Національна академія наук України

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ІВАНЕНКО ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

УДК: 546.161:546.65 + (54.04 + 54.057 + 544.1)

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ

02.00.01 – Неорганічна хімія Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело Шили Іваненко О.П.

Науковий керівник: Омельчук Анатолій Опанасович, член-кор. НАН України, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

АНОТАЦІЯ

Іваненко О.П. Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2017.

В дисертаційній роботі приведено результати досліджень процесів, які відбуваються при синтезі фторидів та фторцирконатів РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) нижчих ступенів окиснення шляхом відновлення відповідних трифторидів одноіменними лантаноїдами. Приведено особливості будови сполук, які при цьому утворюються, їх властивості, послідовність фазових перетворень, а також результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах типу ZNBL за їх участю. Фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення привабливі для створення нових оптичних матеріалів, твердотільних хімічних джерел струму. Інформація про взаємодію фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію та цирконієм необхідна для оптимізації умов утилізації відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією.

Встановлено, що взаємодія між вихідними компонентами у вакуумі $(1,33\cdot10^{-1} \div 1,33 \Pi a)$ розпочинається в температурному інтервалі (650÷700) °С, при цьому практично у всіх випадках, за винятком відновлення YbF₃, при стехіометричному співвідношенні окисника та відновника (LnF₃:Ln = 2) на першому етапі синтезу формуються однофазні нестехіометричні сполуки кластерної будови Ln_mF_{2m+5}, де m=15, 14, (14+13)/2 та 13, які при тривалому термоциклюванні від кімнатної температури до 700÷900 °С утворюють сполуки менш складної будови. Їх можна представити формулою LnF_{2+x}, де *x* набуває значень: від 0,01 до 0,42, що зростають зі збільшенням співвідношення LnF₃:Ln. При 0,00≤*x*<0,20 всі синтезовані фториди утворюють кристалічну гратку кубічної (с α) сингонії. При більшому вмісті

фтору кристалічна гратка синтезованих фторидів відповідає тетрагональній або тригональній сингонії. Вміст фтору (x) у синтезованих сполуках залежить від умов синтезу, зростає при збільшенні співвідношення LnF₃:Ln > 2,0 і у фторидах некластерної будови набуває значень 0,01÷0,35 (SmF_{2+x}); 0,01 ÷ 0,37 (EuF_{2+x}); 0,38 ÷ 0,42 (TmF_{2+x}) та 0,01 ÷ 0,37 (YbF_{2+x}). Відновленню трифторидів РЗЕ у твердій фазі в зазначеному інтервалі температур сприяють відносно невисокі (170-240 кДж/моль) енергії атомізації та сублімації відповідних лантаноїдів. Продуктом відновлення трифториду ітербію в даних умовах, на відміну від інших трифторидів, є лише YbF_{2+r} (x < 0.07) некластерної будови. Кластерна структура Yb₂₇F₆₄ (бежевий колір) утворюється сумісно з некластерною YbF_{2+x} (0,01 $\leq x \leq 0,37$) (зелений колір) лише при співвідношенні YbF₃:Yb > 2,0. Кристалічна гратка синтезованих фторидів ітербію як кластерної, так і некластерної будови відповідає кубічній сингонії са при $(0.00 \le x < 0.20)$ чи с β при (x = 0.37). Така відміна у поведінці РЗЕ може бути обумовлена тим, що ітербій має найменшу енергію атомізації (155 кДж/моль) та температуру плавлення (824 °C) і при співвідношенні YbF₃:Yb = 2,0 повністю відновлює трифторид ітербію, при цьому не встигає сформуватись кластерна структура.

Отримані фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення використовували для синтезу відповідних фторцирконатів за наступними взаємодіями: LnF_{2+x} – ZrF₄ або LnF_3 – ZrF₄ – Zr. Встановлено, що і в першому і у другому випадках утворюються однофазні сполуки, що відповідають складу $LnZrF_{6+x}$. Взаємодія між компонентами у другому випадку починається при вищих температурах (360÷420 °C), ніж у першому (340÷380 °C), причому в більшій мірі це характерно для елементів ітрієвої групи. Аналогічно й при більш високих температурах (740-830 °C), ніж у першому (640-740 °C) випадку закінчується формування фторцирконатів РЗЕ(II). Синтез фторцирконатів РЗЕ(II) з використанням взаємодії в системі LnF_3 – ZrF₄ – Zr протікає в декілька стадій. На першій з них (440÷570 °C) цирконій відновлює тетрафторид цирконію до дифториду, який в свою чергу в температурному інтервалі (630÷670 °C) починає відновлювати трифториди РЗЕ. Приблизно в цьому ж інтервалі (420-520 °C) цирконій відновлює й трифторид ітербію. Відновлення трифторидів самарію та європію починається при температурах вищих за 655 °C. Фторцирконати LnZrF_{6+x}, що утворюються при взаємодії LnF_{2+x} + ZrF₄, де Ln = Sm, Eu, Tm, мають кристалічну гратку кубічної сингонії ізотипну Yb₂₇F₆₄. Фторцирконат ітербію в залежності від температурних умов синтезу має різну кристалічну будову. При температурах синтезу, нижчих за 730 °C його кристалічна гратка відповідає ромбічній сингонії, а при вищих за 800 °C – тетрагональній. При відновленні трифторидів лантаноїдів цирконієм в присутності тетрафториду цирконію утворюються фторцирконати самарію та ітербію кубічної, а європію та тулію – ромбічної сингонії, ізоструктурні Na₇Zr₆F₃₁.

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопії показав, що відміни в симетрії молекул та кристалів, які утворюють фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення, обумовлюють різний характер коливань, що реалізуються в даних сполуках. На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів валентні асиметричні (v_{as}) та симетричні (v_s) коливання зв'язку Ln–F реєструються в області 450-470 (490 у випадку TmF_{2,38}) та 400-405 см⁻¹ відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області 265-420 см⁻¹. У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно для синтезованих зразків кластерної будови. ІЧ-спектр YbF_{2,07} подібний до ІЧ-спектру фториду барію. ІЧ-спектри решти синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення дещо відрізняються від них, що може бути обумовлено відмінами їх кристалічної структури. На користь цього свідчать також ІЧ-спектри фторидів РЗЕ кластерної будови.

На ІЧ-спектрах фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення смуги поглинання реєструються в наступних частотних діапазонах: 240÷290 см⁻¹, 300÷380 см⁻¹, 380÷450 см⁻¹, 450÷620 см⁻¹. Смуги поглинання в діапазоні 240÷290 см⁻¹ характеризують деформаційні коливання фторцирконатних

угрупувань. В області 240÷380 та 380÷450 см⁻¹ реєструються відповідно деформаційні та валентні коливання зв'язку Ln–F. Смуги поглинання в інтервалі 450÷620 см⁻¹ характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr–F, що свідчить про наявність в структурі синтезованих сполук фторцирконатних поліедрів ZrF_n (n = 6-8).

Результати електронної спектроскопії дифузного відбиття свідчать про наявність у складі синтезованих фторидів та фторцирконатів РЗЕ іонів зі ступенем окиснення 2+. На електронних спектрах всіх синтезованих зразків реєструються інтенсивні смуги в області 200÷400 нм, що характеризують 4f– 5d-електронні переходи в іонах Ln^{2+} , та малоінтенсивні смуги в області 800÷2200 нм, пов'язані з 4f–4f-електронними переходами, характерними для іонів Ln^{3+} .

Результати високотемпературної ЯМР спектроскопії на ядрах ¹⁹F показали, що аніони фтору у синтезованих фторидах займають три структурно нееквівалентні позиції, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку з катіонами РЗЕ. Це повинно сприяти їх високій рухливості. Виявлено, що найбільш високу аніонну провідність із низки синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення мають сполуки кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній гратці. Їх можна представити загальною формулою LnF_{2+x}, де 0,00≤x≤0,20. Провідності всіх досліджених зразків нестехіометричних фторидів LnF_{2+x} з високим вмістом фтору (*x*≥0.23) наближається до провідності відповідних трифторидів. Однаковий характер залежностей провідності від температури, практично один і той же порядок величин енергій активації (0,1–0,3 eB в температурному інтервалі 300÷500 К та 0,6-0,8 еВ в інтервалі 500÷700 К) як структур кластерного, так і некластерного типу дає підстави вважати, що перенос заряду в них реалізується іонами одного і того ж сорту фторидними іонами. На користь цього свідчать також значення чисел переносу, отримані методом Хебба-Вагнера, що не менші за 0,97.

Встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів

окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію. Фторид лантану може бути повністю (6,5 мол.%) заміщений фторидами самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення. Фторид барію може бути лише частково заміщений фторидами P3E нижчих ступенів окиснення. Ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера P3E. Якщо фторидом самарію(II) можна замістити лише 5,0, то фторидом європію (II) – 7,0, а фторидом ітербію (II) 10,0 мол.% BaF₂. При більш високому вмісті фторидів P3E нижчих ступенів окиснення утворюються склокристалічні фази. Зразки фторцирконатного скла ZBNL отримані при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення безбарвні та прозорі. Скло ZBNL, що містять YbF_{2,07} прозоре, зеленого кольору, інтенсивність якого зростає при збільшенні концентрації фториду P3E. Згідно критерію Грубі найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.% LaF₃ заміщено EuF_{2,11} та 5,0 мол.%

Результати ІЧ-спектроскопії дають підстави вважати, що синтезовані зразки скла побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n, з'єднаних між собою містковими зв'язками. Відсутність смуг поглинання, характерних для зв'язків Ва–F, свідчить про те, що катіони барію розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу. Електронні спектри дифузного відбиття підтверджують наявність в синтезованих зразках скла ZBNL катіонів P3E зі ступенем окиснення 2+. ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містить фториди P3E нижчих ступенів окиснення, не менший за 8-9 мкм. На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400-580 нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах P3E із ступенем окиснення 2+ {(400-500) для іонів Sm²⁺ (⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀); (420-490) для Eu²⁺ (⁴F_{3/2} \rightarrow ⁴I_{J/2}, та (400-580) нм для іонів Yb²⁺ (²F_{7/2} \rightarrow ¹S₀).

Ключові слова: фториди, фторцирконати, РЗЕ, нижчі ступені

окиснення, фторцирконатне скло, спектральні характеристики, електропровідність.

SUMMARY

Ivanenko O.P. Synthesis, structure and properties of fluorides of rare-earth elements of lower oxidation numbers. – Manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.01 - inorganic chemistry. – Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2017.

In the dissertation work the results of researches of processes which occur during synthesis of fluorides and fluorozirconates of condensate REE (Sm, Eu, Tm, Yb) of lower oxidation numbers by reduction of corresponding trifluorides with the same name lanthanides are described. The structure peculiarities of the compounds that are being formed, their properties, the sequence of phase transformations, as well as the results of glass-forming studies in the fluorozirconate systems of the ZNBL type, with their participation, are given. Reduced fluorides of REE of lower oxidation numbers are attractive for the creation of new optical materials, solid-state chemical current sources. Information on the interaction of fluorides of rare-earth metals with different oxidation numbers with zirconium tetrafluoride and zirconium is needed to optimize the conditions for the disposal of spent nuclear fuel by fluoride technology.

It has been found that the interaction between the initial components in a vacuum $(1,33\cdot10^{-1} \div 1,33 \text{ Pa})$ begins in the temperature range $(650\div700)$ °C, and practically in all cases, except for the recovery of YbF₃, at a stoichiometric ratio of oxidizing and reducing agent (LnF₃:Ln = 2), in the first stage of synthesis, single-phase non-stoichiometric compounds of the cluster structure Ln_mF_{2m+5} are formed, where m = 15, 14, (14 + 13)/2, and 13, which, with prolonged thermocycling from room temperature to 700÷900 °C form compounds of less complex structure. They can be represented by the formula LnF_{2+x}, where x acquires the values: from 0.01 to 0.42, which increases with the increase of the ratio LnF₃:Ln. At 0,00≤x<0,20, all

synthesized fluorides form a crystal lattice of cubic (ca) syngony. With higher fluorine content, the crystalline lattice of synthesized fluorides corresponds to a tetragonal or trigonal syngony. The content of fluorine (x) in the synthesized compounds depends on the synthesis conditions, increases with an increase in the ratio of $LnF_3:Ln > 2.0$, and in the fluorides of the noncluster structure it acquires values of $0.01 \div 0.35$ (SmF_{2+x}); $0.01 \div 0.37$ (EuF_{2+x}); $0.38 \div 0.42$ (TmF_{2+x}) and 0.01 \div 0.37 (YbF_{2+x}). The reduction of trifluorides in the solid phase in the specified temperature range is facilitated by relatively low (170-240 kJ/mol) energy of atomization and sublimation of the corresponding lanthanides. In contrast to other trifluorides, the product of the recovery of ytterbium trifluoride is only the noncluster structure of YbF_{2+x} (x<0.07). The cluster structure Yb₂₇F₆₄ (beige color) is formed in conjunction with the non-cluster YbF_{2+x} (0.01 $\leq x \leq$ 0.37) (green color) only at a ratio of YbF_3 : Yb > 2.0. The crystalline lattice of synthesized ytterbium fluorides, both of cluster and noncluster structure, corresponds to a cubic syngony of $c\alpha$ for $(0.00 \le x < 0.20)$ or $c\beta$ for (x = 0.37). Such a cancellation in the behavior of REE may appear due to the fact that the ytterbium has the lowest atomization energy (155 kJ/mol) and the melting point (824 °C), so at the ratio of YbF₃:Yb = 2.0 completely reduces the vtterbium trifluoride, without time to form cluster structure.

The obtained fluorides of REE of lower oxidation numbers were used to synthesize the corresponding fluorozirconates from the following interactions: $LnF_{2+x} - ZrF_4$ or $LnF_3 - ZrF_4 - Zr$. It is found that in the first and second cases monophase compounds corresponding to the composition of $LnZrF_{6+x}$ are formed. Interaction between the components in the second case begins at higher ratures (360÷420 °C) than in the first (340÷380 °C), and to a greater extent this is characteristic of elements of the yttrium group. Similarly, at higher temperatures (740÷830 °C) than in the first (640÷740 °C) case, the formation of fluorozirconates of the REE (II) ends. Synthesis of fluorozirconates of the REE (II) with the use of interaction in the system $LnF_3 - ZrF_4 - Zr$ proceeds in several stages. At the first of those (440÷570 °C), zirconium reduces zirconium tetrafluoride to difluoride,

which in turn, in the temperature range (630÷670 °C), begins to recover the trifluorides of REE. Approximately in the same range (420÷520 °C) zirconium also reduces ytterbium trifluoride. The reduction of the triflorides of samarium and europium begins at temperatures above 655 °C. Fluorozirconates $LnZrF_{6+x}$ that are formed by the interaction of $LnF_{2+x} + ZrF_4$, where Ln = Sm, Eu, Tm, have a crystalline lattice of cubic syngony isotype to $Yb_{27}F_{64}$. The ytterbium fluorozirconate, depending on the temperature conditions of the synthesis, has different crystalline structure. At temperatures below 730 °C its crystalline lattice corresponds to a rhombic syngony, and at a temperature above 800 °C – to tetragonal. During the reduction of trifluorides of lanthanides by zirconium in the presence of zirconium tetrafluoride, fluorozirconates of samarium and ytterbium of cubic syngony, and europium and thulium – of rhomboid syngony, isostructural to Na₇Zr₆F₃₁, are formed.

An analysis of the results of IR spectroscopy showed that the differences in the symmetry of molecules and crystals that are formed by the fluorides of rare earths elements of lower oxidation numbers, determine the different nature of the oscillations realized in these compounds. Valid asymmetric (v_{as}) and symmetric (v_s) oscillations of the Ln–F bond on the IR spectra of synthesized fluorides are recorded in the range 450÷470 (490 in the case of TmF_{2.38}) and 400÷405 cm⁻¹, respectively. Deformation oscillations are recorded in the region of 265÷420 cm⁻¹. In comparison with the IR spectra of trifluorides of REE, the bands characterizing the indicated oscillations are shifted to the long-wave region, and to a greater extent this is characteristic of the synthesized samples of the cluster structure. IR spectrum of YbF_{2.07} is similar to the IR spectrum of barium fluoride. Infrared spectra of the remaining synthesized fluorides of rare-earth metals of lower oxidation numbers are somewhat different from them, which may be explained by the differences of their crystalline structure. In support of this, there also data from the IR spectra of fluorides of REE of the cluster structure.

On IR spectra of fluorozirconates of REE of lower oxidation numbers absorption bands are recorded in the following frequency ranges: $240 \div 290 \text{ cm}^{-1}$,

 $300\div380 \text{ cm}^{-1}$, $380\div450 \text{ cm}^{-1}$, $450\div620 \text{ cm}^{-1}$. Absorption bands in the range $240\div290 \text{ cm}^{-1}$ characterize deformation oscillations of fluorozirconate groups. In the region $240\div380$ and $380\div450 \text{ cm}^{-1}$, respectively, the deformation and valence oscillations of the Ln-F bond are recorded. The absorption bands in the range $450\div620 \text{ cm}^{-1}$ characterize the valence fluctuations of the bridge and non-bridge bonds Zr-F, indicating the presence of ZrF_n (n = 6-8) fluorozirconate polihedrons in the structure of the synthesized compounds.

The results of diffuse reflection electron spectroscopy testify to the presence of REE ions with an oxidation number 2^+ in the composition of synthesized fluorides and fluorozirconates. On electronic spectra of all synthesized samples, intensive bands in the region 200÷400 nm characterizing 4f-5d electron transitions in Ln²⁺ ions are recorded, and low intensity bands in the region of 800÷2200 nm associated with 4f-4f electron transitions characteristic for Ln³⁺ ions.

The results of high-temperature NMR spectroscopy on nuclei ¹⁹F showed fluoride anions in synthesized fluorides occupy three structurally that nonequivalent positions that differ in local environments and in the nature of the bond with cations of REE. This should contribute to their high mobility. It was found that the highest anionic conductivity from a number of synthesized fluorides of rare-earth metals of lower oxidation states has compounds of cubic syngony with a low packing density of ions in a crystalline lattice. They can be represented by the general formula LnF_{2+x} , where $0.00 \le x \le 0.20$. The conductivities of all investigated samples of nonstoichiometric fluorides LnF_{2+x} with high fluoride content ($x \ge 0.23$) are close to the conductivities of the corresponding trifluorides. The same nature of the dependence of conductivity on temperature, practically the same order of magnitude of activation energies (0.1-0.3 eV in the temperature interval of 300÷500 K and 0.6-0.8 eV in the range of 500÷700 K) both for structures of cluster and non-cluster types gives reason to believe that the transfer of charge in them is realized by ions of the same grade – fluoride ions. This is also evidenced by the values of the transfer numbers obtained by the Hebb-Wagner method, which are not less than 0.97.

The boundary content of fluorides of rare-earth metals of lower oxidation numbers in the fluorozirconate glass ZBNL has been established by replacing them with lanthanum and barium fluorides. The lanthanum fluoride can be completely (6.5 mol.%) replaced by the fluorides of samarium, europium, and ytterbium of lower oxidation numbers. Barium fluoride may only be partially replaced by fluorides of REE of low-oxidation numbers. The degree of substitution of barium fluoride increases with increasing the atomic number of REE. While only 5,0 can be substituted by samarium (II) fluoride, by europium (II) fluoride -7.0, and vtterbium (II) fluoride -10.0 mol.% of BaF₂. At a higher content of fluorides of rare earths elements of lower oxidation numbers glass crystal phases are formed. Samples of fluorozirconate glass ZBNL that were obtained by substituting with the fluorides of samarium and europium of lower oxidation states are colorless and transparent. ZBNL glasses containing $YbF_{2.07}$ is transparent, green, color intensity increases with increasing concentration of fluoride of REE. According to the Hruby criterion, the most resistant to crystallization is glass in which 2.0 mol.% LaF₃ is replaced by $EuF_{2,11}$ and 5.0 mol% BaF₂ is replaced by SmF_{2.07}.

The results of the IR spectroscopy give reason to believe that the synthesized glass samples are constructed of fluorozirconate frames that consist of polyhedrons ZrFn interconnected by bridge bonds. The absence of absorption bands characteristic to the Ba–F bonds indicates that barium cations are located in the cavities of the fluorozirconate frame. Electronic spectra of diffuse reflection confirm the presence of REE cations with oxidation number 2+ in the synthesized samples of ZBNL glass. The IR edge of the transmission of synthesized glass samples containing fluorides of rare-earth metals of lower oxidation numbers is not less than 8-9 microns. Unlike the original glass samples, the synthesized samples exhibit the ability to photoluminescence. On the spectra of luminescence in the region 400-580 nm, the bands characteristic of electronic transitions in ions of REE with a degree of oxidation 2+ {(400-500) for Sm²⁺ ions (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$) are registered; (420-490) for Eu²⁺ (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{J/2}$) and (400-580) nm for Yb²⁺ (${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{1}S_{0}$)} ions.

Key words: fluorides, fluorozirconates, REE, lower oxidation numbers, fluorozirconate glass, spectral characteristics, electrical conductivity.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- Іваненко О.П. Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 7-8. – С. 83-88. (Особистий внесок здобувача: синтез та дослідження зразків фторидів та фторцирконатів РЗЕ, інтерпретація результатів рентгенофазового, хімічного та спектрального аналізів, узагальнення отриманих результатів та підготовка рукопису статті).
- Иваненко А.П. Синтез нестехиометрических фторидов лантаноидов (Sm, Eu, Tm, Yb) и их оптические свойства / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 902-908. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, дослідження оптичних характеристик, узагальнення отриманних результатів, підготовка рукопису статті).
- Kompanichenko N.M. Phase transformations in LnF₃-(Ln, Zr)-ZrF₄ systems, where Ln = Sm, Eu, Tm, Yb / N.M. Kompanichenko, A.O. Omelchuk, O.P. Ivanenko, V.F. Zinchenko // Journal of Fluorine Chemistry. 2010. V. 131, № 2. Р. 282-287. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків для досліджень, РФА та ДТА фазових рівноваг, ідентифікація продуктів взаємодії, підготовка матеріалів до публікації).
- Иваненко А.П. Синтез стекол системы ZrF₄-NaF-BaF₂-LaF₃-YbF₂ с замещением BaF₂ (LaF₃) на YbF₂ / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Р.Н. Савчук, В.Ф. Зинченко // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, №9. С. 1016-1022. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторцирконатного скла та фторидів РЗЕ нижчих ступенів

окиснення, РФА та ДТА зразків, оцінка термічної стійкості оптичних матеріалів, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).

- 5. Іваненко О.П. Склоутворення в системі ZBNL при повному або частковому заміщенні фториду барію (лантану) дифторидом ітербію / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 4. – С. 86-91. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків для досліджень, вивчення процесів скло утворення методами РФА та ДТА, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).
- Компаниченко Н.М. Проводимость нестехиометрических фторидов LnF_{2+x} (Ln – Sm, Eu, Yb) / Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, А.П. Иваненко, Р.Н. Пшеничный, Е.В. Тимухин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 12. – С. 1887-1893. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків фторидів РЗЕ для досліджень, вимірювання електропровідності методом імпедансної спектроскопії, дослідження впливу складу та температури методом, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті).
- 7. Іваненко О.П. Іонна провідність нестехіометричних фторидів самарію / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. 2013. Т. 79, № 5. С. 9-12. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків SmF_{2+x} для досліджень, вимірювання електропровідності, аналіз впливу температури та будови синтезованих зразків, узагальнення результатів, підготовка рукопису до публікації).
- Компаніченко Н.М. Іонна провідність нестехіометричних фторидів ітербію / Н.М. Компаніченко, О.П. Іваненко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2014. – Т. 80, №1. – С. 3-6. (Особистий внесок здобувача: синтез YbF_{2+x} та вимірювання електропровідності, порівняльний аналіз провідності різних фторидів

РЗЕ, аналіз рентгенографічних та спектральних даних, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті).

- 9. Иваненко А.П. Синтез фтороцирконатных ZBNL стекол с частичным или полным замещением фторидов бария (лантана) дифторидом европия / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Е.В. Тимухин // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 798-804. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторцирконатного скла, РФА, ДТА процесів взаємодії, дослідження оптичних властивостей, підготовка рукопису статті до публікації).
- 10. Іваненко О.П. Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію (лантану) фторидом самарію (II) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. 2015. Т. 81, № 3. С. 16-19. (Особистий внесок здобувача: : синтез зразків фторцирконатного скла, визначення граничних концентрацій SmF_{2+x} у склоутворюючих композиціях, послідовності фазових перетворень, підготовка рукопису статті до публікації брав участь у проведенні експериментальних досліджень, інтерпретація рентгенографічних та спектральних даних, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті).
- 11.Патент України на корисну модель 883733 Україна, МПК С01F 17/00. Спосіб синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення / Компаніченко Н.М., Омельчук А.О., Іваненко О.П.; власник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.– № и 201312577; подано 28.10.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. №5. (Особистий внесок здобувача: визначив оптимальні умови відновлення трифторидів РЗЕ одноіменними РЗЕ, встановив склад та будову синтезованих сполук).
- 12. Іваненко О.П. Синтез нестехіометрічних фторидів лантаноїдів (Sm, Tm, Yb) та їх оптичні властивості / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // Третя всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і

молодих вчених "Хімічні проблеми сьогодення". – 17-19 березня 2009. – Донецьк, Україна. – С. 9. (Стендова доповідь).

- 13. Іваненко О.П. Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська // Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2009". – 21-22 квітня 2009. – Харків, Україна. – С. 27. (Стендова доповідь).
- 14. Ivanenko O.P. Interaction of tetrafluorid zirconium with nonstoichiometric fluorides of rare-earth elements (samarium, europium, thulium and ytterbium) / O.P. Ivanenko, N.M. Kompanichenko, A.O. Omelchuk, R.N. Savchuk // Conference on Molten Salt and Ionic Liquids. 14-19 March 2010. Bamberg, Germany. P. 99. (Стендова доповідь).
- 15. Іваненко О.П. Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // Одинадцята всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – 19-21 травня 2010. – Київ, Україна. – С. 13. (Усна доповідь).
- 16. Іваненко О.П. Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію та лантану на дифторид ітербію / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко // І Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2010 "Хімія і хімічні технології". – 25-27 листопада 2010. – Львів, Україна. – С. 170-171. (Стендова доповідь).
- 17.Іваненко О.П. Фазові перетворення в системах: LnF₂-ZrF₄ і LnF₃-ZrF₄-Zr (Ln Sm, Eu, Tm, Yb) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Р.М. Савчук // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. 27 червня 1 липня 2011. Харків, Україна. С. 171. (Стендова доповідь).
- 18. Іваненко О.П. Синтез фторцирконатного скла NZBL з частковим або повним заміщенням фториду лантану на дифторид європію / О.П.

Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Є.В. Тімухін // Міжнародна конференція. Прикладна фізико-неорганічна хімія. – 2-7 жовтня 2011. – Севастополь, Україна. – С. 140. (Стендова доповідь).

- 19. Иваненко А.П. Синтез и свойства фторидов РЗЭ низших степеней окисления и фторцирконатных систем на их основе / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». 16-20 сентября 2013. Екатеринбург, Россия. Т. 2, С. 95-97. (Стендова доповідь).
- 20. Ivanenko O.P. Glass Formation with Partial or Complete Substitution of Samarium (II) Fluoride for Barium (Lanthanum) Fluorides in ZBNL Glass Samples / O.P. Ivanenko, N.M. Kompanichenko and A.A. Omel'chuk // 7th International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems. – 27-30 May 2016. – Kyiv, Ukraine. – P. 220. (Стендова доповідь).
- 21. Ivanenko A. Synthesis of fluozirconate glass ZBNL with partial or complete substitution of samarium, europium and ytterbium difluorides for barium (lanthanum) fluorides / A. Ivanenko, V. Lutsyk, N. Kompanichenko, A. Omelchuk // 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes. 3-7 October 2016. Miskolc-Lillafüred, Hungary. P. 225. (Стендова доповідь)

3MICT

стор.

