, vol. 270, pp. 964–966.
15. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological stability of solid-liquid interface during melt crystallization of solid solutions $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 13, pp. 1434–1458. doi: 10.1134/S0020168508130037
16. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V. $SrF_2:Nd^{3+}$ laser fluoride ceramics. *Optics Letters*, 2010, vol. 35, no. 23, pp. 4009–4011. doi: 10.1364/OL.35.004009
17. Fedorov P.P. Fluoride laser ceramics. In: *Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications*. Eds. B. Denker, E. Shklovsky. Woodhead Publ., 2013, pp. 82–109.
18. Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Dukel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N. Opticheskaya ftoridnaya nanokeramika [Optical fluoride nanoceramics]. *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2007, vol. 2, no. 5–6, pp. 95–105.
19. Luginina A.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N., Osiko V.V., Ivanov V.K., Baranchikov A.E. Synthesis of ultrafine fluorite $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ powders. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 531–538. doi: 10.1134/S002016851205010X
20. Rakov E.G., Teslenko V.V. *Pirogidroliz Neorganicheskikh Ftoridov* [Pyrohydrolysis of Inorganic Fluorides]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987, 152 p.
21. Mikhailov M.A., Ozhigov E.P. Razlozhenie ftoridov metallov II-oi gruppy peregretym parom [Expansion of metal fluorides of Group II-with superheated steam]. *Soobshchenie Dal'nevostochnogo Filiala im. B.L. Komarova AN SSSR*, 1958, no. 9, pp. 13–28.
22. Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. *Analytical Chemistry*, 1954, vol. 26, no. 2, pp. 342–346.
23. Banks C.V., Burke K.E., O'Laughlin J.W. The determination of fluorine in rare-earth fluorides by high temperature hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 1958, vol. 19, pp. 239–243.
24. Skoog D.A., West D.M. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. NY, Chicago, Holt Publ., 1976.
25. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. Phase diagrams of the SrF_2 (Y, Ln) F_3 systems. Part I. X-ray characteristics of phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, vol. 28, no. 1, pp. 51–58. doi: 10.1016/0022-4596(79)90057-4
26. Rozhnova Y.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. White light luminophores based on $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$ - coactivated strontium fluoride powders. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, vol. 148, no. 1–2, pp. 201–207. doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.032

Рожнова Юлия Александровна	– инженер, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация; инженер, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, julia.r89@mail.ru
Кузнецов Сергей Викторович	– кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, kouznetzovsv@gmail.com
Федоров Павел Павлович	– доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, ppfedorov@yandex.ru
Воронов Валерий Вениаминович	– доктор физико-математических наук, заведующий сектором, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, voronov@lst.gpi.ru
Усачев Вадим Александрович	– кандидат технических наук, заместитель директора, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, Usachev_va@mail.ru
Конonenko Нина Эдуардовна	– кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, Nina495@mail.ru
Хегай Дмитрий Климович	– кандидат технических наук, директор департамента, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, hdk_2004@mail.ru

- Дукельский Константин Владимирович* – кандидат технических наук, доцент, директор НИИ ТС, Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация, kdukel@mail.ru
- Julia A. Rozhnova* – Engineer, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation; engineer, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, julia.r89@mail.ru
- Sergey V. Kuznetsov* – PhD, senior scientific researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, kouznetzovsv@gmail.com
- Pavel P. Fedorov* – D.Sc., Professor, Laboratory head, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, ppfedorov@yandex.ru
- Valery V. Voronov* – D.Sc., Sector head, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, voronov@lst.gpi.ru
- Vadim A. Usachyov* – PhD, Deputy Director, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, Usachev_va@mail.ru
- Nina E. Kononenko* – PhD, senior scientific researcher, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, Nina495@mail.ru
- Dmitry K. Khegai* – PhD, Department director, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, hdk_2004@mail.ru
- Konstantin V. Dukelskiy* – PhD, Associate professor, S&R Institute Director, Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications (SUT), Saint Petersburg, 193232, Russian Federation, kdukel@mail.ru