АНОТАЦІЯ		2
ВСТУП		20
РОЗДІЛ 1	АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ З ХІМІЇ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ	27
1.1.	Синтез фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення	
1.2.	Особливості будови фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення	38
1.2.1.	Будова дифторидів РЗЕ	38
1.2.2.	Будова нестехіометричних фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення	41
1.3.	Властивості фторидів рідкоземельних елементів нижчих ступенів окиснення	53
1.4.	Висновки до розділу 1. Обгрунтування мети та завдань дослідження	56
РОЗДІЛ 2	РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	58
2.1.	Використані реактиви	58
2.2.	Синтез вихідних сполук	59
2.3.	Методи досліджень	61
2.3.1.	Рентгенофазовий аналіз	61
2.3.2.	Спектральні методи аналізу	62

		18
2.3.3.	Диференціально-термічний аналіз	63
2.3.4.	Визначення провідності фторидних сполук лантаноїдів	
	мостовим методом на змінному струмі	63
2.3.5.	Вимірювання електронної складової провідності та	
	чисел переносу	64
2.3.6.	Метод імпедансної спектрометрії	
2.3.7.	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу	
2.3.8.	Елементний аналіз	
РОЗДІЛ З.	СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФТОРИДІВ ТА	
	ФТОРЦИРКОНАТІВ РЗЕ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ	
	ОКИСНЕННЯ	71
	Синтез фторидів лантаноїдів нижчих ступенів	
3.1.	окиснення	71
3.2	Синтез фторцирконатів рідкісноземельних елементів	
	нижчих ступенів окиснення та їх кристалічна будова	90
3.3.	Фазові перетворення при синтезі фторцирконатів	
	рідкісноземельних елементів нижчих ступенів	
	окиснення	103
	Висновки до розділу 3	114
РОЗДІЛ 4	ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДІВ САМАРІЮ, ЕВРОПІЮ,	
	ТУЛІЮ, ІТЕРБІЮ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ	
	ОКИСНЕННЯ ТА ФТОРЦИРКОНАТІВ НА ЇХНІЙ	
	OCHOBI	116

4.1	Оптичні властивості фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення1	
4.2	Провідність нестехіометричних фторидів LnF_{2+x} (Ln = Sm. Eu. Yb)	
	,,,	122
	Висновки до розділу 4	132
РОЗДІЛ 5	СКЛОУТВОРЮЮЧІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ЦИРКОНІЮ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	134
5.1	Синтез та властивості фторцирконатного скла ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом ітербію нижчих ступенів окиснення	137
5.2	Склоутворення в системі ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом європію нижчих ступенів окиснення.	145
5.3.	Синтез та властивості фторцирконатного скла ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом самарію нижчих ступенів	
	окиснення	152
	Висновки до розділу 5	162
ВИСНОВКИ		164
Список викор	ристаної літератури	168
Додатки		

19

ВСТУП

Актуальність теми. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям фториди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) нижчих ступенів окиснення та складні сполуки на їх основі мають перспективу широкого практичного використання в різних галузях сучасної науки та техніки. Вони добре зарекомендували себе як легуючі добавки при виготовленні оптичних матеріалів, фторцирконатного скла, сенсорів, світловодів, зокрема, концентраторів сонячної енергії, люмінофорів, матеріалів запам'ятовуючих низькотемпературних волоконних лазерів та пристроїв, лазерів. ШО працюють в імпульсному та неперервному режимах. Переваги зазначеним сполукам, у порівнянні з іншими, забезпечують: прозорість в широкому спектральному діапазоні (від 0,2 до 6 мкм), висока механічна стійкість та стійкість до вологи. Уніполярна фторидна провідність складних фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення відкриває привабливі перспективи для створення електродних та електролітних матеріалів, твердотільних хімічних джерел струму, сенсорів, йон-селективних електродів. Інформація про фазові рівноваги в багатокомпонентних розплавлених фторидних сумішах на основі тетрафториду цирконію, що містять фториди РЗЕ різних ступенів окислення (2+, 3+), вкрай необхідна для керування нейтронно-енергетичним балансом атомних реакторів нового покоління, що використовують як носій ядерного палива розплавлені композиції металів з невеликим перетином захвату нейтронів, зокрема на основі тетрафториду цирконію.

Незважаючи на значні виконані станом на сьогоднішній день дослідження по синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та вивченню їх властивостей, областей застосування, малоенергоємні та низьковитратні методи їх синтезу у кількостях, придатних для широкого використання, практично не розроблені. Не в повній мірі досліджені властивості таких сполук, зокрема, спектральні характеристики, електропровідність, склоутворююча здатність. Обмежена інформація щодо склоутворення у фторцирконатних системах, які містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення, та їх властивості.

З огляду на зростаючий інтерес до фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення та перспективу практичного використання, розробка методів синтезу зазначених сполук, дослідження властивостей та прогноз використання є актуальною не лише прикладною, але й науковою задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: "Електрохімічні та хімічні синтези нанорозмірних матеріалів на основі елементів ІІІ та IV груп" (№ державної реєстрації 0107U008496, 2007-2009 pp.); "Хімія фторидних паливних композицій та теплоносіїв альтернативної ядерної енергетики" (№ держреєстрації 0112U004048, 2012-2013 рр.) та "Використання вітчизняної цирконієвої сировини для розробки наукових основ синтезу функціональних матеріалів", № держреєстрації 0113U001891, 2013-2015 рр).

Мета та задачі дослідження. Розробити новий метод синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, дослідити їх будову та властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

 розробити новий метод синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення;

- синтезувати фториди та фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення;

- встановити склад та будову синтезованих сполук;

- визначити спектральні характеристики синтезованих фторидів;

- дослідити електропровідність синтезованих фторидів РЗЕ;

- визначити області склоутворення у фторцирконатному склі типу ZBNL (ZrF₄, BaF₂, NaF, LaF₃) при частковому або повному заміщенні фторидів барію(лантану) фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення;

- оцінити стійкість синтезованого скла.

Об'єкт дослідження: фториди та фторцирконати РЗЕ [Sm(II), Eu(II), Tm(II), Yb(II)] нижчих ступенів окислення.

Предмет дослідження: фторцирконатів фторидів синтез та рідкісноземельних елементів ступенів окиснення, будова, нижчих спектральні електропровідні властивості, склоутворення та y фторцирконатних системах.

Методи дослідження. Диференціально-термічний аналіз (дослідження фазових перетворень при синтезі фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, склоутворення у фторцирконатних композиціях); елементний аналіз (визначення кількісного складу синтезованих сполук та зразків фторцирконатного скла); рентгенофазовий аналіз (встановлення параметрів кристалічної гратки та фазового складу синтезованих зразків, контроль склоутворення в досліджуваних зразках); імпедансна спектрометрія та двозондове зміннострумове мостове вимірювання електропровідності (дослідження електропровідності синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення), метод Хебба-Вагнера (визначення чисел іонного високотемпературна ЯМР ¹⁹F спектроскопія (дослідження переносу); рухливості аніонів при різних температурах); інфрачервона, люмінесцентна та електронна спектроскопія дифузного відбиття (дослідження особливостей будови ступеню окиснення синтезованих зразків та сполук та фторцирконатного скла).

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті виконання даної роботи вперше одержано наступні результати:

– встановлено, що РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) відновлюють трифториди одноіменних елементів у вакуумі в температурному інтервалі 650÷900 °C, причому на першому етапі відновлення при стехіометричному співвідношенні компонентів (LnF₃:Ln = 2,0) спочатку утворюються, як правило, нестехіометричні фази кластерної будови Ln_mF_{2m+5}, де m=15, 14, (14+13)/2 та 13, які при термоциклюванні від кімнатної температури до

700÷900 °С руйнуються, утворюючи фториди некластерного типу LnF_{2+x}, де *x* набуває значень: від 0,01 до 0,42. Трифторид ітербію за цих же умов утворює фази лише некластерної будови YbF_{2+x} (0<*x*<0,07) зеленого кольору. Кластерна структура Yb₂₇F₆₄ (бежевий колір) утворюється сумісно з некластерною YbF_{2+x} (0,01 $\leq x \leq 0,37$) (зелений колір) лише при YbF₃:Yb > 2,0;

виявлено, що всі синтезовані фториди LnF_{2+x} при 0,00≤x<0,20 мають кристалічну гратку кубічної (сα) сингонії, не утворюють кластерних структур;

– встановлено, що аніони фтору у синтезованих зразках фторидів знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку з оточуючими катіонами. Електропровідність синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення забезпечують міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає при збільшенні температури. Найбільш високу рухливість мають аніони фтору у фторидах LnF_{2+x} кубічної сингонії (0,00 $\le x \le 0,20$) з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній гратці. Провідність фторидів із більш високим вмістом фтору близька до провідності трифторидів;

– синтезовано фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення з загальною формулою LnZrF_{6+x}, де Ln = Sm, Eu, Tm, Yb, визначено їх будова та послідовність фазових перетворень при синтезі. В основу синтезу покладено взаємодії в системах LnF_{2+x} – ZrF₄(I) або LnF₃ – ZrF₄ – Zr(II). Виявлено, що взаємодія в системі (I) з тетрафторидом цирконію при нагріванні супроводжується диспропорціонуванням LnF_{2+x}, яке при подальшому підвищенні температури протікає в зворотному напрямку, а в системі (II) через стадії послідовного відновлення цирконієм тетрафториду цирконію та трифторидів РЗЕ. Синтезовані фторцирконати утворюють кластерні структури ізотопні відповідним структурам РЗЕ нижчих ступенів окиснення; отримано ІЧ-спектри синтезованих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, визначено положення виявлених смуг коливання, що характеризують валентні та деформаційні коливання;

– встановлено гранично допустимі концентрації фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL. Виявлено, що ступінь заміщення фторидів лантану та барію фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення тим вищий, чим вищий їх порядковий номер. Найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.% LaF₃ заміщено EuF_{2,11} та 5,0 мол.% BaF₂ заміщено SmF_{2,07}. ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення зростає до 8-9 мкм. Скло, що містить YbF_{2+x} прозоре, зеленого кольору, інтенсивність його забарвлення зростає при збільшенні концентрації фториду РЗЕ.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові методи синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, що характеризуються низькими питомими витратами енергії та реагентів, і можуть бути використані для створення нових оптичних матеріалів із заданими властивостями.

Результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах ZBNL при модифікуванні їх фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, оцінка стійкості їх до кристалізації в залежності від вмісту LnF_{2+x} необхідні для оптимізації складу фторцирконатного скла, прозорого в ІЧ-області.

Дані про електропровідність фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, природу носіїв заряду та її залежність від складу та температури можуть бути використані при створенні нових електродних та електролітних матеріалів твердотільних хімічних джерел струму на основі фторидпровідних фаз.

Інформація про взаємодію фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію та цирконієм необхідна для оптимізації умов утилізації відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто виконано аналіз стану досліджень з хімії рідкісноземельних елементів нижчих ступенів

окиснення, експериментальні роботи із синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ, дослідження будови та властивостей синтезованих зразків. Електронні спектри дифузного відбиття, оптичні характеристики синтезованих зразків досліджували та обговорювали за участю д.х.н., проф. Зінченка В.Ф. та к.х.н. Тімухіна Є.В. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Дослідження зразків методом високотемпературної ЯМР ¹⁹F спектроскопії та обговорення отриманих результатів виконано за участю к.х.н. В.В. Трачевського (Центр сканувальної зондової мікроскопії та резонансної спектроскопії Національної академії наук України "SPM&RS-Центр", Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України).

Вибір теми досліджень та основних завдань дисертаційної роботи, аналіз та інтерпретація отриманих результатів виконано спільно з науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н. Омельчуком А.О. та к.х.н. Компаніченко Н.М.

Апробація результатів дисертації. Отримані результати доповідали та обговорювали на: III Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк. молодих вчених 2009): Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінскі читання - 2009" (Харків, 2009); Conference on Molten Salt and Ionic Liquids (Bamberg, 2010); XI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2010); І Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2010 "Хімія і хімічні технології" (Львів, 2010); XVIII Українська конференція з неорганічної хімії (Харків, 2011); International Conference "Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 2011); XVI Российской конференции (c международным участием) «Физическая химия И электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013); 7th International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Kyiv, 2016); 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (Miskolc-Lillafüred, Hungary).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 10 статтях наукових фахових журналів, з них 5 входять до наукометричних баз даних,

захищено 1 патентом на корисну модель та оприлюднено в 10 тезах доповідей вітчизняних та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, додатків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 149 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок. Дисертація містить 65 рисунків, 24 таблиці та 48 додатків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ З ХІМІЇ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ

1.1. Синтез фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Особливості електронної будови та послідовність заповнення електронами 4f- та 5d-орбіталей обумовлюють розмаїття сполук рідкісноземельних елементів різних ступенів окиснення.

У лантану електрони на 4f-орбіталі відсутні. Гадоліній має напівзаповнену 4f-орбіталь (7 електронів), а лютецій – повністю заповнену (14 електронів). Кількість валентних електронів $5d^16s^2$ у цих елементів однакова, тому вони утворюють сполуки виключно із ступенем окиснення 3+ [1]. У інших рідкісноземельних елементів в утворенні валентних зв'язків приймають участь 4f- та 5d- електрони. Враховуючи правила заповнення електронних орбіталей [1-5], європій ($4f^76s^2$) та ітербій ($4f^{14}6s^2$), крім сполук із ступенем окиснення 2+, а церій ($4f^45d^16s^2$) та тербій ($4f^96s^2$) – навіть 4+.

Конфігурація електронних оболонок самарію (4d¹⁰4f⁵6s²) та тулію (4d¹⁰4f¹²6s²) [1-5] також дозволяє утворювати сполуки із ступенем окиснення 2+. Аналогічно сполуки із ступенем окиснення 4+ можуть утворювати празеодим та диспрозій.

Можливість РЗЕ утворювати сполуки з різними ступенями окиснення в залежності від порядку заповнення електронних орбіталей можна проілюстувати схемою, приведеною на рис. 1.1 [6].

У порівнянні з тривалентними фторидами, фториди нижчих ступенів окиснення менш стійкі, про що свідчать стандартні ентальпії утворення (Табл. 1.1). Відмічено [7-11], що більш стійкими є фториди нижчих ступенів (європію та ітербію), в яких 4f- орбіталь заповнена повністю, або наполовину (Табл. 1.1).

Термодинамічні розрахунки показують, що високі значення ентальпій утворення характерні й для деяких інших дифторидів РЗЕ. Так, наприклад, для NdF₂ вона оцінюється величиною 701,6, для HoF₂ та ErF₂ відповідно 722,8 та 719,8 кДж/моль [12], однак інформація про синтез зазначених сполук, їх ідентифікацію та властивості не виявлена.



Рисунок 1.1 – Найбільш характерні ступені окиснення РЗЕ в залежності від порядкового номера [6].

Таблиця 1.1 – Стандартні ентальпії утворення ($\Delta H^{o}_{298,16}$) деяких фторидів РЗЕ

Фторид РЗЕ	SmF ₃	SmF_2	EuF ₃	EuF ₂
ΔН° _{298,16} , кДж/моль	-1256,873	-759,580	-1171,101	-782,290
Фторид РЗЕ	TmF ₃	TmF ₂	YbF ₃	YbF ₂
ΔН° _{298,16} , кДж/моль	-1269,844	-741,459	-1188,256	-823,419

Виходячи з електронної будови РЗЕ можна передбачати утворення сполук самарію та тулію із ступенем окиснення 1+ [1], проте інформація про синтез таких сполук також відсутня.

Станом на сьогоднішній день найбільш відомим методом синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення є відновлення трифторидів різними відновниками. Зазвичай як відновник використовують:

одноіменні з відповідними трифторидами РЗЕ [13-24]:

$$(2+x)\operatorname{LnF}_3 + (1-x)\operatorname{Ln} \to 3\operatorname{LnF}_{2+x}; \tag{1.1}$$

– водень [13, 22, 24-29]

$$LnF_3 + 1/2H_2 \rightarrow LnF_2 + HF; \qquad (1.2)$$

 елементи з високим негативним значенням стандартного електродного потенціалу, здатні утворювати леткі фторидні сполуки [30-32]

$$LnF_3 + Si (Ge, B) \rightarrow LnF_2 + SiF_4 (GeF_4, BF_3)\uparrow$$
 (1.3)

вуглець [33]

$$SmF_3 + 1/4C \rightarrow SmF_2 + 1/4CF_4$$

 $SmF_3 + SmOF + C \rightarrow 2SmF_2 + CO$ (1.4)

– електричний струм [34]

$$Ln^{3+} + xe^{-} \to Ln^{(3-x)+}$$
 (1.5)

- лужні та лужно-земельні метали [1, 35-40].

Інолі синтезу сполук РЗЕ нижчих ступенів ДЛЯ окиснення використовують ефект так званої матричної стабілізації нестійких валентних станів d- та f-перехідних металів [5, 41-51]. Суть даного методу полягає в тому, що іон металу з нестійким ступенем окиснення, наприклад Ln²⁺, вбудовують шляхом ізоморфного заміщення в кристалічну гратку певних сполук, що виступають в ролі стабілізаторів. Стабілізуючі матриці утворюють індивідуальні фториди кальцію, стронцію, барію, деяких лантанідів та складні фториди на їхній основі. Одними з необхідних умов реалізації ізоморфного заміщення є невеликі різниці іонних радіусів металів, які заміщають та підлягають заміщенню (не більші за 15 %), а також електронегативностей за Полінгом (не більше 0,4) [5, 41-51].

Відновлення трифторидів (LnF₃) одноіменними рідкісноземельними елементами (Ln) [13-24].

Синтез фторидів лантаноїдів нижчих ступенів окиснення за реакцією 1.1 рекомендовано виконувати в температурному інтервалі 1000 – 1900 °С в запаяних ампулах із танталу або молібдену. Платина для цього малопридатна, бо при температурах вищих за 1000 °С вона руйнується за рахунок утворення інтерметалідів з деякими лантаноїдами (європій, ітербій). В залежності від складу вихідної суміші даний метод дозволяє отримувати як стехіометричні дифториди лантаноїдів, так і сполуки складу LnF_{2+x} , де – 0,09 $\leq x$ <0,50. Перед синтезом ампули з вихідною сумішшю лантаноїду та його трифториду у спеціальних камерах з інертною атмосферою відкачують до високого вакууму (10⁻³-10⁻⁴ Па) при високих (понад 2100 °C) температурах.

Так, наприклад, синтез фторидів самарію нижчих ступенів окиснення здійснювали в танталових тиглях [16, 21]. Запаяні тиглі з сумішшю трифториду самарію та самарію в заданому співвідношенні нагрівали до 1600-1900 °C і витримували 5 хв. Потім температуру знижували до 1200 °C і витримували суміш при цій температрі протягом 8 год., після чого охолоджували до кімнатної температури протягом 50 год. Дана методика дозволяє отримувати як стехіометричний дифторид самарію, так і нестехіометричні сполуки, в яких співвідношення F:Sm змінювалось від 1,84 до 2,54. Колір синтезованих зразків, в залежності від вмісту фтору, змінювався від фіолетового (зразки із співвідношенням F:Sm близьким до 2,54).

Фторидні сполуки європію, ітербію та тулію нижчих ступенів окиснення, на відміну від аналогічних сполук самарію, за даною методикою синтезували в платинових ампулах [17-20]. Синтез вели при температурі 800 °С протягом 3-7 діб, потім повільно охолоджували 21-42 доби до кімнатної температури. За даних умов, в залежності від співвідношення компонентів у вихідній шихті, утворюються сполуки складу Eu(Yb)F_{2+x}, де – 0,17 $\leq x\leq$ 0,5. Трифторид тулію, на відміну від сполук європію та ітербію, не вдалось повністю відновити до двовалентного стану. Синтезовані сполуки відповідали складу TmF_{2+x}, де *x* набувало значень від 0,38 до 0,42.

Відмічено, що нагрівання платинової ампули з реакційною сумішшю близько 1000 °C або вище обумовлює утворення інтерметаліду $Eu(Yb)Pt_x$ та поступове руйнування платини [19].

Для отримання сполук нижчих ступенів окиснення рекомендовано відновлення за реакцією 1.1 здійснювати парами металів в двокамерному молібденовому реакторі, схема якого представлена на рис. 1.2 [18, 24]. Рідкісноземельний елемент у триразовому надлишку по відношенню до трифториду РЗЕ, який відновлюють, поміщають у камеру випаровування 1. Трифторид одноіменного РЗЕ знаходиться в камері відновлення 2. Між собою камери сполучені за допомогою спеціального з'єднання 4 з діафрагмою 3, що гальмує швидкість потоку парів елементу-відновника. Відновник, який не прореагував, вилучають із камери синтезу через ефузійний отвір 5. Синтез здійснюють у вакуумі. У зібраному вигляді реактор поміщають в горизонтальну піч. При синтезі температуру обох камер підтримують однаковою.

В залежності від природи РЗЕ синтез здійснюють в температурному інтервалі 700-950 °С. Тривалість синтезу складає 12-24 год.



Рисунок 1.2 – Поперечний розріз двокамерної комірки для відновлення парами металів. Розміри комірки: довжина – 42 мм, зовнішній діаметр – 20 мм. Будова комірки: 1 – камера для випаровування металу; 2 – камера для твердої речовини; 3 – діафрагма для гальмування потоку парів відновника – 4 мм; 4 – роз'ємне з'єднання; 5 – ефузійний отвір – 0,8 мм.

Синтез YbF₂ рекомендовано здійснювати при 700 °C, а EuF_2 i SmF₂ – 950 °C. При заданих температурах реакційну суміш витримують протягом 12-

24 год., після чого реактор охолоджують. Одержані таким чином сполуки відповідали складу: SmF_{2,001}, EuF_{2,000}, YbF_{1,997} [18, 24].

У випадку, коли синтезовані сполуки не відповідали стехіометричному складу та містили надлишок відновника, вони мали характерне забарвлення.

Зразки сполук європію нижчих ступенів були забарвлені в жовтозелений колір, а ітербію – в оливково-зелений.

При тривалій ізотермічній витримці у високому вакуумі зразки втрачають надлишковий метал і набувають очікуваного кольору (EuF₂ – білий з жовтим відтінком, YbF₂ – світло-зелений, SmF₂ – чорний або темноблакитний).

Даним методом була зроблена спроба синтезувати дифторид тулію [20]. Синтезована сполука відповідала складу, що містила фтор в межах від TmF_{2,38} до TmF_{2,42}.

Було показано [15], що за допомогою взаємодії (1.1) можна отримувати не лише полікристалічні зразки дифторидів лантаноїдів, але й їхні монокристали. В цьому випадку для відновлення використовували одноіменний з відновником трифторид лантаноїду в розплавленому стані.

Попередньо висушені трифторид та рідкісноземельний елемент в мольному співвідношенні 2:1 і загальною масою від 2 до 5 г поміщали в молібденовий чи танталовий тигель та герметизували. В спеціальній камері тигель вакуумували та за допомогою електронно-променевого зварювання приварювали до нього кришку. Герметизовані таким чином тиглі поміщали в термостатовану при 1500-1600 °C піч та витримували до повного розплавлення всіх компонентів суміші. Потім, з метою отримання кристалів достатньо великих розмірів, температуру повільно знижували приблизно до 1000 °C. Даним методом в системі Ln-LnF₃ (Ln – Sm, Eu, Yb) було отримано як чисті дифториди, так і тверді розчини з загальною формулою LnF_{2+x}, де *x* знаходилось в інтервалі від 0,00 до 0,50. При x<0,00 або x>0,50 зразки складу LnF_{2+x} + Ln чи LnF_{2+x} + LnF₃.

Відомо також [23], що фториди самарію та європію нижчих ступенів окиснення за реакцією (1.1), можна отримати методом ударного стискання в циліндричних ампулах. Тиск в камері синтезу сягав $\geq 2.10^4$ Па при температурі ≥ 1000 °C. Незважаючи на зміни умов синтезу (тиск, температура, співвідношення компонентів) кінцевим продуктом була сполука LnF_{2+x}, де x = 0,4-0,5.

Відновлення трифториду лантаноїду воднем [13, 22, 24-29].

Даним методом було синтезовано лише стехіометричний дифторид європію [13, 24-29]. Синтез здійснювали у молібденовому посуді в корундовому реакторі, футерованому зсередини молібденовою фольгою. Спочатку трифторид європію нагрівали протягом 2-4 годин до 1100 °C в атмосфері азоту, потім в реактор подавали високочистий водень. Трифторид витримували при заданій температурі протягом 24 год. в атмосфері водню, після чого охолоджували, не змінюючи склад атмосфери. Стехіометричні дифториди самарію та ітербію не вдалося синтезувати цим методом [13]. При відновленні трифториду самарію воднем утворювались тверді розчини SmF_{2+x}, де $0,3 \le x \le 0,5$.

Відновлення елементами з високим негативним значенням стандартного потенціалу, здатними утворювати леткі фторидні сполуки [30-32].

Суть даного методу полягає в тому, що при відновленні трифторидів РЗЕ згідно реакції (1.3) утворюються леткі фторидні сполуки відновника (SiF₄, GeF₄, BF₃), які видаляються з реакційної суміші.

При відновленні трифториду європію як відновник найкраще себе зарекомендував елементарний кремній. За результатами диференційнотермічного аналізу взаємодія EuF₃ з кремнієм починається при 800 °C і закінчується при 1000 °C [30-32]. Термодинамічні розрахунки [30] показують, що дана реакція ендотермічна. В подальших експериментах твердофазний синтез автори проводили в інтервалі температур 900-1000°C. Відновлення трифториду європію бором починається при значно нижчих температурах (670-680 °C), однак взаємодія між компонентами відбувається повільніше і не завершується навіть при 1000 °C.

При відновленні германієм синтез EuF_2 здійснюють також при 1000 °C, але взаємодія його з EuF_3 відбувається за іншою схемою:

$$2\mathrm{EuF}_3 + \mathrm{Ge} = \mathrm{EuF}_2 + \mathrm{GeF}_2 \uparrow$$

Виконані дослідження показали, що лише відновлення кремнієм дозволяє отримувати EuF₂ стехіометричного складу [30].

Відновлення трифториду лантаноїду вуглецем [33]

Спроби відновлення трифторидів лантаноїдів вуглецем за реакцією (1.4) показали [33], що найбільший ступінь відновлення (~30 мас.%) було досягнуто при витримуванні суміші 1 г SmF₃ з порошком графіту (площа поверхні 3,9 см²) протягом двох годин при температурі 1900-1977 °C.

Згідно з термодинамічними оцінками [33], відновлення трифториду самарію може відбуватися лише в присутності сполук, які містять кисень, наприклад, за реакцією (1.4).

Відновлення солей європію, ітербію за допологою електричного струму [34]

Отримання фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення за допомогою електричного струму в літературі не описано. Проте є відомості про синтез сульфатів рідкісноземельних елементів із ступенем окиснення +2. За допомогою електричного струму на катоді можливе отримання LnSO₄ [34]. Сульфат європію (II) осаджується за 24 год на ртутному катоді при електролізі 125 мл розчину EuCl₃, який містить 2 мл конц. H₂SO₄ при густині струму 0,01 A/cm². Сульфат ітербію (II) чистотою 98-99% отримують електролізом на ртутному катоді зі 100 мл розчину хлориду ітербію, який містить 1 мл конц. H₂SO₄. При цьому густина струму складає 0,2-0,4 A/cm², напруга 30-40 В, температура 40-60 °C. Для отримання більших кількостей сульфатів єврапію та ітербію електролітичним методом пропонується використовувати свинцеві катоди.

Отримання фториду європію (ІІ) за допомогою реакції обміну [52]

З огляду на погану розчинність фторидів РЗЕ, в тому числі деяких сполук нижчих ступенів окиснення, їх можна отримати шляхом реакцій обміну аніонами деяких розчинних сполук, одна з яких містить, наприклад, катіон Ln^{2+} а інша – аніон F⁻. Таким методом було синтезовано дифторид європію [52]. Синтез здійснювали наступним чином. В колбу Ерленмеєра, що містила 300 мл киплячої суміші 0,4N NaOH та 0,5M розчину NaF, в атмосфері інертного газу (наприклад, аргону) додавали 2 г EuSO₄ у твердому стані та перемішували протягом 2 годин

$$EuSO_4 + 2NaF = EuF_2 + Na_2SO_4.$$

При цьому отримували осад блідо-жовтих кристалів EuF₂. Осад відокремлювали від розчину, промивали дистильованою водою (95-100 °C) та сушили в сушильній шафі при 75 °C. Тривалість синтезу та чистота отриманого препарату в значній мірі залежить від дисперсності вихідного сульфату європію. Чим вища дисперсність, тим менша тривалість синтезу.

Відновлення трифторидів лантаноїдів металами з високим негативним значенням електродного потенціалу [1, 35-40]

Ефективними відновниками трифторидів РЗЕ є метали з високим негативним значенням електродного потенціалу, наприклад, лужні та лужноземельні метали [1]. При взаємодії галогенідів лантаноїдів з металічним кальцієм за методом Спедінга [35] утворються переважно рідкісноземельні метали високої чистоти:

$$3LnHal_3 + 2Ca = 2Ln + 3CaHal_2.$$

Відновлення галогенідів кальцієм проводять в стальних або танталових герметичних бомбах футированих оксидом магнію при температурі вище точки плавлення лантаноїдів в атмосфері аргону. Це і визначає відміну в умовах відновлення таких порівняно легкоплавких металів, як La, Ce, Pr, Nd (температури плавлення 800-1050 °C) та металів ітрієвої групи, які плавяться в інтервалі 1350-1650 °C.

Однак у випадку відновлення трифторидів самарію, європію та ітербію металічним кальцієм утворюються дифториди відповідних елементів:

 $2EuF_3 + Ca = 2EuF_2 + CaF_2$.

При цьому дифториди лантаноїдів, як правило, забруднені фторидом кальцію, який важко відокремити від продукту синтезу.

У водному середовищі сполуки європію (III) відновлюються до двовалентного стану цинком, магнієм, алюмінієм та амальгамою натрію. Ітербій (III) з цинком не реагує, але відновлюється натрієм. В той же час самарій (III) не відновлюється у водному середовищі. Є лише окремі повідомлення про можливість відновлення самарію амальгамою кальцію в неводних середовищах [37-41].

Відновлення сполук тривалентного лантаноїду допованого в кристалічну матрицю [5, 41-51]

Для деяких практичних цілей потрібно отримати сполуки, леговані сполуками двовалентних лантаноїдів. Такі матеріали легше отримати, допуючи їх сполуками тривалентних РЗЕ, які потім відновлюють в матриці синтезованих кристалів. Переведення катіону тривалентного лантаноїду в двовалентний стан можливе, наприклад, за допомогою іонізаційного випромінювання.

При опроміненні іонів лантаноїдів, допованих в гратку сполуки іншого металу, наприклад, фториду кальцію, іонізованим промінням (рентгенівське, γ-промені, ультрафіолет) відновлюється незначна кількість (5-10%) тривалентних іонів РЗЕ до двовалентного стану [41, 50]. Відновлені іони лантаноїдів, в залежності від температури та інтенсивності світла, яке потрапляє на кристал, швидко окиснюються до тривалентного стану [42-47].

Показано, що більш інтенсивне відновлення до двовалентного стану досягається при нагріванні до 750-950 °С кристалу фториду (CaF₂, SrF₂, BaF₂), який містить тривалентний РЗЕ, в парах відповідного лужноземельного металу [48]. За допомогою такої методики можна перевести в двовалентний стан до 50-70% іонів РЗЕ [49].

Огляд відомих методів синтезу сполук РЗЕ нижчих ступенів окиснення дає підстави вважати, що лише при використанні як відновника відповідного
металу-лантаноїду, а також при відновленні електричним струмом можна отримати відповідні сполуки, не забруднені домішками відновників та сполуками на їх основі.

Систематичне дослідження продуктів взаємодії в системах LnF_2-LnF_3 (Ln – Sm, Eu, Yb, Tm) дозволило встановити, що при синтезі утворюється чотири фази кластерної і чотири некластерної будови. Фази кластерної будови автори робіт [17-22] охарактеризували як надструктури кубічної (с β), тетрагональної (t) та тригональної (rh α , rh β) сингоній та описали їх загальною формулою Ln_mF_{2m+5} , де m=15, 14, (14+13)/2 та 13. Фази некластерної будови з аналогічним хімічним складом та сингонією, але з меншим набором рефлексів на рентгенограмах автори [17-22] назвали базовими структурами. Проте в літературі відсутні дані про умови синтезу фаз базової структури та надструктури.

Надструктура (рос. сверхструктура, англ. super lattice structure; нім. Überstruktur, Superstruktur) — структура кристалів (мінералів), яка виникає структурні внаслідок упорядкування, коли одиниці намагаються розміститися найбільш рівномірно по об'єму, займаючи найдальші положення одна від одної. Тобто в надструктурі різні види структурних одиниць розподіляються по місцях маточної неупорядкованої структури в певному закономірному чергуванні [49].

Такі сполуки можна отримати наступним чином:

 Шляхом нагрівання сумішей LnF₂–LnF₃ в заданому співвідношенні. Компоненти суміші ретельно перемішують в агатовій ступці, поміщають в платинову трубку, яку запаюють. Перед запяюванням суміш пресують за допомогою гвинт-штока. Реакційну суміш витримують при 800 °C від одного до шести тижнів, повільно охолоджуючи до кімнатної температури [17-22]. Таким чином були отримані сполуки наступного складу:

$$-LnF_3 + 2LnF_2 = Ln_3F_7$$

$$-5LnF_3 + 9LnF_2 = Ln_{14}F_{33}$$

 $- 10LnF_3 + 17LnF_2 = Ln_{27}F_{64}$, де Ln = Sm, Eu, Yb

- 2. Частковим відновленням LnF₃ металом з високим негативним значенням електродного потенціалу [17-22].
- 3. За рахунок реакцій диспропоціонування LnF₂ з утворенням продуктів з підвищеним вмістом фтору та вивільненням металу [17-22].

Фториди ітербію, європію та самарію нижчих ступенів окиснення утворюють кристали тетрагональної (t), тригональної (rha, rh β) та кубічної (c β) сингонії, які можна представитии загальною формулою LnF_x. Для сполук ітербію *x* знаходиться в інтервалі 2,33 $\leq x \leq 2,44$; європію та самарію – 2,30 $\leq x \leq 2,43$. [17-22]. Фториди тулію утворюють кристали тільки тригональної сингонії: TmF_{2,38} (rha) та TmF_{2,42} (rh β).

1.2. Особливості будови фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення1.2.1. Будова дифторидів РЗЕ

Дифторидами прийнято називати відповідні сполуки Sm, Eu, Yb, що відповідають загальній формулі LnF_x, де $1,83 \le x \le 2,25$, ізоструктурні флюориту (CaF₂) та утворюють кристали кубічної сингонії α -модифікації (с α) [19, 21, 22]. Із одноіменними РЗЕ та трифторидами вони, як правило, утворюють тверді розчини, що обумовлює відхилення їх від стехіометрії та різні значення параметрів елементарної комірки [17, 26, 52 54].

На рисунку 1.3 показано кристалічну гратку флюоритоподібних фаз дифторидів лантаноїдів.

Сполука YbF_x (1,83 $\leq x \leq 2,00$) була синтезована відновленням YbF₃ чистим Yb при температурі близько 700-750 °C [19]. Вона має інтенсивнозелений колір. Результати рентгенографічних досліджень показали, що ітербій здатний утворювати ідивідуальну однофазну сполуку YbF_{2,000}. Фториди ітербію з відношенням F:Yb < 2, вірогідніше за все, є сумішшю аморфного ітербію та чистого YbF₂ [18, 19].



Рисунок 1.3 – Кристалічна гратка флюоритоподібної фази дифторидів РЗЕ.

Для сполук YbF_{2+x} при $0,000 \le x \le 0,191$ інтенсивність забарвлення зі збільшенням вмісту фтору посилюється: яскраво-зелений колір змінюється світлокоричневий з поступовим переходом в темнокоричневий. на Результати рентгенофазового аналізу показують, що всі зразки такого складу однофазні. Залежність параметрів решітки від співвідношення F:Yb задовільно апроксимується правилом Вегарда [19]. Область існування фаз YbF₂ (са) встановити дуже важко, якщо взагалі можливо, тому що вона залежить від умов отримання сполуки. Було виявлено [19], що синтезовані зразки YbF_{2+x} (х знаходиться в межах від 0,00 до 0,25) в температурному інтервалі 1000-1100 °С при їх різкому охолодженні кристалізуються в кубічній сингонії (структура флюориту), а при температурі близько 900 °С фазова область кубічної структури відповідає тільки YbF_{2,00}-YbF_{2,19}. У деяких зразках, отриманих при дуже повільному охолодженні, було знайдено ще меншу розчинність YbF₃ в YbF₂ (10-15 мол. %). З цих спостережень можна зробити висновок, що область існування однофазних сполук YbF_{2+x} залежить від температури і тим більша, чим вища температура синтезу.

Параметри кристалічної гратки кубічного YbF_{2+x} змінюються в межах від 5,599 до 5,584 Å.

В роботі [15] було встановлено область існування SmF₂ кубічної сингонії з гранецентрованою решіткою (г.ц.р.) в межах співвідношень F:Sm від 1,98 до 2,25. В роботі [16] показано, що для кубічного SmF_x параметр x в залежності від умов синтезу знаходиться в інтервалі від 2,00 до 2,16. Параметри кристалічної гратки кубічного SmF₂ змінюються в межах від 5,87 до 5,84 Å. В той же час при відновленні трифториду елементарним самарієм за методикою Грайса в двокамерній комірці було отримано стехіометричний SmF₂ кубічної сингонії (г.ц.р.) з параметром a = 5,871 Å.

Встановлено [15], що дифторид європію (EuF_{2+x}) з кубічною г.ц.р. та параметрами a = 5,84-5,81 Å має область існування $0 \le x \le 0,25$. Синтезований [15] EuF₂ є прозорою жовто-зеленою твердою речовиною. При нижчих температурах синтезу утворюються однофазні зразки EuF_x, що існують в області 1,74 $\le x \le 2,11$ та мають г.ц.р. з параметром a = 5,842-5,824 Å [18, 22].

Одержаний авторами [32] дифторид європію за реакцією 1.3 мав кубічну сингонію з параметром кристалічної гратки: $a = 5,796\pm0,002$ Å. При йонному радіусі двовалентного європію – 1,10 Å розрахована пікнометрична густина становила $\sigma_p = 6,5$ г·см⁻³, а відстань Eu²⁺–F – 2,51 Å. Координаційне число двовалентного європію в кристалічній матриці синтезованого зразку складало 6.

Зразки дифториду європію, отриманого за рівнянням 1.3 (відновленням трифториду європію кремнієм при 900-1100 °C), відповідали формулі EuF_{2+x} , де *x* в залежності від температури синтезу набувало значень від 0,00 до 0,20. Параметр кристалічної гратки при цьому складав *a* = 5,825-5,810 Å.

Стехіометричний дифторид тулію вище описаними методами отримати не вдалось. В цих умовах утворюється тільки нестехіометричний фторид складу TmF_{2,40±0,02}, що належить до тригональної сингонії (rhß) [15, 20].

1.2.2. Будова нестехіометричних фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Окрім описаних вище сполук, фториди РЗЕ утворюють низку інших сполук нижчих ступенів окиснення, які можна представити загальною формулою Ln_mF_{2m+5}, де m=15, 14, (14+13)/2 та 13 [17-22]. За будовою вони відповідають кубічній (с β), тетрагональній (t) та тригональній (rh α , rh β) сингоніям, а також утворюють надструктури [17-22]. У цих сполуках, зазвичай, не виконується стехіометричне співвідношення між елементами, кристалічна гратка відрізняється від граток як дифторидів (окрім кубічної), так і трифторидів. Такі сполуки отримали назву нестехіометричних фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення [17-22].

Будова нестехіометричних фторидів ітербію [19]

На рис. 1.4 зображено зв'язок між базовою структурою та надструктурою тетрагональної флюоритоподібної фази з розташуванням катіонів у проекції на площину [001]. Просторові співвідношення між тетрагональною базовою та надструктурною *(t)* елементарними решітками представлені на рис. 1.5.





Рисунок 1.4 – Розташування іонів в елементарних комірках тетрагональної сингонії *t* (001): базовій та надструктурній Рисунок 1.5 – Просторовий зв'язок між тетрагональною *(t)* базовою та надструктурною елементарними комірками.

флюоритоподібна структура

——— *t*-базова структура

t-надструктура

Розташування катіонів та аніонів у базових елементарних комірках тетрагональної сингонії можна пояснити за допомогою структури флюориту, яка схематично показана на рис. 1.6. Видно, що є певна послідовність шарів для формування надструктурного елементу тетрагональної сингонії. З огляду на те, що комірки об'ємноцентровані, катіони Yb^{2+} та Yb^{3+} мають один кристалохімічний порядок і, як і міжвузлові фторидні іони, розміщені в октаедричних пустотах. Заповненість цієї структурної моделі показана на рис. 1.7. Оскільки деформація флюоритової структури при переході до



Рисунок 1.6 – Просторовий зв'язок тетрагональної базової флюорит-

структури.

тетрагональної надструктури незначна (*c/a*: 1,897^{-+0.6%}→1,909), то можна вважати, що область відхилення у розташуванні навколо та в шарах A і B 'також незначна.



Рисунок 1.7 – Розташування катіонів та аніонів у флюоритовій *t* структурі [001]. *A* і *B* – розташування катіонів у флюоритовій структурі

А і В' – розташування катіонів у флюоритвій надструктурі

F – міжвузлові аніони фтору

O – F-iон, \circ –Yb²⁺-iон, \bullet – Yb³⁺-iон, \Box – октаедричні пустоти.

 Φ аза YbF_{2,357} = Yb₁₄F₃₃ тригональної (rha) сингонії. Аналіз моделі робоедричної надструктури (rha) показав, що і в цьому випадку деформація базової структури незначна (c/a: 1,852 $\xrightarrow{+1,5\%}$ 1,880).

Геометричне співвідношення між базовою структурою та надструктурою гhα показано на рис. 1.8. Відповідні ромбоедричні та гексагональні елементарні кристали зображені у проекції [001]_{hex}.

Щодо розташування катіонів у надструктурі *rh*α, з огляду на тригональну симетрію, є тільки один можливий варіант (рис. 1.9). Задля кращої ілюстрації співвідношень симетрії, окремі шари вздовж осі Z показані

без викривлення і попри реальний поворот перспективи на 90°, представлені в проекції малюнка.





Рисунок 1.8 – Геометричні співвідношення елементарних комірок флюоритової структури, ромбоедричної базової- та надструктури *rha* [001]_{hex}.

Рисунок 1.9 – Розташування катіонних шарів у фторидній надструктурі rhα [111]_{rh}. Числа з правого боку вказують висоту (у частинах) параметру решітки c_{hex}, на якій знаходиться відповідний шар.

•
$$-Yb^{2+}$$
-ioH, • $-Yb^{3+}$ -ioH

Щодо розташування міжвузлових фторидних іонів, то не вдалось отримати задовільних даних, але можна припустити, що тут працює статистичний розподіл п'яти реальних аніонів в шести можливих позиціях. Швидше за все фторидні іони розташовуються поблизу іонів Yb³⁺. Рентгенографічні дані базової тригональної *гha* структури виглядають наступним чином: гексагональне представлення – a = 3,9186(1) Å, c = 9,7428(5) Å, V = 129,564(10) Å³, Z = 3, V = 43,188(3) Å³; ромбоедричне представлення – a = 3,9580(1) Å, $\alpha = 59^{\circ} 20,6'(2)$, Z = 1, V' = V/Z = 43,188(3) Å³. Для тригональної надструктури кристалографічні характеристики є такими: гексагональне представлення – a = 10,3671(6) Å, c = 19,4894(19) Å, c/a = 1,8799, V = 1814,038(226) Å³, Z = 42; ромбоедричне представлення – a =

8,8334(1) Å, $\alpha = 71°51,7'(3)$, V = 604,679(76) Å³, Z = 14, V' = V/Z = 43,191(5) Å³.

Фаза YbF_{2,41} = Yb₁₃F_{32-δ} тригональної сингонії (rhβ). При мольних співвідношеннях YbF₂:YbF₃ =7:6 отримано фази тригональної сингонії. Кристалографічні характеристики базової структури виглядають наступним чином: гексагональне представлення – a = 3,9349(2) Å, c = 9,6717(6) Å, V = 129,690(12) Å³, Z = 3; ромбоедричне представлення – a = 3,9440(1) Å, $\alpha = 59^{\circ}$ 50,9'(2), V = 43,230(4) Å³, Z = 1, V' = V/Z = 43,230(4) Å³. Для надструктури кристалографічні характеристики є такими: гексагональне представлення – a= 14,1871(8) Å, c = 9,6710(7) Å, c/a = 0,6817, V = 1685,718(178) Å³, Z = 39; ромбоедричне представлення – a = 8,8024(1) Å, $\alpha = 107^{\circ}$ 23,2(1)', V = 561,906(60) Å³, Z = 13, V' = V/Z = 43,224(5) Å³.

З приведеної схеми можна припустити, що структура сполуки Yb^{II}₇Yb^{III}₆F₂₆₊₆ відповідає ромбоедричній симетрії.

При визначенні структури даної сполуки надзвичайно корисною виявилася робота Бурнса та ін. [55], присвячена дослідженню структури Na₇Zr₆F₃₁, яка формально, з огляду на схожість формули цієї сполуки, подібна до сполуки ітербію Yb^{II}₇Yb^{III}₆F₂₆₊₆ і має близькі параметри кристалічної гратки.

Для перевірки цієї гіпотези була побудована модель структури Na₇Zr₆F₃₁ шляхом дослідження монокристалічного зразка методом Гіньє. Метою було з'ясувати, чи могла б вона бути фазою $rh\beta$ з точки зору просторових співвідношень, і як вона споріднена з базовою структурою.

Результати цього дослідження цікаві з багатьох точок зору. Стосовно розташування та інтенсивності рефлексів, знімки показали цілковиту аналогію з надструктурою *rh* β . Порівняння з ідеалізованою структурою *rh* β (7:6) показує, що, виключно всередині елементарної комірки, деякі фторидні іони в напрямках [$\overline{1}$ 11] та [111] розташовані аномально. Всередині цього поліедра в тримірному просторі існує двовимірне розташування іонів фтору (див. рис. 1.10). В сполуці Na₇Zr₆F₃₁ зміщення цих позицій від центру

елементарної комірки настільки мале, що це двовимірне розташування може заповнюватися лише почергово статистично тільки одним іоном F⁻. Звідси випливає, що на 30+2 вакансії замість можливих 32 тільки 31 аніон знаходить собі місце. З іншого боку, для зв'язку Na⁺–Zr⁴⁺, тільки при відношенні 7:6 саме 31 іон і є притаманним. В той же час для зв'язку Yb²⁺–Yb³⁺ слід було б сподіватися на 32 фторидні аніони для однієї елементарної комірки.



Рисунок 1.10 – Кубоктаедр Na₇Zr₆F₃₁. 0 – іони фтору.

Однак, ця гранична сполука з тригональною сингонією (*rhβ*) не реалізується через те, що Δ не достатньо велике, щоб були заповнені обидва місця. В разі нижньої фазової межі *rhβ* для YbF_x, де x = 2,385, виникає статистична заміна шести іонів Yb³⁺ іонами Yb²⁺ та оптимально розв'язується проблема заповнення аніонами фтору тільки одного місця. Природа знаходить вихід шляхом створення компромісних твердих розчинів проміжного складу між двома граничними сполуками. З огляду на вузькі межі існування структури *rhβ* сполуки Na₇Zr₆F₃₁, з двох можливих формул – Yb^{II}₈Yb^{III}₅F_{31+δ} та Yb^{II}₇Yb^{III}₆F_{32-δ}, для описання структури *rhβ* остання є більш придатною. Вона якнайкраще відповідає симетрії тригональної структури та найбільш споріднена зі структурою Na₇Zr₆F₃₁(*rhβ*).

 Φ аза YbF_{2,370} = Yb₂₇F₆₄ кубічної сингонії (с β). Особливо цікавий аспект виявляється в представленні гомологічного ряду (Ln_mF_{2m+5}, де m = 15, 14, (14+13)/2 та 13) фаз кубічної сингонії с β , які, відповідно до кількості міжвузлових аніонів, правильніше було представити формулою Yb₁₀₈F₂₁₆₊₄₀. Такі фази можна розглядати як об'єднання тригональних структур *rha* та *rhβ*. Отримані кубічні фази *сβ* мають наступні кристалографічні характеристики: базова структура (Fm3m) – a = 5,5993(1) Å, V = 175,554(13) Å³, Z = 4, V' = V/Z = 43,889(3) Å³, (псевдосиметрія) – a = 5,5705(1) Å, V = 172,858(9) Å³, Z = 4, V' = V/Z = 43,214(2) Å³; надструктура – a = 16,7120(8) Å, V = 4667,54(71) Å³, Z = 108, V' = V/Z = 43,218(7) Å³.

Такого роду явище характерне для системи Nb₂O₃-WO₃, в якій автори [56, 57] фазу W₄Nb₂₆O₇₇ інтерпретували як здвоєння на мікрорівні 1:1 двох певних стабільних сполук, котрі можна подати формулами WNb₁₂O₃₃ та W₃Nb₁₄O₄₄. Так і в випадку гомологічного ряду Yb_mF_{2m+5} з m = (14+13)/2 ми маємо справу з поєднанням Yb₁₄F₃₃ та Yb₁₃F₃₁ у співвідношенні 1:1. Звідси випливає, що загальна найпростіша формула цілої сполуки – Yb₂₇F₆₄. Елементарна комірка *сβ*-структури відповідає цим чотирьом формулам: Yb₂₇F₆₄, Yb₁₀₈F₂₁₆₊₄₀, Yb^{II}₆₈Yb^{III}₄₀F₂₁₆₊₄₀, Yb_{13,5}F₂₇₊₅.

Будова нестехіометричних фторидів тулію [20]

Синтез та властивості нестехіометричних фторидів тулію описані в роботі [20]. Сполуки синтезували в молібденових двокамерних капсулах в інтервалі температур 700-1000 °С протягом 3-24 годин відновленням трифториду металічним тулієм. З багатьох одержаних зразків жоден не відповідав стехіометричному складу дифториду тулію. Склад сполуки TmF_{2+x} коливався між $TmF_{2,38}$ та $TmF_{2,42}$. Забарвлення цього продукту було інтенсивно-коричневим, тоді як TmF_3 білого кольору.

Рентгенографічну характеристику змішаного фториду TmF_{2+x} не можливо представити аналогічно до характеристик змішаних фторидів, отриманих в системі YbF₂—YbF₃. Рентгенографічні знімки надзвичайно багаті на рефлекси (до 150). Якщо взяти до уваги тільки десять рефлексів найбільшої інтенсивності, то маємо справу з типовою флюоритовою структурою, яку можна було б спостерігати і для чистого TmF_2 . Для фази $TmF_{2,42}$ ці рефлекси вже здвоєні, тому можна сподіватися, що це розщеплення

ромбоедричного елементу структури в напрямку просторової діагоналі. Для $TmF_{2,38}$, $TmF_{2,40}$ та $TmF_{2,42}$ спостерігається чимала кількість слабких рефлексів – так звані надструктурні рефлекси, які для всіх трьох сполук настільки подібні, наскільки це дозволяють простежити рентгенографічні знімки. При індексації рефлексів базисної структури та надструктур відбувається те саме, що й для системи YbF₂–YbF₃, яка була описана вище. Відповідні параметри кристалічних граток подано в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Параметри кристалічних решіток фази TmF_{2,38}–TmF_{2,42} тригональної сингонії (базова та надструктура)

хв		Ŷ	8 -	TT 83	_			
TmF _x	сингонія	a, A	c, A, aбo α, °	V, A ³	Z	$V' = V/Z, A^3$		
	Базова структура							
	гексагон.	3,9609	9,7129	131,970	3	43,990		
2.38	ромбоедр.	3,9638	59° 57,1′	43,990	1	43,990		
_,	Надструктура							
	гексагон.	14,2819	9,7170	1716,482	39	44,012		
	ромбоедр.	8,8590	107° 25,6′	572,161	13	44,012		
2.40	Базова структура							
	гексагон.	3,9555	9,7056	131,511	3	43,837		
	ромбоедр.	3,9600	59° 55,5′	43,837	1	43,837		
_,	Надструктура							
	гексагон.	14,2648	9,7067	1710,542	39	43,860		
	ромбоєдр.	8,8486	107° 25,4′	570,181	13	43,860		
	Базова структура							
2,42	гексагон.	3,9500	9,7076	131,174	3	43,725		
	ромбоєдр.	3,9588	59° 51,3′	43,725	1	43,725		
	Надструктура							
	гексагон.	14,2422	9,7067	1705,109	39	43,721		
	ромбоєдр.	8,8364	107° 23,5′	568,370	13	43,721		

Рентгенографічні дані свідчать на користь того, що в даному випадку існує тільки одна фаза, межі існування якої сягають від $TmF_{2,38}$ до $TmF_{2,42}$. В системі YbF_2 – YbF_3 відповідна фаза була позначена як $rh\beta$ і так само мала область існування від $YbF_{2,40}$ до $YbF_{2,42}$.

Структурний базисний елемент TmF_{2,40±0,02} походить від кубічної елементарної комірки флюоритової структури, який зазнав ромбоедричної деформації.

Від TmF_{2,38} до TmF_{2,42} дедалі сильніше проявляється тенденція до утворення тригональної структури, яка характеризується зменшенням кута базисного елементу (приблизно від 60° до 59°51,3'). Цим можна пояснити, що TmF_{2,38} має ледве помітне, а вже для фази TmF_{2,42} цілком виразне роздвоєння базисних структурних рефлексів. На цій підставі кубічну симетрію TmF_{2,38} слід вважати псевдокубічною. TmF_{2,40} займає при цьому певне проміжне становище.

Рефлекси надструктури можна індексувати в тій же ж самій сингонії *rhβ*, яка була знайдена для фаз YbF_{2,40}-YbF_{2,42}.

Для параметрів базисних структур та надструктур справджуються такі співвідношення (табл. 1.2):

- ► $a_{\text{hexHadcrp.}} = \sqrt{13} \cdot a_{\text{hexFasuc}}, \quad c_{\text{hexHadcrp.}} = c_{\text{hexFasuc}}$
- ► $V_{hexHagct}$: $V_{rhHagctp}$: $V_{hexFasuc}$: $V_{rhFasuc} = 39:13:3:1$.

Оскільки елементарна комірка для тригональної надструктури містить 13 формульних одиниць, то фази ідеального складу можна розглядати таким чином:

$$Tm_{13}F_{31} = Tm_{13}F_{26+5} = Tm_{8}^{II}Tm_{5}^{III}F_{26+5} = Tm_{2,385}$$

$$Tm_{13}F_{32} = Tm_{13}F_{26+6} = Tm_{7}^{II}Tm_{6}^{III}F_{26+6} = Tm_{2,462}$$

Відтак, експериментально знайдений склад фази $TmF_{2,38}$ - $TmF_{2,42}$ найкраще можна представити формулою $Tm_{13}F_{31+\delta}$. З кристалографічних міркувань слід все ж надати перевагу формулі $Tm_{13}F_{32-\delta}$ (аналогічно з $Yb_{13}F_{32-\delta}$). Крім того, така формула явно вказує на тісну спорідненість даної

сполуки з структурою Na₇Zr₆F₃₁. Тут потрібно вказати, що один з фторидних іонів структури $Tm_{13}F_{32-\delta}$, з статистичною ймовірністю 50% (по аналогії з описом структури Na₇Zr₆F₃₁) перебуває в одному з двох можливих місць у кристалічній гратці.

Слід зазначити, що фаза TmF_{2,40±0,02}, вочевидь, тотожна зі знайденою Каталано та інтерпретована як "TmF₂" [15] з параметром решітки a = 5,597Å, який відповідає формульному об'єму V' = 43,833Å³.

Будова нестехіометричних фторидів європію [22, 58]

Як і в системі YbF₂-YbF₃ у випадку нестехіометричних сполук європію ЕuF_x були ідентифіковані чотири фази в інтервалі 2,30< x < 2,43:

 $Eu_{3}F_{7} = Eu_{2}^{II}Eu_{2}^{III}F_{7} (t);$ $Eu_{14}F_{33} = Eu_{9}^{II}Eu_{5}^{III}F_{33} (rh\alpha);$ $Eu_{27}F_{64} = Eu_{17}^{II}Eu_{10}^{III}F_{64} (c\beta);$ $Eu_{13}F_{32-\delta} = Eu_{7+\delta}^{II}Eu_{6-\delta}^{III}F_{32-\delta} (rh\beta).$

Ці фази ізотипні аналогічним фазам системи YbF₂-YbF₃ і їх можна розглядати, як збагачені аніонами фтору надструктури. Геометричні та структурні відношення цих чотирьох структурних типів уже обговорювались в системі YbF₂-YbF₃. В табл. 1.3 приведені параметри решітки відповідно для базових структур та надструктур.

Фази тетрагональна (*t*) та тригональні α і β – є членами гомологічного ряду з загальною формулою Eu_mF_{2m+5} (m = 15, 14, 13). Кубічна фаза $c\beta$ – це комбінація m = 13 і m = 14. Фази t та $rh\alpha$ мають незначну область існування (1-2 мол.%). Після особливо довгої витримки при зниженні температури від 800 до 25 °C (протягом 6 тижнів) не спостерігалось збільшення області існування фаз і експериментально визначений склад відповідав теоретичному. Область існування фази $rh\beta$ для EuF_x обмежена і знаходиться в межах 2,40 $\leq x \leq 2,42$. Дуже цікавим у даному випадку є співставлення даної сполуки з ізотипною Na₇Zr₆F_{31+□}[56].

Пустоти в аніонній підрешітці можуть займати для тригональної *rh*β

сингонії до 50%. Обидві ці формули рівнозначні $Eu_{13}F_{31+\delta} = Eu_{13}F_{32-\delta}$, але друга, з структурної точки зору, переважає ($Eu^{II}_{7+\delta}Eu^{III}_{6-\delta}F_{32-\delta} \leftrightarrow Na_7Zr_6F_{31+\Box}$).

ХВ	Спо-	Струк-	۵Å	с, Å, або	V Å ³	7	$\mathbf{V}' - \mathbf{V}/\mathbf{Z} \mathbf{\hat{\lambda}}^3$
EuF_x	лука	тура	a, A	α, °	v, A	L	$\mathbf{v} = \mathbf{v}/\mathbf{L}, \mathbf{A}$
2,333	Eu_3F_7	Б.	4,0847	5,8004	96,782	2	48,391
	(t) – I	H.	9,1363	17,3943	1451,9	30	48,398
	Eu ₁₄ F ₃₃	Б _h	4,0796	10,0638	145,054	3	48,351
2 2 5 7		Б _{rh}	4,0989	59° 41,3′	48,351	1	48,351
2,337	(rhα)-R	H _h	10,7938	20,137	2030,78	42	48,352
		H _{rh}	9,1568	72° 13,6′6	676,926	14	48,352
2 2 70	Eu ₂₇ F ₆₄	Б	5,7808		193,186	4	48,297
2,370	(cβ)-P	Н	17,3421		5215,6	108	48,293
2,410	Eu ₁₃ F ₃₁ +δ	$\mathbf{b}_{\mathbf{h}}$	4,0727	10,0441	144,281	3	48,094
	Eu ₁₃ F _{32-δ}	Б _{rh}	4,0913	59° 42,0′	48,094	1	48,094
	(rhβ)-R	H _h	14,6861	10,0430	1875,9	39	48,100
		H _{rh}	9,1160	107° 19,2′	625,30	13	48,100

Таблиця 1.3 – Параметри решіток фаз в системі EuF₃-EuF₂

Б – базова структура, Н – надструктура, h – гексагональне представлення, rh – ромбоедричне представлення.

Будова нестехіометричних фторидів самарію [15, 16, 21]

При дослідженні системи SmF₂-SmF₃ авторами [21] одержані фториди різного складу. Так, при відновленні трифториду самарію воднем при 900-1300 °C отримані сполуки складу SmF_{2,40-2,45}, а при використанні SmH₂ як відновника – фториди від SmF_{2,35} до SmF_{2,40}. При відновленні трифториду металічним самарієм у подвійній камері з молібдену отримано сполуки складу SmF_x, де 2,00<x≤2,40. Як і у вище описаних системах з ітербієм [19] та європієм [22], було знайдено чотири нестехіометричні фази: тетрагональну Sm₃F₇ (*t*), тригональні Sm₁₄F₃₃ (*rha*) і Sm₁₃F_{32-δ} (*rhβ*) та кубічну Sm₂₇F₆₄ (*cβ*). Всі ці фази можна описати за допомогою гомологічного ряду Sm_mF_{2m+5}, де *m* = 13, 14, 15; при цьому, кубічна фаза *cβ* є поєднанням фаз з *m* = 13 та *m* = 14. Фаза *rhβ* для SmF_x має малу область існування 2,41<*x*<2,42. Дана сполука є ізотипною до сполуки Na₇Zr₆F_{31+□□}і може бути описана, як Sm^{II}_{7+ δ}Sm^{III}_{6- δ}F_{32- δ}. Кубічна фаза дифториду SmF_{2+x} існує в межах x від 0,00 до 0,17. В області 2,41<x<2,46 для SmF_x було знайдено тригональну фазу, яка відповідає складу Sm₁₃F_{32- δ} (*rh* β). Дані про рефлекси та параметри вищезгаданих сполук представлені в таблиці 1.4.

хв SmF _x	Сполу- ка	Струк- тура	a, Å	c, Å, або α, °	V, Å ³	Ζ	$V' = V/Z, Å^3$
2,333	Sm ₃ F ₇	Б.	4,1056(3)	5,8294(6)	98,258(14)	2	129(7)
	(t) - I	H.	9,1806(4)	17,488(1)	1473,9(1)	30	49,131 (4)
	Sm ₁₄ F ₃₃	Б _h	4,1009(5)	10,101(2)	147,012(4)	3	49,041(12)
2 2 5 7		Б _{rh}	4,1162(5)	59°45,3{7)'		1	
2,557	(rha)-R	H _h	10,8505(9)	20,200(3)	2059,6(4)	42	49,037(9)
		H _{rh}	9,1968(7)	72°18,0(5)'	686,52(12)	14	49,037(9)
2,370	Sm ₂₇ F ₆₄	Б	5,8077(6)		195,89(6)	4	48,973(15)
	(cβ)-P	Н	17,423(1)		5289(1)	108	48,974(10)
2,410	$Sm_{13}F_{31}$	$\mathbf{E}_{\mathbf{h}}$	4,0874(4)	10,100(1)	146,13(3)	3	48,710(10)
	Sm ₁₃ F ₃₂ -δ	\mathbf{E}_{rh}	4,1113(3	59°36,9(5)'	48,710(10)	1	48,710(10)
	(rhβ)-R	H _h	14,736(1)	10,100(1)	1899,4(3)	39	48,703(9)
		H _{rh}	9,1497(7)	107°16,4(2)'	633,1(1)	13	48,703(9)

Таблиця 1.4 – Параметри решіток фаз в системі SmF₃-SmF₂

Б – базова структура, Н – надструктура, *h* – гексагональне представлення, *rh* – ромбоедричне представлення.

Встановлено [15, 16], що при зростанні концентрації фтору в гранецентрованій кубічній структурі фази SmF_{2+x} вона набуває тенденції до переходу в тригональну та тетрагональну сингонію. Вивчення системи SmF₂-SmF₃ дозволило зробити висновок про те, що ймовірно існує дві або більше дискретних фаз в області співвідношеннь F:Sm = 2,00-2,45. Всі вони базуються на заміні тризарядних катіонів на двозарядні в катіонній підрешітці з міжвузловими аніонами фтору. Іони фтору в першу чергу займають міжвузлові позиції до тих пір поки співвідношення F:Sm не сягає 2,25. Це відповідає початку утворення тригональної сингонії *гha*. Подальше заповнення іонами F⁻ у крайніх позиціях відбувається до того моменту, коли іонів F⁻ стає більше ніж один на елементарну комірку решітки і призводить до утворення тригональної сингонії *гhβ*.

В роботі [16] при дослідженні системи SmF₂-SmF₃ встановлено, що границя максимального насичення відповідає утворенню фази SmF_{2,46±0,2}, однак, ромбоедрична геометрія решітки краще описується формулою SmF_{2,50}, навіть, якщо справжня елементарна комірка містить тільки два іона самарію. Один іон може бути розташований в центрі, а інший – спільний для сусідніх елементарних комірок. Якщо один з цих іонів є Sm³⁺, то хімічний склад елементарної комірки буде Sm₂F₅ або SmF_{2,50}. Зменшення кута α ромбоедра є сумісним з розташуванням тривалентного іона самарію в центрі елементарної комірки. Ця фаза остання в ряду нестехіометричних фаз самарію.

Не виключено, що нестехіометричні фази в системі SmF₃-SmF₂, можна представити у вигляді гомологічного ряду Sm_nF_{3n-6}, де 6<*n*<11. Одну з меж, виходячи з приведеної вище формули, не було виявлено, а саме фази складу SmF_{2,25}. Її відсутність не протирічить існуванню гомологічного ряду сполук Sm_nF_{3n-6} тому, що в подібних системах (LnF₃-LnF₂, Ln = Eu, Yb) було синтезовано граничну сполуку LnF_{2,25}. Дуже вузька область існування тетрагональної фази представлена тільки одним співвідношенням F:Sm = 2,33.

1.3. Властивості фторидів рідкоземельних елементів нижчих ступенів окиснення

Властивості фторидних сполук лантаноїдів нижчих ступенів окиснення мало вивчені. Відомо, що дифториди лантаноїдів плавляться вище відповідних трифторидів (~1400 °C). З фторидами лужних металів дифториди РЗЕ утворюють сполуки складу $MLn^{II}F_3$. З фторидом алюмінію дифторид європію та ітербію утворює сполуку ізоструктурну SrAlF₅ [59-61].

При нагріванні до температур вище 1000 °С тверді розчини типу LnF_{2+x} (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) диспропорціонують по реакції [15, 19-22]:

$$3LnF_{2+x} \leftrightarrow (2+x) LnF_3 + Ln$$
,

утворюючи при цьому сполуки РЗЕ вищого ступеню окиснення та лантаноїд. При витримуванні суміші різновалентних фторидів ітербію в вакуумі в температурному інтервалі 1000-1600 °С виявлено, що найбільш стійкою сполукою є YbF_{2,37} [62]. При нагріванні сполук LnF_{2+x} в платиновому посуді вище 1000 °С, платина руйнується з утворенням інтерметалідів складу LnPt_x.

При нагріванні дифториду лантаноїду в присутності кисню відбувається його взаємодія з утворенням оксофториду по реакції [30]:

$$4LnF_2 + O_2 = 2LnF_3 + 2LnOF.$$

Подальше нагрівання суміші трифториду та оксофториду РЗЕ призводить до утворення більш складного оксофториду складу Ln₃O₂F₅:

$$LnF_3 + 2LnOF = Ln_3O_2F_5$$
,

який розкладається з вивільненням кисню, утворюючи сполуку Ln₃OF₅:

$$Ln_3O_2F_5 = Ln_3OF_5 + 1/2O_2$$

Дослідження оптичних спектрів Ln²⁺ у фторидах лужноземельних металів (та в інших фторидах) знайшло практичне застосування в квантових оптичних генераторах [63, 64]. Двозарядні іони в склі на основі фториду берилію стабільні та не окислюються при нагріванні навіть до температури розм'ягчення скла.

В роботі [65] описано синтез та флуоресцентні властивості фторалюмінатного скла, допованого іонами двовалентного європію. В зразках скла, яке містить $Eu^{2+} \le 1$ мол.% при ультрафіолетовому опромінені максимум флуоресценції знаходиться при 250, 360 та близько 400 нм. Із збільшенням концентрації Eu^{2+} інтенсивність смуги випромінювання при 360 нм зменшується, а смуга при 400 нм зсувається в довгохвильову область спектру.

Унікальні фізико-хімічні властивості фторидних сполук РЗЕ відкривають перспективи їх використання як легуючих компонентів у виробництві оптичних матеріалів: сенсорів, які працюють в УФ, видимому та середньому діапазоні частот, світловодів, концентраторів сонячної енергії. Кристалічні сполуки та скло, леговані фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, рекомендовані до використання в запам'ятовуючих пристроях, при виготовленні волоконних низькотемпературних лазерів [3, 66].

Для стабілізації скла взагалі та фторцирконатного скла зокрема, а також регулювання його в'язкості та коефіцієнта переломлення рекомендовано використовувати фториди рідкісноземельних елементів, лужних металів, алюмінію і деяких других елементів [67-70].

В роботі [66] описано методику синтезу скла ZrF_4 -BaF₂-NaF-LaF₃-AlF₃ (ZBLAN) з вмістом європію від 2 до 6 мол.% в різних ступенях окиснення. Було виявлено, що існують певні проблеми при синтезі склоутворюючих композицій з невисоким (до 6,0 мол.%) вмістом EuF₂. Виконані дослідження показали, що відновлення трифториду європію такими відновниками як H₂, Ca, Al, NaH, LiH, LiBH₄, ZrH_{1,9} тощо, безпосередньо в розплавленній вихідній склоутворюючій композиції не забезпечує синтез зразків скла із вмістом EuF₂, вищим за 2,0 мол.%. Не вдалось отримати скло з високим вмістом дифториду європію і при безпосередньому додаванні в шихту попередньо синтезованого EuF₂. Тільки відновленням гідридом кальцію (CaH₂), при додаванні безпосередньо перед процесом формування скла, дозволило збільшити вміст Eu²⁺ до 6 мол.% [66].

Кристали флюориту CaF₂ з домішками SmF₂ можуть бути використані як молекулярні підсилювачі для лазерної оптики. Такі квантові генератори випромінюють червоне світло з довжиною хвилі 708мµ [1]. Ефект квантової генерації також спостерігається і для інших двовалентних лантаноїдів, наприклад, тулію та диспрозію [71].

1.4 Висновки до розділу 1. Обгрунтування мети та завдань дослідження

Аналіз сучасного стану досліджень з хімії рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення показав, що синтезу таких сполук та дослідженню їхніх властивостей останнім часом приділяється значна увага [26, 33, 63, 66-70, 72-74]. Інтенсивне дослідження фторидів рідкісноземельних елементів різних ступенів окиснення обумовлене їх унікальними фізико-хімічними властивостями [1, 2, 26, 54, 71].

Фториди РЗЕ різних ступенів окиснення завдяки високій уніполярній провідності за аніонами фтору відкривають привабливі перспективи для створення електродних та електролітних матеріалів твердотільних хімічних джерел струму, сенсорів, йон-селективних електродів, генераторів фтору [74, 75]. Завдяки низькочастотним фононам, характерним для кристалічних граток деяких фторидів РЗЕ, вони привабливі для створення люмінофорів [73] та лазерів, що працюють в імпульсному та непервному режимах [13, 64, 74]. Іони деяких РЗЕ з незаповненою 4f (4 $f^{n}5d^{0-1}$) внутрішньою конфігурацією електроної оболонки мають унікальні енергетичні характеристики, що дозволяє сполуки на їхній основі, зокрема фториди, вважати перспективними люмінофорних матеріалів для створення 3 фоном низьким автофлуоресценції, вузькими смугами люмінісценції та фотостабільністю, високим квантовим виходом люмінісценції для біомедичних досліджень [74, 76].

Фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення добре зарекомендували себе як легуючі добавки при виготовленні оптичних матеріалів, зокрема фторцирконатного скла, сенсорів, які працюють в УФ, видимому та середньому діапазоні частот, світловодів, концентраторів сонячної енергії. Кристалічні сполуки та скло, леговані фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, використовують в запам'ятовуючих пристроях, при виготовленні волоконних низькотемпературних лазерів [3, 66]. Переваги при виготовленні оптичних матеріалів з вмістом фторидів РЗЕ у порівнянні з іншими сполуками забезпечують: прозорість в широкому спектральному діапазоні (від 0,2 до 6 мкм), низькочастотні фононні спектри, що перешкоджають виникненню багатофононної релаксації оптичних збуджень, висока механічна стійкість та стійкість до вологи.

Незважаючи на те, що станом на сьогоднішній день виконана значна кількість досліджень із синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та вивченню їхніх властивостей, областей застосування, малоенергоємні та маловитратні методи синтезу таких сполук у кількостях, придатних для практичного використання, практично не розроблені. Не в повній мірі досліджені властивості таких сполук, зокрема, спектральні характеристики, електропровідність, склоутворююча здатність. Обмежена інформація щодо склоутворення у фторидному склі, яке містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення, взаємозв'язок між природою фториду РЗЕ та здатністю утворювати скло, його оптичними властивостями.

З огляду на зростаючий інтерес до фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення та попит на них, розробка методів синтезу зазначених сполук та їх ідентифікація, дослідження властивостей та прогноз використання є безумовно актуальною не лише прикладною, але й науковою задачею.

РОЗДІЛ 2

РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі описано використані реактиви, їх характеристику та методику попередньої підготовки, методи аналізу синтезованих сполук, умови проведення експериментів з дослідження властивостей та обладнання, яке для цього використовували.

Процеси, покладені в основу синтезу нестехіометричних фторидів рідкісноземельних елементів (самарію, європію, тулію, ітербію), та властивості синтезованих сполук, досліджували методами диференціальнотермічного, рентгенофазового (РФА), хімічного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії дифузного відбиття, спектроскопії ядерного резонансу та імпедансної спектраскопії.

2.1. Використані реактиви

Для досліджень використовували наступні реактиви (табл. 2.1.).

Сполука	Марка	Сполука	Марка	Метал	Марка
NaF	Х. Ч.	ZrF ₄	Х.Ч.	Zr	монокр.
BaF_2	Х. Ч.	Na ₂ O ₂	ч.д.а.	Sm	M-1
La_2O_3	Х. Ч.	NH ₄ F	Х. Ч.	Eu	M-1
Sm_2O_3	Х. Ч.	NH ₄ HF ₂	Х. Ч.	Tm	M-1
Eu_2O_3	Х. Ч.	КОН	Х. Ч.	Yb	M-1
Tm_2O_3	Х. Ч.	$Na_2S_2O_7$	Х. Ч.		
Yb ₂ O ₃	Х. Ч.	Na ₂ CO ₃	Х. Ч.		
SiO ₂	ч.д.а.	K ₂ CO ₃	Х. Ч.		
YbF ₃	99,9%				

Таблиця 2.1 – Характеристика використаних реактивів

Цирконій (монокристалічний) – одержаний йодидним методом. Для досліджень використовували сублімований тетрафторид цирконію марки

"х.ч.". Температура плавлення ZrF₄ – 912±0,5 °C, кипіння – 918 °C. При температурі 903 °C сублімує [77].

Перед проведенням дослідів для видалення залишків адсорбованої води тетрафторид цирконію ZrF₄ прогрівали при 500 °C з трикратним надлишком фториду амонію NH₄F. Отриманий фторцирконат амонію розкладали у вакуумі (~ 1 Па) при 800–850 °C [78].

2.2. Синтез вихідних сполук

Синтез трифторидів рідкісноземельних елементів

Для синтезу фторидів РЗЕ (II), фторцирконатів РЗЕ (II) та скла на їх основі використовували трифториди РЗЕ (лантану, самарію, європію, тулію, ітербію), які синтезували шляхом осадження із нітратних розчинів за допомогою фториду (біфториду) амонію.

Оксиди РЗЕ ("х.ч.") розчиняли в азотній кислоті (1:1). З отриманих розчинів за допомогою розчину фториду (біфториду) амонію осаджували відповідний фторид [79]. Синтез трифторидів рідкісноземельних металів можна представити наступними рівняннями:

 $Ln_2O_3 + 6HNO_3 = 2Ln(NO_3)_3 + 3H_2O$ $Ln(NO_3)_3 + 3NH_4F = LnF_3 + 3NH_4NO_3.$

При цьому утворювались білі аморфні осади кристалогідратів LnF₃·0,5H₂O (Ln = La, Sm, Eu, Tm, Yb). При поступовому нагріванні отриманих осадів у вакуумі до 250 °C та витримці при цій температурі протягом 2-3 год фториди втрачали кристалізаційну воду. Для повного зневоднення отримані фториди змішували з біфторидом амонію та прожарювали у вакуумі при 500–600 °C протягом 2-3 год до повного видалення NH₄HF₂.

Синтез фторцирконатів РЗЕ(ІІ)

Для одержання фторцирконатів P3E(II) складу $LnZrF_6$, де Ln(II) = Sm, Eu, Tm, Yb [80, 81], використовували наступні методи синтезу:

 <u>Твердофазний синтез.</u> Тетрафторид цирконію та фторид РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) нижчого ступеню окиснення змішували в мольних співвідношеннях 1:1, завантажували в кварцові ампули, з яких відкачували вакуумним насосом повітря (~ 1 Па) та запаювали. Ампули поміщали в піч шахтного типу, витримували при температурі 700–800 °C протягом 3-6 год. і охолоджували до кімнатної температури в режимі виключеної печі. Синтез відбувався за наступною реакцією:

$$LnF_{2+x} + ZrF_4 \rightarrow LnZrF_{6+x};$$
(2.1)

LnF_{2+x} синтезували за власною методикою, що детально буде описана в розділі 3.1.

2. <u>Відновлення трифторидів РЗЕ до LnF_{2+x} цирконієм.</u> Реакційну суміш ZrF₄ + LnF₃ у заданому співвідношенні ретельно перетирали в агатовій ступці, змішували з порошком цирконію з розміром часток не більше 0,1мм. Отриману шихту поміщали в кварцеву ампулу, відкачували повітря (до тиску не вищого за ~ 1 Па) та запаювали. Ампули поміщали в піч шахтного типу, витримували при температурі 700-800 °C протягом 3-6 год. і охолоджували до кімнатної температури в режимі виключеної печі, при цьому відбувалась наступна взаємодія:

$$LnF_3 + 3/4ZrF_4 + 1/4Zr \rightarrow LnZrF_6$$
(2.2).

Синтез склоподібних фаз

Синтез склоподібних фаз для визначення умов склоутворення в системах типу ZBNL (мол.%) {ZrF₄(53,5)-BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)} шляхом часткового, або повного заміщення фторидів барію та лантану фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, проводили наступним чином.

Наважки зневоднених вихідних компонентів в заданому співвідношенні перетирали в агатовій ступці, завантажували в платиновий тигель, який поміщали в піч шахтного типу в атмосфері аргону, попередньо нагріту до 650–850 °C. Після плавлення вихідної шихти, розплав перемішували платиновою мішалкою та витримували при заданій температурі протягом 2-3 год. Отриманий гомогенний розплав охолоджували шляхом швидкого виливання розплаву на платинову або скловуглецеву пластинку (швидкість охолодження 15-20 град/с). Синтезовані таким чином склоподібні зразки використовували для подальшого синтезу нових зразків скла, легованих фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, та дослідження їхніх властивостей.

2.3. Методи дослідження

2.3.1 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) продуктів синтезу виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з СиК_а-випроміненням методом порошку з комп'ютерною реєстрацією вихідного сигналу. Зйомку рентгенограм виконували з фокусуванням за схемою Брега-Брентано в інтервалі кутів 10÷90 град. з кроком 0,04-0,05 град. та експозицією 3-5 с. Похибка приладу складала 0,01%. Розшифровку результатів РФА здійснювали за допомогою комп'ютерних програм X-ray та "Match!", а також бази рентгенографічних даних міжнародного центру ASTM [82]. На підставі отриманих результатів за зазначених више програм визначали фазовий допомогою склад. розраховували параметри та індекси hkl елементарних комірок синтезованих сполук.

Вклад похибки приладу у визначення міжплощинних відстаней (*d*) становив ≈0,0008%.

Для оцінки похибки обрахунку параметрів кристалічної гратки визначали середньоквадратичне (σ) та абсолютне (δ) відхилення за формулами [83, 84]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - x)^2}$$
(2.1),

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=i}^{n} |x_i - \overline{x}| \tag{2.2}$$

n — кількість елементів вибірки, x_i — і-елемент вибірки; \bar{x} — середнє арифметичне вибірки.

2.3.2. Спектральні методи аналізу

IЧ-спектри зразків записували в частотному діапазоні 4000–200 см⁻¹ за допомогою спектрометра Specord-80M на таблетованих з бромідом калію або йодидом цезію зразках.

Наважку зразка (1 мг) перетирали в агатовій ступці з ~ 2 г попередньо просушеного безводного броміду калію або йодиду цезію та пресували у таблетки. Отримані інфрачервоні спектри порівнювали зі спектрами відомих речовин, описаних в літературі. Кожну смугу відносили до відповідних коливань зв'язків різних елементів, на підставі чого встановлювали склад синтезованих сполук.

Спектроскопію дифузного відбиття полікристалічних зразків синтезованих сполук досліджували на спектрофотометрі "Lambda 9" (Perkin-Elmer) в діапазоні 200-2500 нм. Спектри дифузного відбиття записували відносно зразку порівняння (оксиду магнію) в координатах $F(R) = f(\lambda, нм)$, де F(R) - функція Кубелки-Мунка, за допомогою спеціальної приставки вкюветах з товщиною шару досліджуваного зразку 3 мм. 3 метою отриманняпостійних спектральних характеристик зразки ретельно перетирали вагатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів. Точність калібруванняосі довжин хвиль в ультрафіолетовій та видимій області спектру складала $<math>\pm 0,2$ нм, а в інфрачервоній — $\pm 0,8$ нм. Похибка вимірювання за шкалою поглинання (функції Кубелки-Мункака F(R)) складала 0,0001% в ультрафіолетовій області та 0,002% при 1690 нм.

Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою автоматизованого дифракційного спектрометра СДЛ-1 з ФЕУ-79 в області 400-670 нм. Збудження люмінесценції відбувалось ртутною лампою ДРШ-250, УФ-випромінювання відділяли світлофільтром УФС-2. Необхідні смуги виділяли із спектру випромінювання джерела за допомогою монохроматора МСД-1, приймачем слугував фотопомножувач ФЕУ-106.

2.3.3. Диференціально-термічний аналіз

Дослідження взаємодії нестехіометричних фторидів РЗЕ з тетрафторидом цирконію, а також визначення характеристик склоподібних систем (t_g – температура силування, t_x – температура кристалізації, $t_{пл.}$ – температура плавлення) проводили за допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА) на деріватографі марки Derivatograph Q1500 system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в кварцевих чи платинових тиглях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання – 20-800 °C, швидкість нагрівання – 10 град/хв. Похибка визначення приладу становила ±1 град.

Наважку речовини (0,5-1,0 г) перетирали в агатовій ступці і переносили в кварцевий чи платиновий тигель, який поміщали в нагрівний елемент деріватографічної установки та продували аргон.

2.3.4. Визначення провідності фторидних сполук лантаноїдів мостовим методом на змінному струмі

Електропровідність вивчали за допомогою мосту змінного струму Р5083 в інтервалі температур 773–298 К при частоті 70 кГц в атмосфері аргону. Зразки пресували в таблетки діаметром 8 мм і товщиною 2,0-2,5 мм при 150-200 атм, на поверхню яких для зменшення перехідного опору та забезпечення надійного контакту з струмопідводами наносили срібло. З метою зменшення впливу пористості досліджуваних зразків на провідність їх пресували в одних і тих же умовах із дрібнодисперсних часток розміром не більше за 63 мкм. Досліджуваний об'єкт поміщали в трубчату кварцову піч з терморегулятором, в якій створювали захисну атмосферу аргону. Похибка визначення товщини та площі контакту становили: 0,002 та 0,0025 см, відповідно. Точність вимірювання опору зразка складала ±0,02/0,002.

Питому електропровідність о розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/S \cdot R,$$

де *l* – товщина таблетки, *S* – площа контакту, *R* – опір таблетки.

Похибка обрахунку питомої електропровідності становила 0,75%.

2.3.5 Вимірювання електронної складової провідності та чисел переносу

Електронну складову провідності визначали поляризаційним методом Хебба-Вагнера в електрохімічній комірці:

(-) Ni+NiF₂+CaF₂ |
$$Sm_{27}F_{64}$$
 | Pt (+).

За допомогою електронного потенціостата IPC-Pro термостатовану при температурі 673 К комірку з кроком 0,2 В поступово поляризували в інтервалі потенціалів 0,4 - 4,0 В. Протікаючий через комірку струм вимірювали мультиметром ABM-4307. Похибка вимірювання становила 1,5%.

2.3.6 Метод імпедансної спектрометрії

Дослідження проводились з використанням двоелектродної схеми з блокуючими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Для дослідження використовували пресований циліндричний зразок полікристалічної сполуки Sm₂₇F₆₄ діаметром 8 мм і товщиною 3,6 мм.

Струмопідвідними контактами слугували платинові електроди. Вимірювання проводили в діапазоні температур 300-623 К.

2.3.7 Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

Для встановлення рухливості іонів фтору в отриманих нестехіометричних фторидах рідкісноземельних елементах використано метод ЯМР на ядрах ¹⁹F.

Спектри ЯМР ¹⁹F записували на спектрометрі Bruker AVANCE AV 400 (частота 376 МГц) в області температур (293-473) \pm 2 К. Хімічний зсув (δ в м.ч.) вимірювали щодо еталона C₆F₆ з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти - ΔH) вимірювали в кГц з похибкою не більше 1%. Обробку отриманих експериментальних даних проводили з використанням комп'ютерних програм MestReNova та MagicPlot.

2.3.8. Елементний аналіз

Методика визначення лантаноїдів

Для переведення фторидів РЗЕ в розчин їх сплавляли з пероксидом натрію (Na₂O₂ – 480 °C), або персульфатом натрію (Na₂S₂O₇) чи сумішшю карбонатів натрію та калію (Na₂CO₃ + K₂CO₃) при 1000 °C в платиновому тиглі.

<u>Хід визначення</u>: Наважку 0,25 г фториду РЗЕ сплавляли в фарфоровому тиглі з перекисем натрію. Сплав вилуговували в 100 мл дистильованої води та залишали на ніч для кращої коагуляції осаду. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою та розчиняли в хлороводневій кислоті (HCl 1:1). Відповідно до методик [85, 86], рідкісноземельні елементи (P3E) в нейтральному розчині можна титрувати розчином трилону Б (комплексону-III). Для запобігання окиснення деяких з них до розчину, що аналізується, додавали розчин аскорбінової кислоти. Сильнокислий розчин спочатку нейтралізували до pH 2, після чого додавали невелику кількість аскорбінової кислоти. Отриманий розчин розбавляли з таким розрахунком, щоб концентрація лантаноїду (Ln) не перевищувала 0,001 М. До аліквотної частини розчину додавали 20 мл аміачного буферного розчину і титрували 0,001 N розчином комплексону-ІІІ в присутності індикатору (еріохром чорний Т) до появи синього забарвлення. Процентний вміст лантаноїду розраховували за формулою:

$$\%P3E = \frac{T \cdot A \cdot V}{g} \cdot 100\%,$$

де Т – титр 0,001М трилону Б, А – об'єм (мл) трилону Б, що витрачено на тритрування наважки, V – загальний об'єм (мл), в якому розчинена наважка масою *g*.

Методика визначення цирконію

Для визначення вмісту цирконію наважку речовини (0,25 г) сплавляли з 10-кратним надлишком суміші карбонатів натрію та калію (Na₂CO₃ + K₂CO₃) при 1000 °C в платиновому тиглі. Сплав розчиняли в хлороводневій кислоті (1:1).

Цирконій визначали об'ємним методом шляхом титрування розчином трилону Б в кислому середовищі (рН 1–2) [87, 88] в присутності ксиленолового оранжевого (індикатор) [85].

<u>Хід визначення</u>: До розчину, що містить 30-50 мг цирконію в 100 мл, приливали аміак (тільки до початку утворення осаду). Потім вимірювали об'єм розчину і з розрахунку на кожних 100 мл розчину додавали 3 мл конц. HCl або HClO₄ чи 1 мл H₂SO₄ та кип'ятили, щоб розкласти всі продукти гідролізу. Отриманий розчин охолоджували приблизно до 50 °C, додавали ксиленоловий оранжевий і титрували 0,01М розчином трилону Б (повільно при наближенні до точки еквівалентності) до зміни червоного забарвлення в жовтий колір. Вміст цирконію визначали за формулою:

$$\% Zr = \frac{T \cdot A \cdot V}{g} \cdot 100\%,$$

де T – титр 0,01М трилону Б по цирконію, А – об'єм (мл) трилону Б, що витрачено на тритрування наважки, V – загальний об'єм (мл), в якому розчинена наважка масою g.

Методика визначення фтору

Для визначення фтору в ди- та трифторидах РЗЕ наважку сплавляли з перекисом натрію (Na₂O₂) при 500 °C в керамічному тиглі. При наявності в зразку цирконію наважку сплавляли з сумішшю карбонатів натрію та калію (Na₂CO₃ + K₂CO₃) в присутності SiO₂ при 1000 °C [75, 76]. Сплав обробляли гарячою дистильованою водою (75-80 °C). Розчин відділяли від осаду фільтруванням. У фільтраті визначали фтор за допомогою фторселективного електроду [89-91] на приладах ЕВ-74 та «Иономер И-160 М» в присутності буферного розчину БРОІС (pH 5-5,5), попередньо побудувавши калібровочний графік по стандартним розчинам фториду натрію.

Методи відокремлення РЗЕ від цирконію

Цирконій відокремлюється від рідкісноземельних елементів за допомогою щавлевої кислоти тому, що він утворює легко розчинний оксалатний комплекс [86].

Розчин, який містить солі РЗЕ (самарію, європію, тулію, ітербію), нейтралізували аміаком до появи осаду, нагрівали до 50-60 °С та осаджували 40-50 мл 10 %-ного розчину щавлевої кислоти [85]. Сироподібний осад, що утворюється, через деякий час стає кристалічним та добре осідає на дно. Оксалати РЗЕ відфільтровували через подвійний фільтр, після чого просушений осад разом з фільтром обережно озолювали та прожарювали.

Вміст рідкісноземельного металу в системах LnF_{2+x} –ZrF₄ (LnF₃–ZrF₄– Zr), де Ln – Sm, Eu, Tm, Yb, після протікання взаємодії між складовими компонентами реакційної суміші визначали в такій послідовності: наважку продуктів взаємодії (сольова та металічна фази) окислювали киснем повітря, прожарюючи її на повітрі при температурі 500-600 °C до постійної маси. Отриману суміш оксидів цирконію та рідкісноземельного металу, а також металічних цирконію та РЗЕ розчиняли в 20 %-ному розчині азотної кислоти. В результаті чого оксиди рідкісноземельних металів переходили в розчин, тоді як оксид цирконію, а також фториди РЗЕ, що не вступили в реакцію обміну, залишалися в осаді. Нерозчинний в розбавленій кислоті осад відфільтровували та прожарювали при температурі 400-500 °С до постійної маси. За різницею маси зразків після окислення киснем повітря (перше прожарювання) та після розчинення в азотній кислоті (друге прожарювання) визначали ступінь відновлення фторидів РЗЕ за формулою:

$$X = \frac{g_1 - g_2}{g} \cdot 100\%,$$

де X - ступінь відновлення фторидів РЗЕ, g_1 – маса зразка після першого прожарювання, g_2 – маса зразка після другого прожарювання, g – загальна маса зразка. Для підтвердження результатів гравіметричного аналізу азотнокислий розчин рідкісноземельного металу титрували розчином трилону Б в присутності еріохром-чорного Т.

Для прикладу описано методику хімічного аналізу фториду ітербію нижчого ступеню окиснення.

Наважку зразка 0,1 г сплавляли з 1 г перекисню натрію при температурі 500 °С протягом 1 год. Сплав вилуговували 100 мл гарячої дистильованої води та залишали на ніч для кращої коагуляції осаду. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою та розчиняли в 50 мл соляної кислоти (1:1) при кип'ятінні. Сильнокислий розчин спочатку нейтралізували до рН 2 10 %ним розчином аміаку, після чого додавали 10 мл 10%-ного розчину аскорбінової кислоти. Отриманий розчин переводили в мірну колбу об'ємом 250 мл. Аліквотну частину об'ємом 10 мл поміщали в конічну колбу об'ємом 300 мл, доливали 100 мл дистильованої води, 20 мл аміачного буферу та на кінчику шпателю індикатор еріохром чорний Т {суміш індикатору еріохром чорний Т з NaCl (1:100)}. Аміачний буферний розчин готували наступним чином: 54 г хлориду амонію розчиняли у воді, приливали 350 мл 25%-ного розчину аміаку і доводили водою до об'єму 1 л. Приготовлений розчин відтитровували на мікробюретці 0,05 N розчином трилону Б до переходу рожевого забарвлення в синє. На титрування аліквотної частини пішло 1,12; 1,13; 1,14 мл трилону Б. Вміст ітербію в даному зразку який становив 81,47 % мас. Похибка визначення становила 0,72 %.

Для визначення вмісту фтору в сполуці наважку зразка масою 0,1 г сплавляли з 1 г перекисню натрію при 500 °С протягом 1 год з додаванням 0,5 г діоксиду кремнію для запобігання втрат фтору. Сплав обробляли ≈ 100 мл гарячої дистильованої води (75-80 °C). Розчин відділяли від осаду фільтруванням. Водну витяжку переносили в мірну колбу на 100 мл і доводили до мітки. Перед вимірюванням вмісту фтору строїли калібровочну криву з еталонних розчинів. Еталонні розчини готували розчиняючи 2,0994 г NaF (ос.ч.) в 0,5 л дистильованої води. Розчини з концентрацією 10⁻²-10⁻⁴ моль/л готували з вихідного розчину методом розбавлення в 10, 100 та 1000 раз, відповідно. Для побудови калібровочної кривої відбирали по 5 мл кожного стандартного розчину і 5 мл буферного розчину БРОІС (Буферний розчин БРОІС з pH = 5,5 готували наступним чином. 490 г ацетата натрію (CH₃COONa·3H₂O) розчиняли в 500 мл дистильованої води додавали 23 мл льодяної оцтової кислоти і доводили водою до 1 л). Показники електродного потенціалу Е вимірювали на фторселективному електроді на приладі «Иономер И-160 М» представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Залежність mV від концентрації іонів фтору в еталонних

зразках.	
Концентрація F ⁻ , моль/л	E, mV
$2 \cdot 10^{-1}$	530
$2 \cdot 10^{-2}$	470
2.10-3	423
$2 \cdot 10^{-4}$	360

По отриманим даним будували калібровочну криву (рис. 2.1) та визначали залежність $E(mV) = -lg(C_F \{monb/n\})$. Визначення електродного потенціалу приготовленого зразка показало 439,4; 439,5; 439,6 mV, що відповідало 18,45;

18,53; 18,60 % мас. F⁻ у зразку. Отже вміст фтору становив 18,53 % мас. Похибка визначення – 0,08 %. Формула сполуки – YbF_{2,07±0,01}.



Рисунок 2.1 – Залежність електродного потенціалу від логарифму концентрації іонів фтору.

РОЗДІЛ З

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФТОРИДІВ ТА ФТОРЦИРКОНАТІВ РЗЕ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ

3.1 Синтез фторидів лантаноїдів нижчих ступенів окиснення

В першому розділі була приведена характеристика відомих на сьогодні методів синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Було відмічено, що для них характерна висока енергоємність та питома витрата реагентів, невисока продуктивність та необхідність використання спеціального герметичного та жаростійкого обладнання.

Так, наприклад, згідно відомому методу [18, 24] синтез фторидів РЗЕ здійснюють відновленням трифторидів нижчих ступенів окиснення однойменними РЗЕ у вакуумі в температурному інтервалі від 1000 до 1900 °С в запаяних ампулах з танталу або молібдену (табл. 3.1). Рекомендовано для цього використовувати також двокамерні молібденові реактори [24], що мають ефузійний отвір та діафрагму між камерами для регулювання потоку парів відновника. Згідно іншому методу [30, 31] при синтезі як відновник використовують кремній. До недоліків даного способу слід віднести великий надмір трифториду європію у вихідній реакційній суміші, що ускладнює (дифториду європію) розділення цільового продукту та вихідних компонентів (EuF₃ та Si) і, як результат, не дозволяє отримувати цільовий продукт високої чистоти. Крім того, синтез здійснюють у дві стадії, на кожній з яких необхідні операції подрібнення та пресування. Завершують синтез при високих температурах (1000-1100 °C). Для отримання фторидів окиснення запропоновано використовувати РЗЕ нижчих ступенів ЯК відновник водень [13, 24]. До недоліків даного методу слід віднести його високу довготривалість необхідність енергоємність, та використання спеціального герметичного та жаростійкого обладнання, бо як відновник використовують вибухонебезпечний при високих температурах водень.

Таблиця 3.1 – Відомі методи синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів

Використання складного обладнання	Використання складного обладнання				
Sm. Eu. Tm. Yb (двокамерного реактору) для забезпечен	(двокамерного реактору) для заоезпечення				
високої температури, вакуума; використ	високої температури, вакуума; використання				
2-5 кратного надлишку відновника,	2-5 кратного надлишку відновника,				
отримання малої кількості продукту	отримання малої кількості продукту				
водень Висока температура, вибухонебезпечніс	ть,				
видалення шкідливих продуктів синтезу					
Утворення побічних летких сполук (фто	Утворення побічних летких сполук (фториди				
Si, B, Ge елементів-відновників), забруднення	елементів-відновників), забруднення				
синтезованих фтори дів РЗЕ відновнико	синтезованих фтори дів РЗЕ відновником				
Висока температура,	Висока температура,				
вуглець неповне відновлення, забруднення прод	неповне відновлення, забруднення продукту				
відновником	відновником				
необхідність розділення електродних	Необхідність розділення електродних				
просторів, утворення газоподібних прод	просторів, утворення газоподібних продуктів				
на електродах					
Zr. Al Co. Ма. Висока температура та неповне відновл	ення,				
итерия и са, мед. Забруднення цільового прод	цукту				
Нд(Na) відновником	5 5				
рентгенівські, Можна реалізувати, як правило, лише в					
ультрафіолетові, матриці кристалу (CaF ₂ , SrF ₂), луже малий					
у-промені вихіл					

окиснення та їх недоліки

З метою усунення відмічених вище недоліків відомих методів, а також зменшення енергоємності та собівартості синтезу фторидів РЗЕ (II) (Sm, Eu, Tm, Yb), підвищення його інтенсивності за рахунок зміни режиму відновлення та відмови від використання спеціального обладнання високої вартості нами було розроблено новий метод синтезу [92, 93].

В основу розробленого методу, як і в відомому [18, 24], покладено відновлення трифторидів вище перерахованих РЗЕ однойменним металом в твердому стані.

Мета розробки досягається за рахунок того, що синтез здійснюють твердофазною взаємодією між трифторидом РЗЕ та однойменним рідкісноземельним металом при співвідношенні компонентів (мол.) LnF₃:Ln
= (1,9–2,0):1, де (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) при ступінчатому нагріванні від (650-700) °C до (750-900) °C з наступним охолодженням у режимі виключеної печі, причому тривалість ізотермічної витримки в зазначених температурних інтервалах складає (0,3-0,5) та (0,6-0,8) год/г реакційної суміші, а розмір часток метала-відновника не перевищує 1,5 мм [93].

За рахунок твердофазної взаємодії метал-відновник (РЗЕ) та окисник (трифторид РЗЕ), на відміну від відомого методу [18, 24], знаходяться у безпосередньому контакті протягом всього періоду синтезу на різних стадіях нагрівання, що знімає транспортні обмеження доставки реагентів до міжфазної реакційної зони РЗЕ/трифторид РЗЕ. Слід відзначити, що у способі синтезу [18, 24] інтенсивність відновлення з часом падає, оскільки на міжфазній межі утворюється проміжний шар фторидів РЗЕ, який гальмує P3E дифузію парів ЛО трифториду P3E. ШО не прореагував. Експериментально встановлено, що розмір часток, який не впливає на інтенсивність відновлення, не повинен перевищувати 1,5 мм. Самооновлення міжфазної реакційної зони у даному способі досягається за рахунок ступінчатого нагрівання протягом заданого періоду часу та режимом охолодження. При зазначених вище умовах синтезу проміжний шар фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення на міжфазній поверхні РЗЕ/трифторид РЗЕ руйнується за рахунок різних коефіцієнтів лінійного розширення.

На відміну від методу [18], розроблений нами метод синтезу можна реалізувати в герметичному реакторі в тиглях (ампулах) із кварцу, корунду, скловуглецю, вуглецю або нержавіючої сталі. Відомо [94, 95], що при високих температурах завдяки випаровуванню РЗЕ здатні утворювати на внутрішній поверхні ампул так звані "дзеркала". Це обумовлено конденсацією парів лантаноїду і залежить від температурного режиму синтезу. Конденсат РЗЕ на стінках ампул відіграє захисну функцію під час синтезу, запобігаючи взаємодії компонентів вихідної реакційної суміші із матеріалом ампул. €:

- взаємодія між компонентами у твердій фазі;
- режим синтезу (двостадійне нагрівання в заданому температурному інтервалі протягом заданої тривалості);
- втричі менша кількість відновника (РЗЕ).

Розроблений метод можна проілюструвати наступними прикладами.

Для синтезу було взято 7,180 г YbF₃ у вигляді тонкодисперсного порошку та 2,701 Yb, нарізаного у вигляді стружки з розмірами ~1,0 мм. Співвідношення (мол.) YbF₃: Yb складало 2,0. Суміш ретельно перемішували у сухій камері в атмосфері аргону і завантажували у корундовий циліндричний тигель. Тигель поміщали у герметичний кварцовий реактор, в якому було створено вакуум 1·10⁻³ мм рт. ст. Синтез здійснювали в шахтній печі при 680 °С протягом 0,4 год/г реакційної суміші (4 год) на першій стадії та протягом 0,6 год/г реакційної суміші (6 год) на другій стадії. Далі реакційну суміш охолодили в режимі виключеної печі до кімнатної температури. Після YbF₂ синтезу отримано 9,678г продукту стехіометричного складу. Вихід цільового продукту склав 97.9 %. Синтезована сполука після перетирання на порошок мала зелений колір.

Для синтезу було взято 11,68 г SmF₃ у вигляді тонкодисперсного порошку та 4,25г самарію, подрібненого до розміру ~0,9 мм. Співвідношення (мол.) SmF₃:Sm = 2,0. У сухому боксі суміш ретельно змішували, переносили в скловуглецевий тигель і завантажували у герметичний реактор з нержавіючої сталі, в якому створювали вакуум $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Синтез здійснювали при 700 °C протягом 0,3 год/г реакційної суміші (5 год) та при 900 °C протягом 0,6 год/г реакційної суміші (10 год). Потім реакційну суміш охолоджували в режимі відключеної печі до кімнатної температури. Після охолодження реактору одержано 14,5 г порошку червоного кольору складу

SmF_{1,97-2,00} флюоритоподібної структури, характерної для SmF₂. Вихід цільового продукту 91,8 %.

Для синтезу EuF₂ було взято 4,02 г EuF₃ у вигляді тонкодисперсного порошку та 1,54 європію розмірами 1,4 мм. Співвідношення (мол.) EuF₃:Eu=1,9:1. Суміш ретельно перемішували у сухій камері в атмосфері аргону і завантажували у корундовий циліндричний тигель. Тигель поміщали у герметичний кварцовий реактор, в якому створювали вакуум 1.10⁻³ мм рт. ст. Синтез здійснювали в шахтній печі при 650 °С протягом 0,5 год/г реакційної суміші (2,8 год) на першій стадії та при 750 °С протягом 0,8 год/г реакційної суміші (4,4 год) на другій стадії. Далі реакційну суміш охолоджували в режимі відключеної печі до кімнатної температури. Після синтезу отримано 5,0 Г цільової сполуки жовтого кольору V порошкоподібному стані. Вихід 90,1 %. За результатами аналізу склад одержаної сполуки відповідав формулі EuF_{2,11-2,13}. Структура синтезованої сполуки – кубічна.

Для синтезу TmF_{2,38} взято 5,81 г TmF₃ та 2,17 г Tm з розмірами часток 1,0 мм (16 меш). Співвідношення між компонентами реакційної суміші 2,0:1,0. Ретельно змішану суміш компонентів завантажували в сухій камері в атмосфері аргону у вуглецевий тигель, який поміщали в герметичний кварцовий реактор, де створювали вакуум $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Синтез на першій стадії проводили при 700 °C протягом 0,5 год/г реакційної суміші (4,0 год). На другій стадії синтезу температура складала 900 °C, а тривалість 0,7 год/г реакційної суміші (5,6 год). Отримано 4,97 г сполуки тулію з формулою TmF_{2 38} коричневого кольору, яка кристалізується в тригональній сингонії.

Розроблений метод синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення дозволяє:

– значно скоротити питомі витрати енергії (відпадає необхідність випаровувати відновник – РЗЕ), оскільки температура синтезу зменшується на 700-1000 °С;

- втричі скоротити питомі витрати рідкісноземельного елементу, що використовують при синтезі;
- відмовитись від використання спеціального обладнання високої вартості (двокамерні реактори із молібдену чи танталу з незалежним нагрівом кожної камери), що дозволяє працювати при високих температурах та вакуумі;
- забезпечити високий ступінь відновлення трифторидів РЗЕ та його інтенсивність за рахунок реалізації процесу у твердій фазі.

При відновленні трифторидів РЗЕ однойменними металами виявлено наступні закономірності: при прожарюванні шихти 3 мольним співвідношенням вихідних компонентів LnF₃:Ln = 2,0 протягом 3-14 год та наступному охолодженні в режимі виключеної печі утворюються сполуки кластерної будови. Подальше їх прогрівання з непрореагованим металом, який на стінках реактора утворює "металічне дзеркало", сприяє відновленню лантаноїду з утворенням нестехіометричних фторидів складу LnF_{2+x} ($x \leq$ 0,11). Нагрівання зразка, витримка його при заданій температурі та наступне охолодження в режимі виключеної печі названо термоциклюванням. При зміні мольного співвідношення вихідних компонентів LnF₃:Ln > 2,0 та термоциклюванні отримано сполуки некластерної будови складу LnF_{2+x} (x >0.20). Більш детальний опис та окремі випадки для конкретних рідкісноземельних елементів наведено нижче.

Синтез та кристалографічні характеристики фторидів самарію нижчих ступенів окиснення.

При взаємодії трифториду самарію з однойменним металомвідновником отримано фази, склад яких представлено в таблиці 3.2.

Було досліджено вплив температури, співвідношення вихідних компонентів у шихті та кількість термоциклів на вміст фтору у продуктах синтезу.

При взаємодії шихти з мольним співвідношенням вихідних

компонентів SmF₃:Sm = 2,0 в два термоцикла (700 °C, 10 год та 900 °C, 4 год) отримано на першому циклі сполуку, яка за хімічним аналізом відповідає найпростішій формулі SmF_{2,37}.

Таблиця 3.2 – Умови синтезу та характеристика зразків фторидів самарію нижчих ступенів окиснення (*n* – *кількість термоциклювань*)

Умови синтезу		Фазо-		Кристалографічні характеристики					
LnF ₃ :Ln, (мол.)	t, ℃	т, год.	п	вий склад	Колір	Сингонія	a, Á	c, Á	V, A^{3}
2,00	700	10	1	$Sm_{27}F_{64}$	червоний	кубічна	17,407	_	5274,0
2,00	900	14	2	$SmF_{2,07}$	червоний	кубічна	5,811	_	196,2
2,00	900	14	1	$\mathrm{Sm}_3\mathrm{F}_7$	червоний	тетра- гональна	9,198	17,421	1474,0
2,35	900	14	2	$SmF_{2,23}$	червоний	тетра- гональна	4,09	5,95	100,0
2,50	800	10	2	SmF _{2,35}	темно- червоний	тригональ -на <i>(rh)</i> α =59,89°	4,117	_	49,22
2,50	800	10	2	SmF _{2,35}	темно- червоний	тригональ -на (<i>hex</i>)	4,111	10,093	147,7

На другому циклі склад сполуки змінювався та відповідав SmF_{2,07}. За літературними даними для SmF_{2,37} існує дві сполуки [21]. Аналіз рентгенограми отриманої сполуки SmF_{2,37} найбільш повно відповідає структурі фториду складу Sm₂₇F₆₄, що кристалізується в кубічній сингонії з параметром кристалічної гратки: a = 17,407 Å (додаток A1). Сполука SmF_{2,07} кристалізується в кубічній с= 5,811 Å (табл. 3.3).

На рисунку 3.1 представлено рентгенограми проміжної сполуки Sm₂₇F₆₄ та кінцевого продукту синтезу SmF_{2.07}.

Прогріваючи суміш при аналогічних умовах (мольне співвідношення компонентів SmF₃:Sm = 2,0; 900 °C, 14 год) в один термоцикл, отримано фазу червоного За допомогою хімічного аналізу кольору. встановлено найпростішу формулу сполуки – SmF_{2.28}. За даними РФА отриманий фторид кристалізується в тетрагональній сингонії і має кластерну будову, тому більш доцільніше представляти його формулу як Sm₃F₇ [21]. Параметри кристалічної гратки отриманої сполуки: a = 9,198 Å, c = 17,421 Å (додаток A2).



Рисунок 3.1 – Рентгенівські дифрактограми зразків фторидів самарію складу: 1 – SmF_{2,07}; 2 – Sm₂₇F₆₄.

Співвідношення вихідних компонентів впливає на склад продуктів синтезу. Так, при витримці суміші з мольним співвідношенням SmF₃:Sm = 2,35 протягом 14 год при 900 °C (два термоцикли) отримано сполуку складу SmF_{2,23}, що має некластерну будову і кристалізується в тетрагональній сингонії: a = 4,09 Å, c = 5,95 Å (додаток A3).

Таблиця 3.3 – Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду самарію складу SmF_{2.07}

d (експ.),	d (теор.),	d (експ.) - d (теор.),	I,	hkl					
Å	Å	Å	%						
3,357168	3,354686	0,002482	100	111					
2,908456	2,905689	0,002767	44	200					
2,056089	2,054759	0,00133	53	220					
1,751953	1,752265	-0,00031	37	311					
1,677097	1,677663	-0,00057	14	222					
1,452905	1,452905	0	10	400					
1,449069	1,452905	-0,00384	10	400					
1,334048	1,333227	0,000821	12	331					
1,301068	1,299527	0,001541	13	420					
C	Середнє абсолютне відхилення 0,0015								
Кубінна: о	$u = 5.811 \pm 0.00^{\circ}$	$2 \text{ Å} V = 196 2 \pm 0.2 \text{ Å}^3$							

78

При витримці суміші з мольним співвідношенням вихідних компонентів SmF₃:Sm = 2,5 протягом 10 год при температурі 800 °C (два термоцикли) утворюється фаза темно-червоного кольору. По даним РФА сполука відноситься до тригональної сингонії і за хімічним аналізом має найпростішу формулу SmF_{2.35} (додаток A4). Відомо, що ромбоедричну решітку, яка відноситься до тригональної сингонії, можна представити як в ромбоедричній, так і в гексагональній системі координат [96]. Параметри кристалічної гратки в тригональній системі координат мають наступні значення: a = 4,117 Å, $\alpha = 59,89^{\circ}$, а в гексагональній – a = 4,111 Å, c = 10,093Å. Незважаючи на те, що в тригональній сингонії можуть існувати фази різного складу rhα або rhβ [21], визначені кристалографічні параметри синтезованого нестехіометричного фториду SmF_{2.35} практично однакові в обох системах координат. Це свідчить про те, що синтезований зразок знаходиться на межі існування rhα- та rhβ-фаз.

Синтез та кристалографічні характеристики фторидів європію нижчих ступенів окиснення.

Фториди європію нижчих ступенів окиснення отримували за методикою описаною вище, досліджуючи вплив температури, співвідношення вихідних компонентів та тривалості синтезу на склад продуктів. Результати подано в таблиці 3.4.

При синтезі дифторидів європію відмічено, що ступінь відновлення трифториду залежить від кількості термоциклів.

Так, при ступінчатому нагріванні суміші з мольним співвідношенням компонентів EuF₃:Eu = 2,0 від 600 °C і кроком 50 °C та витримкою на кожному кроці протягом 30 хв до 900 °C і подальшою витримкою протягом 4 год отримано продукт світло-коричневого кольору. За даними хімічного аналізу отриманий зразок є фторидом європію з найпростішою формулою EuF_{2,35}. Розрахунок параметрів кристалічної гратки по даним РФА вказує на утворення сполуки тригональної сингонії: a = 14,705 Å, c = 10,043 Å (додаток

А5). При витримці цієї ж суміші в вакуумі при температурі 900 °С протягом 16 год (два термоцикли) утворюється фаза, яка має світло-коричневий колір і може бути представлена найпростішою формулою EuF_{2,35}. За результатами РФА ця сполука кристалізується в тригональній сингонії: a = 14,68 Å, c = 10,03 Å (додаток А6). Дифрактограми цих двох фаз схожі, проте параметри кристалічної гратки сполуки отриманої при вищій температурі дещо зменшуються, що свідчить про більш щільну упаковку кристалу. За літературними даними та результатами РФА отриману фазу більш правильно записувати як сполуку кластерної будови наступного складу Eu₁₄F₃₃ [22].

Таблиця 3.4 – Умови синтезу та характеристика зразків фторидів європію нижчих ступенів окиснення (*n* – *кількість термоциклювань*)

Умови синтезу		Фазо-	Колір	Кр х	ристалографічні арактеристики				
LnF ₃ :Ln, (мол.)	t, °C	т, год.	п	вии склад	колр	Сингонія	a, Á	c, Á	V, A^{3}
2,00	900	16	2	$Eu_{14}F_{33}$	світло-ко- ричневий	триго- нальна	14,68	10,03	1872
2,00	850	30	4	Eu ₂₇ F ₆₄	темно-ко- ричневий	кубічна	17,325	_	5200
2,00	850	120	15	EuF _{2,01}	світло-ко- ричневий	кубічна	5,848	_	200,0
2,00	750	85	11	EuF _{2,11}	світло-ко- ричневий	кубічна	5,738	_	188,9
2,30	850	120	15	EuF _{2,34}	коричне- вий	кубічна	5,75	_	190

При нагріванні суміші з мольним співвідношенням EuF₃:Eu = 2,0 протягом 30 год (чотири термоцикли) при температурі 850 °C отримано продукт темно-коричневого кольору. Хімічний аналіз, що він відповідає сполуці з найпростішою формулою EuF_{2,37}. За результатами РФА (рис. 3.2, крива 2) встановлено, що утворюється сполука кластерного типу кубічної сингонії [22] з параметром: a = 17,325 Å (додаток А7). З огляду на будову цієї сполуки склад її більш точно відповідатиме формулі Eu₂₇F₆₄. Отже, можна зробити висновок, що при збільшенні кількості термоциклів до чотирьох відбувається перебудова сполуки з утворенням кристалу вищої симетрії.

Вихідну суміш з аналогічним складом також витримано при

температурі 750 °С протягом 85 год (одинадцять термоциклів). При цьому утворився продукт світло-коричневого кольору, рентгенограму якого представлено на рис. 3.2, крива 1. За даними хімічного аналізу його склад відповідає сполуці з найпростішою формулою – EuF_{2.11}. Із розрахунку рентгенографічних характеристик (міжплощинні відстані, інтенсивність рефлексів, індекси), також статистичних похибок отриманих a міжплощинних відстаней, можна зробити висновок, що утворюється сполука некластерної будови, кристалічна гратка якої відповідає флюоритовій структурі (кубічна са сингонія) з параметром: a = 5,738 Å (табл. 3.5). На рисунку 3.2 представлено рентгенограми фториду Eu₂₇F₆₄ кластерної будови та кінцевого продукту відновлення складу EuF_{2.11} кубічної (сα) сингонії.



Рисунок 3.2 – Рентгенівські дифрактограми зразків фторидів європію складу: 1 – EuF_{2,11}; 2 – Eu₂₇F₆₄.

Враховуючи вищезазначене запропоновано на першому етапі витримувати вихідну суміш з мольним співвідношенням EuF₃:Eu = 2,0 при температурі 750 °C протягом 80 год (десять термоциклів) з наступним підняттям температури до 850 °C та витримкою протягом 40 год (п'ять термоциклів). При цьому утворюється фаза світло-коричневого кольору, яка за даними хімічного аналізу має найпростішу формулу EuF_{2,01}. На підставі результатів рентгенофазового аналізу зроблено висновок, що дана сполука кристалізується в кубічній са сингонії з параметром: a = 5,848 Å (додаток A8). Утворення сполуки, яка має незначний надлишок фтору, пояснюється тим, що при підвищенні температури до 850 °C та термоциклюванні проходить подальше відновлення трифториду європію рідкісноземельним елементом, який конденсувався на стінках.

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl						
3,33252	3,338647	-0,00613	100	111						
2,88738	2,891934	-0,00455	39	200						
2,04419	2,044624	-0,00043	56	220						
1,74203	1,743574	-0,00154	36	311						
1,66782	1,669501	-0,00168	9	222						
1,44466	1,445657	-0,001	8	400						
1,3254	1,3267	-0,0013	9	331						
1,29585	1,293104	0,002746	6	420						
	Cepe	еднє абсолютне відхи	лення	0.001802						

Таблиця 3.5 – Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду європію складу EuF_{2 11}

Кубічна: $a = 5,738\pm0,002$ Å, $V = 188,9\pm0,2$ Å³

Досліджено вплив зміни мольного співвідношення компонентів вихідних сполук на склад та структуру продукту синтезу фторидів європію нижчих ступенів окиснення. Якщо вихідну суміш зі співвідношенням компонентів EuF₃:Eu = 2,3 спочатку нагріти до температури 800 °C та витримати при цій температурі 80 год (десять термоциклів), потім підвищити температуру до 850 °C та витримати 40 год (п'ять термоциклів), то утворюється фаза складу EuF_{2,34} коричневого кольору. За результатами РФА синтезована сполука кристалізується в кубічній сингонії з параметром: a = 5,75 Å (додаток А9).

Синтез та кристалографічні характеристики фторидів тулію нижчих ступенів окиснення.

Синтез фторидів тулію нижчих ступенів окиснення також проходить з

утворенням спочатку сполук кластерної будови, а при збільшенні вмісту трифториду у шихті та термоциклюванні – з утворенням сполук некластерної будови. Характеристика отриманих фаз фторидів тулію представлена в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Умови синтезу та характеристика фторидів тулію нижчих ступенів окиснення (*n* – *кількість термоциклювань*)

Умови синтезу			Фазо-	Колір	Кр х	ристалографічні карактеристики			
LnF ₃ :Ln, <i>мол</i> .	t, °C	т, год.	п	склад	котр	Сингонія	a, Á	c, Á	V, Á ³
2,00	820	3,0	1	$Tm_{13}F_{31}$	коричне- вий	триго- нальна	14,261	9,729	1714
2,50	820	7,0	1	$Tm_{13}F_{31}$	коричне- вий	триго- нальна	14,261	9,729	1714
2,00	750	3,0	1	Tm ₁₃ F _{32-δ}	коричне- вий	триго- нальна	14,246	9,686	1702
2,50	820	80	10	TmF _{2,38}	коричне- вий	тригональ -на (<i>hex)</i>	3,9561	9,7172	131,71
2,50	750	80	10	TmF _{2,42}	коричне- вий	тригональ -на (<i>hex)</i>	3,9524	9,6991	131,22

На відміну від попередніх досліджень синтезу нестехіометричних фторидів самарію та європію, при зміні умов синтезу фторидів тулію нижчих ступенів окиснення утворюються сполуки виключно складу TmF_{2+x} тригональної сингонії у вузькому діапазоні значень $x = 0,38\div0,42$. Так, наприклад, при мольному співвідношенні вихідних компонентів TmF_3 :Tm = 2,0 і витримці протягом 3 год при температурі 750 °C отримано продукт коричневого кольору. За хімічним складом він має найпростішу формулу $\text{TmF}_{2,42}$. Результати РФА (рис. 3.3, крива 2) вказують на утворення сполуки кластерної будови, яка відповідає тригональній сингонії з параметрами кристалічної гратки: (hex) a = 14,246 Å, c = 9,686 Å (додаток A10).

При витримці суміші аналогічного складу при температурі 820 °С протягом 3 год отримано продукт коричневого кольору. За хімічним аналізом він має найпростішу формулу TmF_{2,38}. Як і в попередньому випадку, ця сполука кристалізується у вигляді фториду тригональної сингонії з

параметрами: (hex) a = 14,261 Å, c = 9,729 Å (додаток A11). Зважаючи на те, що в обох випадках утворюються фази кластерної будови, більш правильно записувати сполуку TmF_{2,38} у вигляді формули Tm₁₃F₃₁, а TmF_{2,42}, як Tm₁₃F_{32-δ} [20].



Рисунок 3.3 – Рентгенограми фторидів тулію складу: 1 – TmF_{2,38}; 2 – Tm₁₃F₃₁.

Також досліджено вплив концентрації вихідних компонентів на склад нестехіометричних фторидів тулію. Так, при збільшенні співвідношення трифториду тулію у вихідній суміші TmF₃:Tm = 2,5 (мол) та витримці шихти в аналогічних температурних та часових умовах було отримано сполуку Tm₁₃F₃₁. Це може свідчити про те, що для системи TmF₃ – TmF₂ найбільш енергетично вигідним є утворення фази TmF_{2+x}, де *х* знаходиться в дуже вузькому інтервалі 0,38÷0,42, що узгоджується з результатами роботи [20].

Використовуючи термоциклювання при відпалі сумішей з мольним співвідношенням вихідних компонентів TmF₃:Tm = 2,5 при температурах 750 та 820 °C протягом 80 год (десять термоциклів) отримано продукт коричневого кольору. Хімічний аналіз синтезованих при відповідних

температурах сполук показав, що утворюються фториди складу TmF_{2,42} та TmF_{2,38}, аналогічні до сполук, отриманих при меншій тривалості синтизу. Віднесення рефлексів рентгенограм (рис. 3.3, крива 1) вказує на те, що утворюються сполуки некластерної будови, які кристалізуються в тригональній сингонії з параметрами кристалічної гратки: (TmF_{2,38}) a = 3,9561 Å, c = 9,7172 Å, (TmF_{2,42}) a = 3,9524 Å, c = 9,6991 Å (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричних фторидів тулію складу TmF_{2,38} і TmF_{2,42}

		TmF _{2,3}	8		TmF ₂₄₂					
d (експ.), Å	Ц%	d (reop.), Å	d (експ.)— d (теор.), Å	hkl _{hex}	d (експ.), Å	I,%	d (reop.), Å	d (експ.)— d (теор.), Å	hkl _{hex}	
3,23839	100	3,238694	-0,0003	003	3,22574	100	3,228349	-0,00261	111	
2,80354	54	2,800163	0,003377	102	2,79580	50	2,796754	-0,00095	110	
1,98113	77	1,981500	-0,00037	104	1,97497	57	1,976193	-0,00122	211	
1,68800	60	1,688208	-0,00021	$2\overline{1}3$	1,68650	36	1,686201	0,000299	$11\overline{1}$	
1,61558	17	1,615584	-3,9E-06	202	1,61414	13	1,613769	0,000371	200	
1,40022	14	1,400024	0,000196	204	1,39811	8	1,398174	-6,4E-05	220	
1,28377	20	1,283619	0,000151	$3\overline{1}1$	1,28250	17	1,282427	7,26E-05	311	
1,25099	17	1,251295	-0,0003	$3\overline{1}2$	1,24995	9	1,25004	-9E-05	321	
(Стандар	лне відхилен	ня	0,001174					0,000952	
Cepe	дне абс	олютне відхи	илення	0,000765					0,000803	

Тригональна hex. $a = 3,9561\pm0,0008$ Å, $c = 9,7172\pm0.0008$ Å, $V = 131,71\pm0.06$ Å³ Тригональна hex. $a = 3,9524 \pm 0,0008$ Å, $c = 9,6991 \pm 0,0008$ Å, $V = 131,22 \pm 0,06$ Å³

Таким чином, як і у випадку синтезу фторидів самарію та європію нижчих ступенів окиснення, для сполук тулію характерно утворення спочатку фторидів тулію кластерної будови складу $Tm_{13}F_{31}$ та $Tm_{13}F_{32-\delta}$ (табл. 3.7), а при багатогодинній витримці (80 год, 10 циклів) – сполук некластерної будови тригональної сингонії складу $TmF_{2,38}$ і $TmF_{2,42}$. Проте, на відміну від сполук самарію та європію, при відновленні трифториду тулію утворюються сполуки в дуже вузькому діапазоні значень *x* від 0,38 до 0,42. Отримані фази швидше за все є однією сполукою із загальною найпростішою формулою $TmF_{2,40\pm0,02}$, що узгоджується з літературними даними [20].

Синтез та кристалографічні характеристики фторидів ітербію нижчих ступенів окиснення.

Аналіз результатів, отриманих при синтезі фторидів ітербію нижчих ступенів окиснення, показав, що їхній склад суттєво відрізняється від складу описаних вище фторидів самарію, європію та тулію нижчих ступенів окиснення, синтезованих за одних і тих же умов.

Хімічний та рентгенофазовий аналіз показав, що при невеликій тривалості синтезу (7–8год., один термоцикл) та при співвідношенні вихідних компонентів YbF₃:Yb = 2,0 (мол) утворюються виключно сполуки некластерної будови, що кристалізуються в кубічній сα сингонії (табл. 3.8). Таблиця 3.8 – Умови синтезу та характеристика фторидів ітербію нижчих

ступенів окиснення (*n* – *кількість термоциклювань*)

Умови синтезу				Фазо-		Кристалографічні характеристики			
LnF ₃ :Ln, <i>мол</i> .	t, °C	т, год.	п	вий склад	Колір	Сингонія	a, Á	V, A^{3}	
2,00	750	7	1	YbF _{2,01}	темно- зелений	кубічна	5,608	176,4	
2,00	890	1	1	YbF _{2,07}	світло- зелений	кубічна	5,590	174,7	
2,50	750	7,5	1	YbF _{2,03}	зелений	кубічна	5,602	175,8	
2,50	750	7,5	1	Yb ₂₇ F ₆₄	бежевий	кубічна	16,727	4680	
3,26	750	7,5	1	YbF _{2,37}	темно-ко- ричневий	кубічна	5,586	174,3	
3,26	750	7,5	1	Yb ₂₇ F ₆₄	бежевий	кубічна	16,734	4686	

Так, при витримці суміші з мольним співвідношенням вихідних компонентів YbF₃:Yb = 2,0 протягом 7 год при температурі 750 °C отримано продукт темно-зеленого кольору. За даними РФА та хімічного аналізу він має найпростішу формулу YbF_{2,01} і кристалізується в кубічній са сингонії з параметром кристалічної гратки: a = 5,608 Å (додаток A12). При підвищенні температури до 890 °C та витримці суміші протягом однієї години утворюється фаза світло-зеленого кольору. За даними хімічого аналізу найпростішою формулою цієї сполуки є YbF_{2,07}. По даним РФА вона кристалізується у кубічній са сингонії з параметром кристалічної гратки: a = 5,590 Å (табл. 3.9).

На відміну від описаних вище результатів синтезу фторидних сполук самарію, європію та тулію нижчих ступенів окиснення, при отриманні фторидів ітербію нижчих ступенів окиснення на першому етапі утворюються сполуки виключно кубічної са сингонії складу YbF_{2,01} чи YbF_{2,07}. Це свідчить про значно швидший перебіг реакцій відновлення і може бути пояснено меншою енергією іонізації та сублімації ітербію в порівнянні з самарієм, європієм і тулієм.

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl			
3,22	3,227204	-0,0072	100	111			
2,783	2,795053	-0,01205	27	200			
1,973	1,976193	-0,00319	51	220			
1,686	1,685343	0,000657	36	311			
1,612	1,613769	-0,00177	9	222			
1,397	1,397436	-0,00044	9	400			
1,281	1,282427	-0,00143	13	331			
1,25	1,2499	9,96E-05	7	420			
1,141	1,141062	-6,2E-05	12	422			
1,077	1,075751	0,001249	14	511			
	Стандартне відхилення						
	Середнє абс	солютне відхилення		0,003956			

Таблиця 3.9 – Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію складу YbF_{2.07}

Кубічна са: $a = 5,590\pm0,004$ Å, $V = 174,7\pm0,4$ Å³

Зміна співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші по іншому впливає на склад утворених продуктів у порівнянні з системами SmF₃-Sm, EuF₃-Eu, TmF₃-Tm. Tak, при збільшенні мольного співвідношення компонентів YbF₃:Yb = 2,5 та витримці протягом 7,5 год при температурі 750 °C утворюються дві фази, які добре відділяються одна від одної. Одна з них (щільний однорідний спек) зеленого кольору за результатами хімічного та рентгенофазового аналізів має найпростішу формулу YbF_{2,03} і кристалізується в кубічної са сингонії з параметром кристалічної гратки: a = 5,602 Å (додаток А13). Інша фаза (рихла, сипуча) світло-коричневого кольору за даним хімічного аналізу відповідає складу YbF_{2,37} і кристалізується у вигляді сполуки кластерної будови кубічної сингонії з параметром: a =16,727 Å (додаток А14). Тому більш правильно склад даної фази представляти формулою Yb₂₇F₆₄ [19].

При мольному співвідношенні компонентів суміші YbF₃:Yb = 3,26 і витримці протягом 7,5 год при температурі 750 °C також утворюються дві фази темно- та світло-коричневого кольору, які добре відділяються одна від одної. Одна з них – щільна, темно-коричневого кольору за результатами хімічного аналізу та РФА має найпростішу формулу YbF_{2,37} та відповідає сполуці некластерної будови кубічної с β сингонії з параметром кристалічної гратки: *a* = 5,586 Å (додаток A15). Друга фаза – рихла, як і в попередньому випадку, має кристалічну гратку кластерної будови кубічної сингонії з параметром: *a* = 16,734 Å (додаток A16).

Рентгенівські дифрактограми зразків фторидів ітербію нижчих ступенів окиснення кластерної (Yb₂₇F₆₄) та некластерної (YbF_{2,37}) будови представлені на рис. 3.4.

Така поведінка фторидів ітербію нижчих ступенів окиснення при синтезі за запропонованою методикою може бути обумовлена їх схильністю утворювати нестехіометричні сполуки виключно кубічної сингонії, які в порівнянні зі структурами іншої сингонії мають вищу симетрію та, відповідно, більшу стійкість.

Залежність зміни параметрів кристалічної гратки від співвідношення F:Yb для отриманих сполук YbF_{2,01}, YbF_{2,03}, YbF_{2,07} свідчить про утворення твердих розчинів заміщення на основі YbF_{2,00}, що узгоджується з результатами, приведеними в роботі [19].

При відновленні трифториду ітербію ітербієм (співвідношення компонентів вихідної шихти YbF₃:Yb = 2,0), на відміну від описаних вище систем SmF₃-Sm, EuF₃-Eu, TmF₃-Tm, утворюється виключно дифторид

некластерної будови з кристалічною граткою кубічної сα сингонії та вмістом фтору близьким до 2,0 (табл. 3.8).



Рисунок 3.4 – Рентгенівські дифрактограми зразків фторидів ітербію складу: 1 – YbF_{2,37}; 2 – Yb₂₇F₆₄.

Така відміна у поведінці ітербію може бути обумовлена тим, що він має найменшу енергію атомізації (155 кДж/моль) та температуру плавлення (824 °C) в порівнянні з іншими рідкісноземельними елементами. Здатність даної системи утворювати структури кубічної сингонії зберігається також і при збільшенні співвідношення компонентів у вихідній суміші. При цьому, на відміну від розглянутих раніше систем, при співвідношенні компонентів YbF₃:Yb > 2,0 (мол.) продуктом синтезу є дві фази кубічної сингонії, але різної будови. Це також є ще одним підтвердженням того, що система YbF₃ - Yb більш схильна до утворення сполук саме кубічної сингонії на відміну від розглянутих вище фторидів самарію, європію та тулію нижчих ступенів окиснення, які в цих же умовах утворювали фази тетрагональної і тригональної сингоній (табл. 3.8).

Таким чином, при відновленні трифторидів РЗЕ у співвідношенні LnF₃:Ln = 2,0 (де Ln – самарій, європій, тулій) утворюються спочатку проміжні сполуки, які за результатами РФА охарактеризовані як кластери,

склад і будова таких сполук залежить від тривалості та температури синтезу (табл. 3.2, 3.4, 3.6). При подальшому прогріванні проміжних сполук з металом-відновником, який залишився на стінках ампули, відбувається утворення сполук некластерної будови складу LnF_{2+x} при $x = 0,01 \div 0,11$ виключно кубічної са сингонії. Сполуки кластерної будови фториду ітербію утворюються лише при співвідношенні YbF₃:Yb > 2,0, при цьому одночасно формується дві фази, що легко відділяються одна від одної. Щільна фаза зеленого кольору кристалізується у вигляді сполук некластерної будови складу Yb₂₇F₆₄, на відміну від YbF_{2,37}, більш рихла і має світло-коричневий колір, кристалічна гратка кластеру також відповідає кубічній сингонії. Тулій незалежно від співвідношення компонентів вихідної реакційної суміші утворює лише сполуку тригональної сингонії складу TmF_{2,40±0,02}.

Утворення фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення кластерної будови може бути наслідком взаємодії між дифторидом та трифторидом РЗЕ:

$$\begin{split} & 2LnF_2 + LnF_3 \rightarrow Ln_3F_7 \ (20LnF_2 + 10LnF_3 \rightarrow Ln_{30}F_{70}) \\ & 9LnF_2 + 5LnF_3 \rightarrow Ln_{14}F_{33} \\ & 5LnF_2 + 8LnF_3 \rightarrow Ln_{13}F_{31} \ (7LnF_2 + 6LnF_3 \rightarrow Ln_{13}F_{32}) \\ & 68(17)LnF_2 + 40(10)LnF_3 \rightarrow Ln_{108}F_{256} \ (Ln_{27}F_{64}) \end{split}$$

3.2 Синтез фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та їх кристалічна будова

Дослідження взаємодії фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію відіграє важливу роль для оптимізації умов синтезу фторцирконатного скла, а також для оцінки тепло- та масопереносу, нейтронно-енергетичного балансу атомних реакторів нового покоління, що використовують розплавлені суміші фторидів металів з невеликим перетином захвату теплових нейтронів в якості носія ядерного палива. До таких сумішей належать, зокрема, суміші на основі тетрафториду цирконію. На відміну від систем трифторид РЗЕ–тетрафторид цирконію інформація про взаємодію

фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію вкрай обмежена. Відсутня також інформація про відновлення трифториду РЗЕ цирконієм в присутності тетрафториду цирконію, що має місце при утилізації відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією. Тому відомості про пребіг взаємодії фторидів РЗЕ нижчих тупенів окиснення з тетрафторидом цирконію, а також відновлення трифторидів цирконію в його присутності має не лише пізнавальне, але й прикладне значення.

При синтезі та дослідженні утворення фторцирконатів РЗЕ (II) використовували синтезовані та описані в розділі 3.1 нестехіометричні фториди самарію, європію, тулію та ітербію.

Синтез та кристалічна будова фторцирконатів самарію (II).

Синтез фторцирконату самарію (II) здійснювали за методикою, приведеною в розділі 2.2, з тетрафториду цирконію та нестехіометричного фториду самарію (SmF_{2,07}) (рівняння (2.1)) при мольному співвідношенні SmF₂:ZrF₄ = 1,0 у кварцевих вакуумованих ампулах при температурі 750 °C. Тривалість витримки становила 3 години. Продукти синтезу мали білий колір [97, 98].

На дифрактограмах синтезованих зразків відсутні рефлекси, характерні вихідним сполукам (SmF_{2,07} та ZrF₄) (рис. 3.5.), що свідчить про утворення нової сполуки – фторцирконату самарію з найпростішою формулою (в даному випадку) SmZrF_{6,07}.



Рисунок 3.5 – Штрих-рентгенограми вихідних компонентів та фторцирконату самарію.

Дифрактограма отриманої сполуки представлена на рис. 3.5. Вона подібна до дифрактограми, наведеної на рис. 3.4, 2, що характерна для сполук фториду самарію кластерної будови кубічної сингонії. Отримана сполука із загальною формулою SmZrF_{6+x} утворюється при твердофазному синтезі:

$$SmF_{2+x} + ZrF_4 \rightarrow SmZrF_{6+x}$$

За розрахунком РФА фторцирконат самарію кристалізується в кубічній сингонії з параметром: a = 17,428 Å (додаток A17), вирахуваним з використанням даних для нестехіометричних фторидних сполук самарію [21].

Синтез фторцирконату самарію проводили також за методикою 2 (розділ 2.2) при мольному співвідношенні вихідних компонентів, розрахованих згідно взаємодії (2.2). Твердофазний синтез проводили у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 830 °С протягом 3 годин. Отримані зразки мали білий колір.

На дифрактограмах синтезованого зразку фторцирконату відсутні рефлекси, які характерні для фаз вихідних сполук (SmF₃, ZrF₄, Zr) (рис. 3.6).

Це свідчить на користь проходження відновлення трифториду самарію цирконієм. Відсутність рефлексів, характерних для дифториду цирконію та самарію, також дає підстави вважати, що при високотемпературному відновленні трифториду самарію цирконієм у присутності тетрафториду цирконію утворюється нова сполука – фторцирконат самарію з найпростішою формулою SmZrF₆.

Рентгенограма фторцирконату самарію (II), отриманого за реакцією (2.2), подібна до рентгенограми SmZrF₆, отриманого за реакцією (2.1). Для даної сполуки були розраховані параметри кристалічної гратки. Розрахунки кристалографічних параметрів, індексація рефлексів та похибки розрахунку наведені в додатку A18. При розрахунку параметрів кристалічної гратки виявлено, що сполука кристалізується, як і при взаємодії по реакції 2.1, у кубічній сингонії з параметром: a = 17,47 Å.



Рисунок 3.6 – Штрих-рентгенограми синтезованого фторцирконату самарію, вихідних компонентів та проміжних сполук, які можуть утворюватись при синтезі.

Неможливість індексації всіх рефлексів отриманих зразків як окремих фаз та схожість рентгенограм синтезованих за різними методами підтверджує утворення схожих сполук (рис. 3.7). Присутність основних рефлексів на обох рентгенограмах дає підставу стверджувати про утворення нової сполуки фторцирконату самарію (II).

Синтез та кристалічна будова фторцирконатів європію (II).

Синтез фторцирконату європію (II) здійснювали за методикою 1, описаною в розділі 2.2, із тетрафториду цирконію та нестехіометричного фториду європію (EuF_{2,11}) при мольному співвідношенні EuF₂:ZrF₄ = 1,0 у

кварцевих вакуумованих ампулах при температурі 730 °C. Зразок витримували в ізотермічних умовах протягом 3 год. Продукти взаємодії мали коричневе забарвлення [97, 98].



На дифрактограмах синтезованих зразків відсутні рефлекси, характерні вихідним сполукам (EuF_{2,11} та ZrF₄) (рис. 3.8), що свідчить про проходження взаємодії (2.1) та утворення нової сполуки – фторцирконату європію з найпростішою формулою EuZrF_{6,11}.



Порівняння рентгенограм синтезованої сполуки та представлених в роботах [99, 100] показало, що вони не ізоструктурні між собою. Синтезовані нами сполуки мають кристалічну гратку кубічної сингонії, а відомі з літератури відносяться до орторомбічної сингонії.

Дифрактограма синтезованого фторцирконату європію (II) подібна до дифрактограм фторцирконату самарію (II) та сполук кластерної будови фториду європію. При розрахунку параметрів кристалічної гратки по даним для сполук фториду європію кластерної будови було виявлено, що фторцирконат європію кристалізується в кубічній сингонії з параметром: *a* = 17,31 Å (додаток А19).

Синтез фторцирконату європію (II) проводили також за методикою 2 (розділ 2.2) при мольному співвідношенні вихідних компонентів, розрахованих згідно рівняння 2.2 (EuF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1). Твердофазний синтез здійснювали у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 750 °C протягом 3 годин. Отримані зразки мали чорний колір.

На дифрактограмах синтезованих зразків фторцирконату європію відсутні рефлекси, які характерні для вихідних сполук (EuF₃, ZrF₄, Zr), а також можливих проміжних фаз (рис. 3.9). Це є доказом відновлення трифториду європію цирконієм та утворення фторцирконату.

Отримані результати розрахунку параметрів кристалічної гратки свідчать про те, що утворена сполука кристалізується в тригональній сингонії: a = 10,77 Å, c = 20,06 Å (додаток A20).

Неможливість індексації всіх рефлексів отриманих зразків як окремих фаз та схожість рентгенограм синтезованих за різними методами підтверджує утворення схожих сполук (рис. 3.10). Присутність основних рефлексів на обох рентгенограмах дає підставу стверджувати про утворення нової сполуки фторцирконату європію (II).

Синтез та кристалічна будова фторцирконатів тулію (II).

Синтез фторцирконату тулію (II) здійснювали за методикою 1, описаною в розділі 2.2, із тетрафториду цирконію та нестехіометричного фториду тулію (TmF_{2,40±0,02}) при мольному співвідношенні TmF_{2,40±0,02}:ZrF₄ = 1,0 у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 730 °C. Шихту витримували в ізотермічних умовах протягом 3 годин. Продукти взаємодії мали сіре забарвлення [97, 98].



Рисунок 3.9 – Штрих-рентгенограми синтезованого зразку фторцирконату європію, вихідних компонентів та проміжних сполук, які могли б утворитись при синтезі.

На дифрактограмах синтезованих зразків відсутні рефлекси, характерні вихідним сполукам (TmF_{2,4} та ZrF₄) (рис. 3.11), що свідчить про утворення нової сполуки – фторцирконату тулію.



Рисунок 3.10 – Штрих-рентгенограми синтезованого за методиками 2.1 та 2.2 фторцирконату європію.



Рисунок 3.11 – Штрих-рентгенограми синтезованого фторцирконату тулію, вихідних компонентів та проміжних сполук, які могли б утворитись при синтезі.

Розрахунок параметрів кристалічної гратки проводили за даними сполуки фториду тулію кластерної будови тригональної сингонії у зв'язку з тим, що структура нестехіометричних фторидів тулію відповідає саме цій сингонії [20]. Однак аналіз виконаних розрахунків показав, що синтезована сполука не відноситься до тригональної сингонії. Для уточнення її структури були використані кристалографічні дані для сполуки фториду ітербію Yb₂₇F₆₄ кластерної будови кубічної сингонії [19] як найближчого по періодичній системі елемента зі схожими хімічними властивостями.

При цьому було виявлено, що кристалічна структура синтезованого фторцирконату тулію (II) найкраще відповідає кубічній сингонії з параметром кристалічної гратки: *a* = 16,735 Å (додаток A21).

Синтез фторцирконату тулію (II) було виконано також за методикою 2 (розділ 2.2) при мольному співвідношенні вихідних компонентів, розрахованих згідно рівняння 2.2 (TmF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1). Твердофазний синтез здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 750 °C протягом 3 годин. Отримані зразки мали сірий колір.

На дифрактограмах синтезованих за цією методикою зразків відсутні рефлекси, які характерні для фаз вихідних сполук (TmF₃, ZrF₄, Zr) (рис. 3.12), що свідчить на користь відновлення трифториду тулію цирконієм та утворення нової сполуки – фторцирконату тулію.

Дифрактограма фторцирконату тулію, отриманого за реакцією 2.2, подібна до дифрактограми фторцирконату тулію (II), отриманого за методикою 1. Розраховані параметри кристалічної гратки синтезованої сполуки. Для цього були використані рентгенографічні дані сполук кластерної будови відповідно фториду тулію тригональної сингонії [20] та фториду ітербію Yb₂₇F₆₄ кубічної сингонії [19] (додаток A22). Слід зазначити, що синтезований за реакцією 2.2 фторцирконат тулію кристалізується в тригональній сингонії з параметрами кристалічної гратки в гексагональній системі координат: a = 14,30 Å, c = 9,75 Å.



Рисунок 3.12 – Штрих-рентгенограми синтезованого зразку фторцирконату тулію, вихідних компонентів та проміжних сполук, які могли б утворитись при синтезі.

Неможливість індексації всіх рефлексів отриманих за різними методами зразків як окремих фаз та схожість їх рентгенограм підтверджує утворення схожих сполук (рис. 3.13). Присутність основних рефлексів на обох рентгенограмах дає підставу стверджувати про утворення нової сполуки фторцирконату тулію (II).



Синтез та кристалічна будова фторцирконатів ітербію (II).

Синтез фторцирконату ітербію (II) здійснювали за методикою 1, описаною в розділі 2.2, із тетрафториду цирконію та нестехіометричного фториду ітербію (YbF_{2,07}) при мольному співвідношенні YbF_{2,07}:ZrF₄ = 1,0 у кварцових вакуумованих ампулах при температурі 730-800 °C. Суміш витримували в ізотермічних умовах протягом 3 годин, у результаті чого були отримані продукти взаємодії чорного кольору [97, 98].

На дифрактограмах синтезованих зразків фторцирконату ітербію відсутні рефлекси, характерні вихідним сполукам (YbF_{2,07} та ZrF₄) (рис. 3.14). Це свідчить про відновлення трифториду ітербію та утворення нової фази з найпростішою формулою YbZrF_{6,07}.

Дифрактограма фторцирконату ітербію подібна до рентгенограми нестехіометричного фториду ітербію кластерної будови, тому кристалографічні характеристики отриманої сполуки розраховані з використанням даних саме цієї структури [19] і представлені в додатках A23 та A.24.



Кристалічна гратка фторцирконату ітербію, отриманого при температурі 730 °С, відповідає тригональній сингонії з параметрами: a = 10,362 Å, c = 19,536 Å (додаток A23). Індексація рефлексів (hkl) на дифрактограмах не співпадає з літературними даними. Можна зробити припущення, що кристалічна гратка цієї сполуки представляє собою деформований кубічний каркас ізотопний фториду ітербію нижчих ступенів окиснення кластерної будови, наприклад Yb₂₇F₆₄.

синтезі.

При збільшенні температури синтезу (800 °C) відбувається зміна кристалічної гратки в бік збільшення симетрії з утворенням кристалу тетрагональної сингонії з параметрами: a = 8,78 Å, c = 16,72 Å (додаток A24). Можна прогнозувати, що при подальшому підвищенні температури синтезу може утворитися сполука кубічної сингонії.

Синтез фторцирконату ітербію (II) виконували також за методикою 2 (розділ 2.2) згідно рівнянню (2.2) при мольному співвідношенні вихідних компонентів, розрахованих згідно рівняння 2.2 (YbF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1). Твердофазний синтез здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 800 °C протягом 3 годин. Отримані зразки мали чорний колір.

На дифрактограмах зразків відсутні рефлекси, які характерні для фаз вихідних сполук (YbF₃, ZrF₄, Zr) (рис. 3.15), а також дифторидів цирконію та ітербію, що свідчить про відновлення трифториду ітербію цирконієм та утворення нової сполуки – фторцирконату ітербію з найпростішою формулою YbZrF₆.

Для розрахунку параметрів кристалічної гратки використовували дані нестехіометричного фториду ітербію кластерної будови кубічної сингонії [19]. Із представлених даних можна зробити висновок, що фторцирконат ітербію кристалізується в кубічній сингонії з параметром: *a* = 16,71 Å (додаток A25). Це є підтвердженням наявності не тільки сполук тетрагональної та тригональної сингоній, які були описані вище, але й кубічної.



Рисунок 3.15 – Штрих-рентгенограми отриманого фторцирконату ітербію, вихідних компонентів та проміжних сполук, які могли б утворитись при синтезі.

Отримані результати дають підстави вважати, що структурні особливості синтезованих фторцирконатів ітербію (II) визначаються не лише методикою синтезу, але й температурними умовами. В залежності від умов синтезу можна отримувати фторцирконати як тригональної, тетрагональної так і кубічної сингоній (таб. 3.10, рис. 3.16).



при різних температурах) та 2.2 (3 при 800 °С) фторцирконату ітербію.

Таблиця 3.10 – Умови синтезу та характеристика синтезованих зразків фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Умови синтезу		нтезу	Фарорий		Кристалографічні характеристики					
t, °C	т, год.	реак- ція	Фазовии склад	Колір	a, Á	c, Á	V, A^{3}	Сингонія		
750	3	2.1	SmZrF _{6,07}	білий	17,428	—	5293	кубічна		
830	3	2.2	SmZrF ₆	білий	17,47	_	5332	кубічна		
730	3	2.1	EuZrF _{6,11}	корич- невий	17,31	—	5187	кубічна		
750	3	2.2	EuZrF ₆	чорний	10,77	20,06	2015	три- гональна		
730	3	2.1	TmZrF _{6,4}	сірий	16,735	—	4687	кубічна		
750	3	2.2	TmZrF ₆	сірий	14,30	9,75	1727	три- гональна		
730	3	2.1	YbZrF _{6,07}	чорний	10,362	19,536	1817	три- гональна		
800	3	2.1	YbZrF _{6,07}	чорний	8,78	16,72	1289	тетра- гональна		
800	3	2.2	YbZrF ₆	чорний	16,71	_	4666	кубічна		

Як видно з таблиці 3.10, при синтезі фторцирконатів самарію, європію і тулію за твердофазною реакцією 2.1 утворюються сполуки, симетрія

кристалічних граток яких відповідає кубічній сингонії. Дифторид ітербію при цих же умовах утворює фторцирконати, симетрія яких залежить від температури синтезу. При більш низьких температурах (до 730 °C) утворюються фторцирконати тригональної сингонії, а при високих (800 °^C) – тетрагональної.

За реакцією 2.2 фторцирконати кубічної сингонії утворюють лише фторцирконати ітербію та самарію, а європію та тулію – тригональної сингонії, ізоструктурні Na₇Zr₆F₃₁.

3.3. Фазові перетворення при синтезі фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення

Взаємодія між тетрафторидом цирконію та нестехіометричними фторидоми лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію)

Результати ДТА показали, що взаємодія між компонентами вихідної суміші LnF_{2+x} :ZrF₄=1,0 (мол.) (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) відбувається в температурному інтервалі 300÷800 °C (рис. 3.17).

На кривих ДТА кожної із досліджених сумішей реєструється низка екзоефектів в інтервалах: 340÷380, 460÷530, 640÷740 °C. Це дає підстави вважати, що фазові перетворення в досліджених системах відбуваються за подібними схемами.

Відомо [19], що фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі 340÷380 °С здатні частково диспропорціонувати,

$$3LnF_2 \rightarrow 2LnF_3 + Ln, \qquad (3.1)$$
$$YbF_2 \leftrightarrow Yb + YbF_{2+x} (0,333 \le x \le 0,41)$$

причому, як було показано вище, ці взаємодії зворотні і при підвищенні температури зміщені у бік утворення дифториду РЗЕ. На кривих ДТА нестехіометричних фторидів самарію та європію в зазначеному інтервалі температур також реєструються екзоефекти (рис. 3.18), інтенсивність яких у платинових тиглях значно більша, ніж у кварцевих.



Рисунок 3.17 – Криві ДТА (нагрівання) компонентів сумішей: 1 – SmF_{2,07} – ZrF₄; 2 – EuF_{2,11} – ZrF₄; 3 – TmF_{2,40±0,02} – ZrF₄; 4 – YbF_{2,07} – ZrF₄ при мольному співвідношенні LnF_{2+x}:ZrF₄ =1:1 (*мол.*).



Рисунок 3.18 – Криві ДТА нестехіометричних фторидів SmF_{2,07} та EuF_{2,11}, знятих в платинових тиглях.

З огляду на це можна вважати, що екзоефекти, які реєструються на кривих ДТА взаємодії тетрафториду цирконію з фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі $340 \div 380$ °C (рис.3.17), характеризують часткове диспропорціонування останніх. За результатами рентгенофазового аналізу (додатки A17-A25, табл. 3.11) у продуктах фазових перетворень взаємодії LnF_{2+x} – ZrF₄ не виявлено сполук РЗЕ чи цирконію з киснем [101, 102].

Для вияснення природи взаємодії компонентів при температурах, що відповідають максимальним значенням екзоефектів (рис. 3.17), на прикладі суміші фториду ітербію YbF_{2,07} з тетрафторидом цирконію зразки витримували при цих температурах та методом РФА досліджували їх фазовий склад.

На рентгенограмі суміші YbF_{2,07}:ZrF₄ = 1:1 (мол), витриманої при 460 °С протягом 7 год., виявлено рефлекси (рис. 3.19), які належать до наступних фаз: ZrF₄, YbF₃, YbF₂, YbF_{2+x} (0,33 \leq x \leq 0,42) та YbZrF₆.



Рисунок 3.19 – Рентгенограма суміші YbF_{2.07}-ZrF₄ витриманої при 460 °C.

Рефлекси, що характеризують вільний ітербій, на рентгенограмах не виявлені, проте, як було виявлено раніше [19], він може входити в

$$Yb + YbF_3 \leftrightarrow YbF_{2+x} (0,333 \le x \le 0,41)$$

Згідно [103], між тетрафторидом цирконію та металічним ітербієм у температурному інтервалі 420-640 °С відбувається взаємодія з утворенням фторидів ітербію та цирконію нижчих ступенів окиснення:

$$ZrF_4 + Yb \rightarrow YbF_2 + ZrF_2. \tag{3.2}$$

На кривій ДТА реєструються два екзоефекти при 480 та 640 °С (рис. 3.20).



Рисунок 3.20 – Крива ДТА (нагрівання) сумуші ZrF₄:Yb = 1:1 (мол).

Відновлення тетрафториду цирконію переважно починається при 480 °C та протікає в температурному інтервалі 480÷530 °C. Продуктами взаємодії (3.2) є дифториди ітербію та цирконію, про що свідчать результати рентгенофазового аналізу (табл. 3.11) [103].

Зазначені перетворення, очевидно, характерні і для інших РЗЕ, бо на кривих ДТА взаємодії $LnF_{2+x} - ZrF_4$ (Ln = Sm, Eu, Tm) у даному інтервалі температур реєструються характерні екзоефекти або підйоми на кривих ДТА (крива нагрівання) (рис. 3.17).

На рентгенограмі суміші YbF_{2,07}:ZrF₄ = 1:1 (мол) (рис. 3.21), витриманої при 530 °С протягом 7 год, фіксуються рефлекси, характерні для фаз ZrF₄, YbF₃, YbF_{2+x} (0,33 \leq x \leq 0,42), а також YbZrF₆. Рентгенограма отриманої суміші суттєво не відрізняється від попередньої (рис. 3.19), хоча відбувається перерозподіл інтенсивностей, що може бути обумовлено відсутністю фази

d, Å	I, %	Фази	d, Å	I, %	Фази	d, Å	I, %	Фази
6,8624	25	ZrF ₄	2,6442	18	ZrF ₄	1,7874	23	ZrF ₄
6,0463	32	ZrF ₄	2,5743	13	ZrF ₄	1,7760	18	ZrF ₄
4,8347	30	ZrF ₄	2,4714	33	ZrF ₄ , ZrF ₂	1,7476	13	ZrF ₄
4,1046	22	ZrF ₂	2,3829	25	ZrF ₄	1,7353	21	ZrF ₄ , ZrF ₂
3,8750	100	ZrF ₄	1,9791	58	YbF ₂	1,7083	14	ZrF ₄
3,7935	27	ZrF ₄	1,9569	19	ZrF ₄	1,6879	36	ZrF ₄ , YbF ₂
3,6406	34	ZrF ₄	1,9294	25	ZrF ₄	1,6529	15	ZrF ₄
3,4399	54	ZrF ₄ , ZrF ₂	1,9198	29	ZrF ₄ , ZrF ₂	1,6156	13	YbF ₂
3,2784	34	ZrF ₂	1,9103	28	ZrF ₄	1,4849	14	ZrF ₂
3,2318	98	YbF ₂	1,8715	15	ZrF ₄	1,3995	11	YbF ₂
3,1104	27	ZrF ₄	1,8483	21	ZrF ₄	1,3733	17	ZrF ₂
3,0278	22	ZrF ₄	1,8241	12	ZrF ₄	1,2839	16	YbF ₂
2,7968	41	YbF ₂	1,7923	23	ZrF ₄ , ZrF ₂	1,2514	12	YbF ₂ , ZrF ₂

Таблиця 3.11 – Фазовий склад продуктів взаємодії (3.2) при 500 °С



Рисунок 3.21 – Рентгенограма суміші YbF_{2,07}-ZrF₄ витриманої при 530 °C.

На рентгенограмі суміші YbF_{2,07}:ZrF₄ = 1:1 (мол) (рис. 3.22), витриманої при 640 °C протягом 6 год., фіксуються рефлекси, що характерні для фаз ZrF₄, YbF₃, Yb₂₇F₆₄, Yb, та YbZrF₆. Відсутність рефлексів, характерних

нестехіометричним фазам фториду ітербію нижчих ступенів окиснення, обумовлена перетворенням їх в Yb₂₇F₆₄, YbF₃ та Yb.



Рисунок 3.22 – Рентгенограма суміші YbF_{2,07}-ZrF₄ витриманої при 640 °C.

На рентгенограмах сумішей, витриманих при температурах екзоефектів (рис. 3.17), не зафіксовано рефлексів, характерних для фторидів цирконію нижчих ступенів окиснення. Це може бути обумовлено протіканням наступної взаємодії:

$$2YbF_3 + ZrF_4 + ZrF_2 \rightarrow 2YbZrF_6. \tag{3.3}$$

Зникнення вихідних та проміжних фаз і синтез фторцирконатів рідкісноземельних елементів відбувається при температурах, вищих за 700 °C.

Взаємодія між тетрафторидом цирконію та трифторидами РЗЕ в присутності цирконію

Результати дослідження взаємодії тетрафториду цирконію з трифторидом РЗЕ та цирконієм за допомогою ДТА показали, що на відміну
від попередньої, взаємодія розпочинається при більш високих (360÷420 °C) температурах і зростає при переході від елементів церієвої групи до ітрієвої (рис. 3.23).



Рисунок 3.23 – Криві ДТА (нагрівання) сумішей LnF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1 (мол.), де Ln = Sm (1); Eu – (2); Tm – (3); Yb – (4).

На кривих ДТА всіх досліджених систем реєструється широкий екзоефект у температурному інтервалі 440÷570 °С (рис. 3.23). Загальний вигляд даного термоефекту свідчить на користь того, що він є суперпозицією декількох екзоефектів. Зазначений вище інтервал температур співпадає з температурним інтервалом відновлення тетрафториду цирконію цирконієм (рис. 3.24), що дає підстави стверджувати про перебіг на даному етапі наступної взаємодії

$$Zr + ZrF_4 \rightarrow 2ZrF_2$$

Для пояснення проходження реакцій при взаємодії компонентів суміш було витримано в ізотермічних умовах при температурах максимуму ефекту (рис. 3.23) на прикладі відновлення трифториду ітербію цирконієм у присутності тетрафториду цирконію.



Рисунок 3.24 – Крива ДТА (нагрівання) Zr:ZrF₄ = 1:1 (мол).

Ha рентгенограмі суміші YbF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1 (мол) (рис. 3.25). витриманої при температурі 460 °С протягом 8 год, зафіксовано рефлекси, які належать наступним фазам: ZrF₄, YbF₃, Zr, Yb₃F₇, YbF₂, Yb, YbZrF₆. Як і при синтезі фторцирконату з дифториду ітербію і тетрафториду цирконію, у даному випадку на рентгенограмах не зафіксовано рефлексів дифториду цирконію. проте ΜИ важаємо, ЩО він сприяє формуванню фази фторцирконату ітербію за реакцією (3.3). На дифрактограмах також зафіксовано рефлекси, які підтверджують відновлення трифториду ітербію з утворенням нестехіометричних фаз фториду ітербію та ітербію(метал).

На рентгенограмах суміші YbF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1 (мол) витриманої при температурі 570 °C протягом 8 год (рис. 3.26) зафіксовано рефлекси, що відповідають фазам ZrF₄, YbF₃, Yb, YbZrF₆. Отже, відбувається повне зникнення цирконію, який відновив трифторид ітребію з утворенням фаз ітербію та фторицирконату ітербію. Взаємодія трифториду ітербію з цирконієм відбувається за наступними реакціями:

 $4YbF_3 + Zr \rightarrow 4YbF_2 + ZrF_4$ $2YbF_3 + Zr \rightarrow 2YbF_2 + ZrF_2$



Рисунок 3.25 – Рентгенограма суміші YbF₃-ZrF₄-Zr витриманої при 460 °C.

Дифторид цирконію, як і в попередніх випадках, бере участь в утворенні фази фторцирконату ітербію за реакцією (3.3).

Відновлення індивідуальних трифторидів РЗЕ цирконієм протікає при більш високих температурах (рис. 3.27) та супроводжується значним розігрівом реакційної суміші.

На рентгенограмах суміші YbF₃:ZrF₄:Zr=4:3:1 (мол), витриманої при температурі 640 °С протягом 7 год. (рис. 3.28), зафіксовано рефлекси, що належать до наступних фаз: ZrF₄, YbF₃, YbF_{2+x} (0,00 $\leq x \leq 0,42$), Yb, YbZrF₆. При даній температурі відбувається утворення нестехіометричних сполук фториду ітербію YbF_{2+x} (0,00 $\leq x \leq 0,42$) та дифториду ітербію. Це свідчить про те, що утворення фторцирконату ітербію протікає постадійно з підвищенням температури.

При більш високих температурах (740÷830 °C) відбувається утворення фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення різної сингонії (табл. 3.10, рис. 3.16).



Рисунок 3.26 – Рентгенограма суміші YbF₃-ZrF₄-Zr витриманої при 570 °C.



Рисунок 3.27 – Криві ДТА (нагрівання) систем: 1 – 4SmF₃ + Zr; $2 - 4EuF_3 + Zr; 3 - 4YbF_3 + Zr.$



Рисунок 3.28 – Рентгенограма суміші YbF₃-ZrF₄-Zr витриманої при 640 °C.

Висновки до розділу 3

- Розроблено спосіб синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Розробка захищена деклараційним патентом на винахід. На відміну від відомих методів, розроблений забезпечує значне скорочення питомих витрат енергії та реагентів, підвищення ступеню відновлення вихідного трифториду РЗЕ, спрощення самого процесу за рахунок відмови від спеціального обладнання високої вартості.
- 2. Встановлено, що при контактній взаємодії фторидів самарію, європію, тулію та ітербію з однойменними РЗЕ в температурному інтервалі 700-900 °C та вакуумі 1,33-1,33·10⁻¹ Па утворюються сполуки складу LnF_{2+x} , де $x = 0,07 \div 0,37 для$ самарію, $0,01 \div 0,37 для$ європію, $0,38 \div 0,42 для$ тулію, $0,01 \div 0,37 для$ ітербію. Визначені параметри кристалічних граток кожної із синтезованих сполук. Сполуки з невеликим вмістом фтору ($x = 0,01 \div 0,11$) кристалізуються в кубічній, при 0,23 < x < 0,33 утворюються фази тетрагональної, а при $0,35 < x < 0,42 тригональної сингонії. Склад фаз, що утворюються, залежить від співвідношення вихідних компонентів суміші. При збільшенні мольного співвідношення <math>LnF_3:Ln > 2,0$ (мол) (Ln Sm, Eu, Tm, Yb,) вміст фтору в отриманих сполуках типу LnF_{2+x} зростає.
- 3. Фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення в залежності від вмісту фтору утворюють як сполуки кластерого типу кубічної, тетрагональної та тригональної сингоній, так і некластерного типу аналогічних сингоній. Відновлення трифториду лантаноїду розпочинається в температурному інтервалі (650÷700) °C. При мольному співвідношенні вихілних компонентів LnF₃:Ln = 2,0 та термоциклюванні утворюються виключно сполуки кубічної са сингонії складу LnF_{2+x} ($x \le 0,11$). Виключення становлять фторидні сполуки тулію, які утворюють нестехіометричні фази TmF_{2+x} у вузькому діапазоні значень x = 0,38-0,42. Відновлюючи трифторид при мольному співвідношенні вихідних компонентів LnF₃:Ln = 2,0 в 1 термоцикл отримано сполуки кластерної будови складу LnF_{2+x} (x = 0,33-0,42). Надлишок трифториду РЗЕ та термоциклювання сприяє утворенню фторидів некластерної будови складу LnF_{2+x} , де $x = 0.23 \div 0.37$. Фториди ітербію кластерної будови утворюються при мольному

співвідношенні вихідних компонентів YbF₃:Yb > 2,0 сумісно з сполуками некластерної будови.

- 4. Вперше синтезовано фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення за наступними взаємодіями: LnF_{2+x} – ZrF₄, або LnF₃ – ZrF₄ – Zr. Визначена послідовність фазових перетворень у даних системах. Встановлено, що перший ефект взаємодії (340-380 °С) між LnF_{2+x} – ZrF₄ супроводжується частковим розкладом дифториду лантаноїду на трифторид, нестехіометричний фторид складу LnF_{2+x} (0,333≤x≤0,41) та лантаноїд. В системі LnF₃ – ZrF₄ – Zr при температурі першого ефекту (440-470 °C) також утворюються нестехіометричні фториди лантаноїдів різного складу. Подальша взаємодія для обох методів схожа, а остаточне формування фази фторцирконату лантаноїду (II) відбувається при температурах, вищих за 700 °С.
- 5. Рентгенофазові дослідження показали, що отримані фторцирконати самарію SmZrF_{6.07} (взаємодія SmF_{2.07} – ZrF₄) та SmZrF₆ (взаємодія SmF₃ – ZrF₄ – Zr) кристалізуються у кубічній сингонії, ізоструктурній сполуці Sm₂₇F₆₄. При взаємодії між нестехіометричним фторидом європію або тулію з тетрафторидом цирконію отримано фторцирконатні сполуки (EuZrF₆₁₁ та TmZrF₆₄), які кристалізуються у вигляді сполук кубічної сингонії ізоструктурній Yb₂₇F₆₄. Відновленням трифторидів європію або тулію цирконієм у присутності тетрафториду цирконію синтезовано сполуки (EuZrF₆ та TmZrF₆) тригональної сингонії, ізоструктурні При взаємодії нестехіометричного $Na_7Zr_6F_{31}$. фториду ітербію 3 тетрафторидом цирконію В залежності від температури синтезу утворюються фази YbZrF_{6.07} різної будови. Так, при температурі 730 °C утворюється сполука тригональної сингонії, а при 800 °С – тетрагональної сингонії. Відновленням цирконієм трифториду ітербію в присутності тетрефториду цирконію отримано фторцирконат ітербію YbZrF₆ кубічної сингонії. Відмічено, що при збільшенні температури відбувається підвищення симетрії кристалічних граток синтезованих фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, причому в найбільшій мірі це характерно для фторцирконату ітербію.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДІВ САМАРІЮ, ЕВРОПІЮ, ТУЛІЮ, ІТЕРБІЮ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ ТА ФТОРЦИРКОНАТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

4.1 Спектральні властивості фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Результати досліджень фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окислення, отримані методом інфрачервоної спектроскопії.

Методом інфрачервоної спектроскопії отримано додаткову інформацію про особливості будови синтезованих зразків фторидів та фторцирконатів самарію, європію, тулію та ітербію нижчих ступенів окиснення.

На відміну від трифторидів РЗЕ, кристалічна гратка яких утворена чотирьохатомними молекулами з симетрією C_{3v} (D_{3h} у випадку SmF₃) та відповідає точковій групі симетрії D_{6h} , кристалічна гратка синтезованих фторидів LnF_{2+x} ($x \le 0,11$) некластерної будови утворена нелінійними трьохатомними молекулами симетрії C_{2v} і відповідає точковій групі O_h (O у випадку YbF_{2+x}) [104-107]. Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер коливань, що реалізуються в даних сполуках (табл. 4.1). ІЧ спектри трифторидів досліджених РЗЕ представлені в додатках Б1-Б4.

Чотирьохатомні молекули фторидів європію, тулію та ітербію мають форму піраміди з йоном РЗЕ у вершині. Для молекул такої симетрії (C_{3v}) з симетрією кристалів, які вони утворюють (D_{6h}) [104-107], на ІЧ-спектрах згідно теоретико-груповому аналізу повинно реєструватись 4 активні смуги поглинання [104-107]. Отримані результати (табл. 4.1, додатки Б2-Б4) підтверджують цей висновок. Деформаційні коливання зв'язку Ln-F в зазначених трифторидах реєструються в області 265-305 см⁻¹, валентні симетричні (v_s) та асиметричні (v_{as}) – відповідно в області 355-380 та 390-405 см⁻¹.

Таблиця 4.1 – Характеристики IЧ-спектрів фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення

Сполиса	Частоти коливання зв'язків, см ⁻¹			Симетрія	Просторова		
Сполука	δ(Ln-F)	$v_{s}(Ln-F)$	$v_{as}(Ln-F)$	молекули	група		
		Ln	F ₃				
SmF.	245 c., 260 c.,	385 on	410 cm	D.,			
5111'3	310 cp., 330 cp.,	385 CP.	410 cp.	D_{3h}			
EuF ₃	265 с.,290 ср.	380 c.	390 c.		D_{6h}		
TmF ₃	285 c.	355 c.	405 c.	C_{3v}			
YbF ₃	290 с.,305 ср.	370 c.	395 c.				
LnF_{2+x} (0,01 $\le x \le 0,11$), BaF ₂							
BaF ₂			260 c.				
YbF _{2,07}		270 c.	280 c.	C	0		
SmF _{2,07}	265-390 ср.	400 c.	470 c.	C_{2v}	O_{h}		
EuF _{2,11}	270-395 ср.	400 c.	470 c.				
TmF _{2,38}	270-395 ср.	400 c.	490 c.		C _{3i}		
LnF _{2+x} (0,20 < x ≤ 0,42)							
Sm ₂₇ F ₆₄	270-390 ср.	400 cp.	470 c.		Т		
$Eu_{27}F_{64}$	260-410 cp.	420 c.	520 c.		Т		
Yb ₂₇ F ₆₄	270-420 cp.	430 c.	460 c.		Т		

Молекули трифториду самарію, на відміну від трифторидів європію, тулію та ітербію, мають іншу симетрію, що відповідає просторовій групі D_{3h} (плоский рівнобедрений трикутник з йоном самарію у центрі) [104]. Симетрія кристалів, які утворюють такі молекули відповідає також просторовій групі D_{6h} . Відміни в будові молекул та кристалів трифториду самарію, у порівнянні з іншими трифторидами РЗЕ, знайшли своє відображення на ІЧ-спектрах. Для чотирьохатомних сполук з симетрією молекул D_{3h} , на відміну від молекул, що мають симетрію C_{3v} , можливі 3 активні коливання [104], кожне з яких в кристалічній гратці з симетрією D_{6h} здатне роздвоюватись [105-107]. Аналіз отриманих результатів показав, що дійсно ІЧ-спектри трифториду самарію відрізняються від ІЧ-спектрів трифторидів європію, ітрію та тулію (табл. 4.1, додаток Б1). Смуги поглинання, що характеризують деформаційні коливання, реєструються при $260(\pi_{as})$, $245(\pi_s)$, $330(\delta_{as})$ та 310 (δ_s) см⁻¹, а валентні – при 410 (v_{as}) та $385(v_s)$ см⁻¹.

Уширення та розщеплення деяких смуг може бути обумовлене структурною нееквівалентністю зв'язку Ln-F, що узгоджується з результатами ЯМР спектроскопії на ядрах ¹⁹F (див. розділ 4.2).

Інформації щодо експериментально отриманих ІЧ-спектрів дифторидів РЗЕ в літературних джерелах вкрай обмежена. Є публікації про теоретично розраховані основні частоти коливань дифторидів ітербію та європію [106].

Синтезовані фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення некластерної будови LnF_{2+x} , де $x \le 0,11$ можна розглядати як нелінійні триатомні молекули, симетрія яких відповідає просторовій групі C_{2v} . За результатами рентгенофазового аналізу (розділ 3.1) симетрія кристалів, утворених такими молекулами відповідає просторовій групі O_h .

Відмічено, що для ІЧ-спектрів сполук такої симетрії притаманні в основному 2 характеристичні смуги поглинання [108], причому при кластеризації таких молекул кількість їх збільшується пропорційно кількості утворених кластерів [109].

На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення валентні асиметричні (v_{as}) та симетричні (v_{s}) коливання зв'язку Ln–F реєструються в області 450-470 (490 у випадку Tm_{2,38}) та 400-405 см⁻¹ відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області 265-420 см⁻¹ (табл. 4.1, додатки Б5-Б11). У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно синтезованих зразків кластерної будови (додатки Б5, Б12). Ги-спектр YbF_{2,07} подібний до ІЧспектру фториду барію (додатки Б5, Б12). Симетрія молекул та кристалів цих фторидів однакова. ІЧ-спектри решти синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення дещо відрізняються від них, що може бути обумовлено відмінами їх кристалічної структури. На користь цього свідчать також ІЧ- спектри фторидів РЗЕ, склад яких у більшій мірі відрізняється від стехіометричного (LnF_{2+x}, де x > 0,20) та фторидів кластерної будови (табл. 4.1, додатки Б9-Б11). Кількість та інтенсивність смуг поглинання на ІЧ спектрах таких фторидів більша у порівнянні з ІЧ-спектрами фторидів, склад яких близький до стехіометричного (додатки Б5-Б8).

На ІЧ-спектрах фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення смуги поглинання реєструються в наступних частотних діапазонах: 240÷290 см⁻¹, 300÷380 см⁻¹, 380÷450 см⁻¹, 450÷620 см⁻¹ (табл. 4.2, додатки Б14-Б23). Смуги поглинання в діапазоні 240÷290 см⁻¹ характеризують деформаційні коливання фторцирконатних угрупувань. В області 240÷380 та 380÷450 см⁻¹ реєструються відповідно деформаційні та валентні коливання зв'язку Ln–F. Смуги поглинання в інтервалі 450÷620 см⁻¹ характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr–F, що свідчить про наявність в структурі синтезованих сполук фторцирконатних поліедрів ZrF_n (n = 6-8) [110-112]. На користь цього свідчать також спектри індивідуального тетрафториду цирконію (табл. 4.2, додаток Б13).

Таблиця 4.2 – Характеристики IЧ-спектрів фториду цирконію та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Сполуга	Частоти коливання зв'язків, см ⁻¹				
Сполука	$\delta(Zr-F)$	δ(Ln-F)	ν (Ln-F)	v(Zr-F)	
ZrF ₄	270-420 ср.	—	—	450 c., 520 c.	
SmZrF _{6,07}	280 сл.	280-400 ср.	420 cp.	500 c.	
SmZrF ₆	240-290 ср.	240-400 cp.	390 cp., 480 cp.	510 с., 620 сл.	
EuZrF _{6,11}	EuZrF _{6,11} 260-300 cp. 260-370 cp		420 cp., 445 cp.	495 с., 580 сл.	
EuZrF ₆	270 ср.	280-350 ср.	420 cp.	450 c.	
TmZrF _{6,4}	270 cp., 290	310 сл., 360 ср	420 c.	500 ср., 580 ср.	
TmZrF ₆	275 сл., 290 ср.	270-370 cp.	385 cp., 395 cp., 425 cp.	515 c.	
YbZrF _{6,07}	290 сл.	260-380 c.	415 c., 425 c.	500 c., 575 cp.	
YbZrF ₆	295 cp.	260-380 cp.	405 cp., 425 c., 430 c., 465 cp.	500 ср., 580 сл.	

Спектри фторцирконатів РЗЕ (II) (табл. 4.2, додатки Б14-Б18), отриманих при взаємодії дифторидів лантаноїдів з тетрафторидом цирконію за реакцією 2.1, подібні до ІЧ-спектрів синтезованої нами сполуки CaZrF₆ (додаток Б19). Це може свідчити на користь того, що синтезовані P3E ступенів фторцирконати нижчих окиснення ізоструктурні гексафторцирконату кальцію. Інфрачервоні спектри фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, отриманих за взаємодією 2.2 (додатки Б20-Б23) подібні до ІЧ-спектрів аналогічних фторцирконатів, отриманих за взаємодією 2.1. Відмічено незначне зміщення смуг поглинання, що характеризують коливання зв'язку Zr-F у фторцирконатних угрупуваннях на IU-спектрах дифторидів європію та ітербію в довгохвильову область. Зазначені смуги реєструться відповідно при 450 та 425-430 см⁻¹ ?(додатки Б22, Б23).

Отримані результати ІЧ-спектральних досліджень свідчать про те, як за взаємодією 2.1, так і за взаємодією 2.2 утворюються фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення, що мають однакову симетрію.

дифузного відбиття Електронні спектри фторидів ma фториирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення. Електронні спектри дифузійного відбиття синтезованих зразків нестехіометричних фторидів представлені на рис. 4.1. На отриманих спектрах можна виділити дві області при 200-400 нм та 800-2200 нм. В області 200-400 нм спостерігаються інтенсивні смуги, обумовлені 4f-5d електронними переходами в іонах Ln²⁺ [113-116]. В області 800-2200 нм на спектрах дифузного відбиття реєструються смуги незначної інтенсивності, пов'язані з 4f-4f електронними переходами, характерними для ioнiв Ln³⁺. Інтенсивність цих смуг в 10-20 разів нижча, ніж смуг, що реєструються в області 200-400 нм. Смуги, що реєструються для кожного іону відповідають наступним термам основних переходів кожного лантаноїду: Sm^{2+} – 200-400 nm (⁷F₀ \rightarrow ${}^{5}D_{0}$ [113, 117-121], Sm³⁺ - 900-1700 nm (${}^{6}H_{5/2} \rightarrow {}^{6}F_{11/2}$, ${}^{6}F_{9/2}$, ${}^{6}F_{7/2}$, ${}^{6}F_{5/2}$, ${}^{6}F_{3/2}$, ${}^{6}\text{H}_{15/2}$, ${}^{6}\text{F}_{1/2}$) [113, 122], Eu²⁺ – 300-400 nm (${}^{8}\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^{6}\text{P}_{7/2}$, ${}^{6}\text{P}_{5/2}$) [113, 121], Eu³⁺ –

 $\begin{aligned} &2000\text{-}2400 \text{ nm } (^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6, \, {}^7\text{F}_5) \text{ [113], } \text{Tm}^{2+} - 200\text{-}400 \text{ nm } (^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}) \text{ [113, 117, } \\ &121\text{], } \text{Tm}^{3+} - 500 \text{ nm } (^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4) \text{, } 1200\text{-}1300 \text{ nm } (^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5) \text{, } 1600\text{-}1900 \text{ nm } (^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4) \text{ [113], } \text{Yb}^{2+} - 300\text{-}400 \text{ nm } ({}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1) \text{ [113, 117, } 121\text{-}125\text{], } \text{Yb}^{3+} - 980 \text{ nm } \\ &({}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}) \text{ [113, 124, 125].} \end{aligned}$



Рисунок 4.1 – Електронні спектри дифузного відбиття LnF_{2+x}, де Ln: a) Sm, б) Eu, в) Tm, г) Yb.

На спектрах дифузного відбиття фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення також реєструються смуги, що характеризують електронні переходи в іонах Ln^{2+} . На рис. 4.2. приведено спектр дифузного відбиття зразку фторцирконату ітербію складу YbZrF_{6,07}. Смуги в області 200-400 нм з максимумами при 220, 275 і 350 нм підтверджують наявність в даному

фторцирконаті іонів ітербію зі ступенем окиснення 2+, а смуга незначної інтенсивності при 980 нм – про наявність незначної кількості Yb(III).



Рисунок 4.2 – Електронний спектр ДВ зразку складу YbZrF_{6.07}.

4.2 Провідність нестехіометричних фторидів LnF_{2+x} (Ln = Sm, Eu, Yb)

Однією з важливих характеристик синтезованих сполук є їх провідність. Відомо, що завдяки розупорядкованності аніонної підгратки нестехіометричні фториди рідкісноземельних елементів LnF_{2+x} мають досить високу уніполярну аніонну провідність і можуть бути рекомендовані для використання в різних електрохімічних пристроях.

Провідність, що забезпечують іони фтору, безпосередньо пов'язана з порушенням стехіометрії даних сполук. В наслідок цього в аніонній підгратці виникають дефекти, що забезпечують рухливість іонів фтору.

Найвища аніонна провідність характерна для фторидів, які відповідають структурам флюориту та тисоніту. У першому випадку кристалізується близько 50%, а в другому понад 27% від усіх відомих на сьогодні нестехіометричних фаз з найбільшим порушенням стехіометрії.

Вважають, що рухливість фторидних аніонів пов'язана саме з порушенням стехіометрії в кристалах і залежить від концентрації дефектів у зазначених структурах та ступеню їх впорядкованості.

Дослідження питомої електропровідності фторидів лантаноїдів нижчих ступенів окиснення проводили методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10⁻² – 1 МГц в інтервалі температур 300-623 К.

На рисунку 4.3 та 4.4 наведено типовий характер спектрів імпедансу в комплексній площині (залежність Z'-Z'') та в координатах Боде на прикладі зразку Sm₂₇F₆₄ при температурі 623 К. Питому провідність σ визначали за значенням опору *R*, отриманого екстраполяцією точки переходу півкола в лінійну залежність на вісь абсцис за формулою:

$$\sigma = l/s \cdot R$$

де *l* – товщина дископодібного зразку, *s* – площа контакту, *R* – активний опір.

В координатах Боде (рис. 4.4) цьому опору відповідають середні значення, що знаходяться на плато в інтервалі частот 1000÷10000 Гц. При більш високих частотах питома провідність досліджуваних фтори дів зростає. Така залежність провідності від частоти типова для більшості іонних провідників і отримала назву «універсального динамічного відгуку».





Рисунок 4.3 – Спектр імпедансу Sm₂₇F₆₄ при температурі 623 К.

Рисунок 4.4 – Залежність логарифму провідності від логарифму частоти при різних температурах для сполуки Sm₂₇F₆₄.

На імпедансній діаграмі реєструється тільки одне деформоване півколо, що свідчить про відсутність істотного внеску поверхневої провідності синтезованих сполук у їх загальну об'ємну провідність. На рис. 4.5 наведено залежності провідності синтезованих сполук в системах: SmF₂–SmF₃, EuF₂–EuF₃, YbF₂–YbF₃ від температури в координатах рівняння Арреніуса-Френкеля: $\ln \sigma T = Const - \frac{\Delta E_a}{kT}$, де ΔE_a – енергія активації провідності [126-128]. Розраховані значення енергії активації та електропровідності при різних температурах представлені в табл. 4.3-4.5.





Рисунок 4.5 – Залежність провідності нестехіометричних фаз фторидів рідкісноземельних елементів від температури: a) SmF_{2+x}, б) EuF_{2+x}, в) YbF_{2+x}.

Аналіз отриманих результатів (табл. 4.3-4.5) показав, що провідність досліджених фаз істотно залежить від їх структури.

Найбільш високу провідність мають фази кубічної сингонії, що відносяться до твердих розчинів заміщення з низькою щільністю упаковки

кристалів. Так, наприклад, фази $SmF_{2,07}$ та $Sm_{27}F_{64}$ при 773 К мають більш високу провідність в порівнянні з фазою $SmF_{2,23}$ тетрагональної сингонії і стехіометричною сполукою SmF_3 тісонітової структури.

Склад сполуки і параметри гратки, Å	Δ <i>Τ</i> , Κ	ΔEa , eB	lg <i>A</i> , (См/см)∙К	σ, См∕см	<i>Т</i> , К
	300–429	0,11±0,01	-2,39	$4,0\times10^{-7}$	300
$SmF_{2.07}$				$9,4 \times 10$	429
a = 5.8115				2,5×10	4/2
	472–773	$0,79\pm0,01$	5,53	2,0×10 ⁻⁴	616
				$3,0\times10^{-3}$	773
SmF _{2.23}	290–438	0.10+0.01	0.74	$1,4 \times 10^{-7}$	290
		0,10±0,01	-2,76	4,7×10 ⁻⁷	438
a = 4,0976	478–775	0,77±0,02	4,73	8,3×10 ⁻⁷	468
c = 5,9589				3,8×10 ⁻⁵	626
				7,0×10 ⁻⁴	773
	200 422	0.00 ± 0.01	2.07	1,3×10 ⁻⁷	299
	299–433	0,08±0,01	-3,07	3,5×10 ⁻⁷	433
$5m_{27}F_{64}$		0,78±0,01	4,97	5,7×10 ⁻⁷	453
a – 17,4009	477–773			8,8×10 ⁻⁴	630
				1,0×10 ⁻³	773
SmF _{3,00} , тисоніт	410 773	0.49±0.006	2.80	3,2×10 ⁻⁶	410
a = 6,97 c = 7,19	410-//3	0,49±0,000	2,07	4,5×10 ⁻⁴	773

Таблиця 4.3 – Характеристики іонної провідності сполук самарію

Така ж закономірність зберігається і для фаз системи YbF₂-YbF₃ (табл.4.4). У системі EuF₂-EuF₃ (табл.4.5) фази кубічної сингонії, які індексуються як окремі сполуки (EuF_{2,337} і EuF_{2,37}), а також твердий розчин заміщення (EuF_{2,11}), мають величини провідності одного і того ж порядку.

Слід зазначити, що значення провідності всіх досліджених нестехіометричних сполук типу LnF_{2+x} з високим вмістом фтору ($x \ge 0,23$) наближається до провідності відповідних трифторидів. Температура перегину зростає в наступній послідовності: $EuF_{2+x} < YbF_{2+x} < SmF_{2+x}$ і тим вища, чим менший вміст фтору в нестехіометричних фазах.

Однаковий характер наведених залежностей, практично один і той же порядок величин енергій активації як базових структур, так і надструктур дає підстави вважати, що в даних сполуках провідність реалізується іонами одного і того ж сорту – фторидними іонами. Перегин на температурних залежностях провідності, швидше за все, обумовлений виходом іонів фтору у великі міжвузлові порожнини флюоритоподібної структури.

Для визначення вкладу електронної складової провідності на прикладі Sm₂₇F₆₄ проводили дослідження по методу Хебба-Вагнера [129] в електрохімічній комірці:

		• •	• •		•
Tabinung $4.4 - Xa$	пактепистики	10001	ΠΝΟΒΙΠΗΟСΤΙ	CHOUNK CB	nonim
таолици г. г. 23а	puntephermin	IOIIIOI	провідності	CHONYRCD	ponno

Склад сполуки і параметри гратки, Å	Δ <i>Τ</i> , Κ	ΔEa , eB	lg <i>A</i> , (См/см)∙К	σ, См∕см	<i>Т</i> , К
FuFa or	343–603	0,30±0,01	-0,62	$3,9\times10^{-8}$ 1.3×10 ⁻⁶	343 603
a = 5,8482	653–773	1,15±0,02	6,11	$2,8 \times 10^{-6}$ 4.9×10^{-5}	653 773
EuF _{2 11}	363–557	0,26±0,01	-1,36	$3,9 \times 10^{-8}$ 4.4×10^{-7}	363 557
a = 5,8240	573–773	0,93±0,02	4,51	$5,0\times10^{-7}$ 3 4×10 ⁻⁵	573 773
EuF _{2,337}	326–478	0,15±0,02	-2,66	$3,2\times10^{-8}$ 1,5×10 ⁻⁷	326 478
a = 5,7557	478–773	0,72±0,03	3,34	8,3×10 ⁻⁵	773
Eu ₂₇ F ₆₄	383-560	0,35±0,01	-0,14	$4,8 \times 10^{-8}$ $1,0 \times 10^{-6}$	383 560
a = 17,3686	580-773	0,83±0,01	4,02	1,4×10 ⁻⁶ 5,6×10 ⁻⁵	580 773
EuF ₃ , тисоніт	348–503	0,20±0,01	-2,49	1,4×10 ⁻⁸ 9,9×10 ⁻⁸	348 503
a = 6,916				1,2×10 ⁻⁷	523
c = 7,091	523–773	1,08±0,02	5,96	1,1×10 ⁻⁴	773

При накладенні електричного поля фторид-іони рухаються до блокуючого платинового електроду і накопичуються в анодному просторі.

Таблиця 4.5 – Характеристики іонної провідності сполук ітербію

Склад сполуки і параметри гратки, Å	Δ <i>Τ</i> , Κ	ΔEa , eB	lg <i>A</i> , (См/см)∙К	σ, См∕см	<i>Т</i> , К
VhE	369–595	0,24±0,01	-1,15	$1,2\times10^{-7}$	369
a = 5,6078	618–773	0,68±0,02	2,50	$1,2\times10^{-6}$ $1,5\times10^{-6}$	618 773
VhE	396–549	$0,14\pm$ 0.004	-3,00	$1,4\times10^{-8}$ 4,1×10 ⁻⁸	396 540
a = 5,5886	572_773	0,004	1 30	$1,1\times10$ $1,3\times10^{-7}$	549 572
	512 115	0,05± 0,02	1,50	$2,2\times10^{-6}$ 1.4×10 ⁻⁷	773 358
YbF _{2,03} ,	358–479	0,20±0,01	-1,58	$4,4\times10^{-7}$	479
a = 5,59/8	499–773	0,62±0,01	2,87	$5,2 \times 10^{-5}$ $5,3 \times 10^{-5}$	499 773
VbFaar	343–533	$0,23\pm$ 0.005	-1,39	$5,5 \times 10^{-8}$ 4 9×10 ⁻⁷	343 533
a = 5,5949	573–773	$0,63\pm 0,01$	2,15	$6,4 \times 10^{-7}$	573
	353_565	0,25±	_1 30	$1,1\times10^{-8}$ 3,5×10 ⁻⁸	353
YbF _{2,37} , a = 5,5737	555-505	0,007	-1,57	$4,7\times10^{-7}$	565 587
u – 5,5757	587–773 0,65± 0,01	$0,65 \pm 0,01$	2,11	6,5×10 ⁻⁶	773
YbF ₃ тисоніт a = 6,99 c = 8,32	353–553	$0,19 \pm 0,01$	-2,89	$9,0\times10^{-9}$	353
		, ,	,	$6,4 \times 10^{-7}$	553
	593–773	$0,94 \pm 0,02$	3,83	4,6×10 ⁻⁶	773

Через певний проміжок часу струм в комірці падає і досягає певного стаціонарного значення (рис. 4.6), яке залежить від концентрації електронів і (або) дірок в твердому електроліті згідно рівняння

$$I_{s} = I_{n} + I_{p} = \left(\sigma_{n} \left[1 - exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)\right] + \sigma_{p} \left[exp\left(\frac{EF}{RT} - 1\right)\right]\right) \frac{RTS}{Fl}, \quad (4.1)$$

де σ_n і σ_p - питома електронна та діркова провідність, E - прикладена напруга, T - температура, R - універсальна газова стала, S - площа контакту, F постійна Фарадея, *l* - товщина електроліту [130, 131].

Якщо в комірці досягається умова, коли реалізується в основному електронна провідність *n*-типу ($\sigma_n > \sigma_p$), рівняння (4.1) можна представити в наступному вигляді

$$I_{s} = \frac{RTS\sigma_{n}}{Fl} \left(1 - exp\left(-\frac{EF}{RT} \right) \right).$$
(4.2)

З даного рівняння випливає, що на залежності $I_s = f(E)$ при певних значеннях потенціалів повинна спостерігатися область досягнення стаціонарних значень струму (рис. 4.7). У деяких випадках час досягнення стаціонарного стану становить декілька годин.



Ι₀, μΑ 10 -8 6 4 2 0 0,0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 E.B

4.6 – Залежність Рисунок струму, що проходить через комірку (-) Ni+NiF₂+CaF₂ | Sm₂₇F₆₄ | Pt (+) від (-) Ni+NiF₂+CaF₂ | Sm₂₇F₆₄ | Pt (+) від часу поляризації (Е = 2,6 В) та прикладеної напруги при 673 К прикладеної напруги при 673 К



В області *EF* >> *RT* рівняння (4.2) можна представити наступним чином

$$I_s = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}.$$
(4.3)

При напрузі 2,0 В (рис. 4.7) спостерігається перегин, який відповідає силі струму 4,75·10⁻⁶ А. Обраховуючи по формулі 4.3 $\sigma_n = 2,79\cdot10^{-5}$ См/см (табл. 4.3).

З даного співвідношення нескладно визначити σ_n і оцінити числа переносу іонів фтору в синтезованих сполуках за рівнянням

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}$$

Число переносу для даного дослідженого зразка сладає 0,97, що свідчить про його високу аніонну провідність та незначний внесок електронної складової провідності.

Для підтвердження аніонної природи переносу заряду в таких фторидах було досліджено спектри ЯМР ¹⁹F на зразку $Sm_{27}F_{64}$ (рис. 4.8) при різних температурах.

Форма спектру та наявність плеча на спектрі ЯМР ¹⁹F при температурі 300 К на спектрі свідчить про структурну нееквівалентність резонуючих ядер фтору у кристалічній гратці та про те, що фактично вона є суперпозицією декількох сигналів. Ширина спектральних ліній обумовлена переважно взаємодією магнітних моментів ядер фтору між собою. Отримані спектри подібні до спектрів ЯМР на ядрах ¹⁹F твердих електролітів зі структурою тісоніту [132]. При збільшенні температури спостерігається звуження основної смуги та зникнення плеча. Це відбувається за рахунок того, що при високій (понад 400 К) температурі іони фтору здійснюють теплові рухи з частотою понад 10^4 Гц, при цьому диполь-дипольні ядерні взаємодії

усереднюються і відбувається перерозподіл інтегральних інтенсивностей сигналів, який в свою чергу свідчить про зміну відносної кількості аніонів фтору в різних позиціях кристалічної гратки.



Рисунок 4.8 – Спектри ЯМР ¹⁹ F полікристалічного зразку $Sm_{27}F_{64}$ при різних температурах.

Візуалізацію спектрів ЯМР ¹⁹F синтезованих зразків виконували згідно [133]. Отримані результати свідчать, що аніони фтору у даній сполуці займають три структурно-нееквівалентні позиції: жорстка гратка (P_2) \rightarrow локально-рухомі (P_1) \rightarrow міжвузлові (P_3). Аніони фтору у кожній позиції відрізняються локальним оточенням та характером взаємодії з оточуючими йонами. Для кожного складового компоненту спектру характерний свій хімічний зсув –34,8; –137,8 та –288,2 м.ч.

На рис. 4.9 показано, як відбувається трансформація спектрів ЯМР зі збільшенням температури.

Із отриманих даних видно, що домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції при збільшенні температури стає вузька компонента Р₃, яка характеризує високорухливі міжвузлові аніони фтору. Саме ці іони і забезпечують перенос заряду у синтезованих фторидах. Відносну концентрацію аніонів фтору у кожній позиції можна оцінити за

площею складового сигналу спектру ЯМР, яка пропорційна їх кількості в тій, чи іншій позиції.



Рисунок 4.9 – Трансформація спектру ЯМР ¹⁹F полікристалічного зразку складу Sm₂₇F₆₄ при збільшенні температури.

Частка «високорухливих» іонів F⁻ (компонент P₃) при 300 К становить 19% та зростає зі збільшенням температури, досягаючи значень 39% при 473 К. Зростання їх відносної кількості відбувається за рахунок залучення фторид-іонів локально рухливої (P₂) підсистеми. При цьому площа компоненти P₁ залишається незмінною.

Висновки до розділу 4

- 1. Вперше методом ІЧ-спектроскопії отримана інформація про будову фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. За результатами ІЧ-спектроскопії визначено положення смуг коливання, що характеризують валентні та деформаційні коливання синтезованих зразків фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер коливань, що реалізуються в даних сполуках. На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів валентні асиметричні (vas) та симетричні (vs) коливання зв'язку Ln–F реєструються в області 450-470 (490 у випадку 400-405 см⁻¹ відповідно. Деформаційні коливання Тт_{2.38}) та реєструються в області 265-420 см⁻¹. У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно синтезованих зразків кластерної будови. Смуги поглинання в частотних діапазонах 420-520 і 570-620 см⁻¹, які реєструються на ІЧспектрах фторцирконатів $LnZrF_{6+x}$, характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr-F, та свідчать про наявність в структурі синтезованих зразків фторцирконатних поліедрів.
- 2. Методом спектроскопії дифузного відбиття досліджені фториди та фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Доведено присутність РЗЕ в нижчих ступенях окиснення у синтезованих фторидах LnF_{2+x} ($x = 0,01 \div 0,42$) та $Ln^{II}ZrF_6$ (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb). Про це свідчить інтенсивна смуга в області 200-400 нм, яка характеризує 4f–5d електронні переходи в іонах Ln^{2+} . Відмічено, що їх інтенсивність зменшується із збільшенням вмісту фтору у сполуці. Ці дані в подальшому можуть бути використані для ідентифікації фторидів РЗЕ (II) та оцінки їх відносної кількості.
- 3. Виявлено, що найбільш високу аніонну провідність із низки синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення мають сполуки

кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній гратці. Їх можна представити загальною формулою LnF_{2+x} , де $0,01 \le x \le 0,37$. На залежностях провідності від температури в координатах рівняння Арреніуса-Френкеля: lg $\sigma T-1/T$ кожної із синтезованих сполук реєструється перегин. Температура перегину зростає в наступній послідовності: $EuF_{2+x} < YbF_{2+x} < SmF_{2+x}$ і тим вища, чим менший вміст фтору в нестехіометричних фазах. Встановлено, що провідність має іонний характер і основним переносником заряду є іони фтору.

РОЗДІЛ 5

СКЛОУТВОРЮЮЧІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ЦИРКОНІЮ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Унікальні фізико-хімічні властивості фторцирконатного скла, а саме: прозорість в ближньому ІЧ-діапазоні, низька температура склування, широка пропускна здатність у видимому діапазоні світла, низькі оптичні втрати, тощо, відкривають перспективу широкого використання для створення матеріалів волоконної оптики, придатної для передачі інформації. Теоретичні втрати на поглинання в них в десятки разів менші, ніж в силікатному склі. Знайдені досить стійкі композиції, що допускають критичну швидкість охолодження порядку декількох градусів в секунду, що дає можливість отримувати об'ємні зразки, які представляють інтерес для конструкційної оптики, квантової електроніки, матриць для сцинтиляторів, і т.д.

Незважаючи на те, що на сьогодні відомі сотні склоутворюючих фторцирконатних композицій, науково обґрунтовані принципи підбору вихідних компонентів, оптимізації співвідношення між ними та вибір умов синтезу таких матеріалів розроблено недостатньо.

Загальновідомо, що до складу склоутворюючої композиції повинні входити сполуки, що характеризуються високою енергією зв'язку металгалогенід в кординаційному поліедрі та формують каркас структурної сітки скла.

Крім того, до складу склоутворюючої композиції мають входити сполуки (так звані модифікатори), що здатні вбудовуватись у пустоти каркасу скла та сприяти його розупорядкуванню, перешкоджати утворенню місткових зв'язків М–F–M між ланцюгами структурної сітки та формуванню дальнього порядку. Рекомендовано використовувати фториди металів, що мають більші розміри за розмір катіона склоутворювача (у даному випадку цирконію), як сполуки-модифікатори.

I, нарешті, високоякісне скло повинно містити сполуки-стабілізатори. Вбудовуючись в каркасну сітку, вони сприяють структурному безпорядку, заваді стають на кристалізації. Як правило, стійкі високоякісні склоутворюючі композиції містять понад 5-7 компонентів у своєму складі. Ретельний аналіз фазових рівноваг в таких композиціях дуже складне в експериментальному відношенні завдання, тому одним із дієвих методів синтезу склоутворюючих композицій поки, що залишається емпіричний метод комбінування вихідних компонентів та визначення оптимальних областей склування шляхом диференціально-термічного, спектрального та рентгенофазового аналізів, кропітких досліджень з визначення швидкостей охолодження.

З огляду на те, що фторцирконатне скло уже завоювало міцні позиції на сучасному ринку оптичних матеріалів і має перспективи подальшого розширення використання завдяки наявності уніполярної провідності, що забезпечують аніони фтору, (наприклад, в електрохімічних пристроях різного призначення), дослідження спрямовані на синтез склоутворючих композицій на основі сполук цирконію та рідкісноземельних елементів безумовно актуальні, представляють не лише науковий, але й практичний інтерес.

Серед відомих на сьогодні фторцирконатних склоподібних матеріалів найбільш перспективними для практичного використання вважають системи типу ZBNLA { $ZrF_4(53,0)$ -NaF(20,0)-BaF_2(20,0)-LaF_3(4,0)-AlF_3(3,0 мол. %) та ZBNL { $ZrF_4(53,5)$ -BaF_2(20,0)-NaF(20,0)-LaF_3(6,5 мол.%)}.

Для переважної більшості оптичних матеріалів із збільшенням маси іонів, які складають структуру скла, границя пропускання світла зміщується в довгохвильову область. Так, наприклад, аніони за цією здатністю можна розташувати в наступній послідовності: оксиди≤фториди≤сульфіди. Для катіонів має місце така послідовність: алюміній≤галій≤індій≤РЗЕ. На відміну від скла, що містить сполуки кисню, оптичні втрати (розраховані теоретично) в безкисневому склі на 1-3 порядки нижчі. Найменші оптичні втрати в ІЧобласті має скло на основі галогенідів Ag, Tl та твердих розчинів на їх основі. Волоконні світловоди на основі фторцирконатного скла, що містять тетрафторид цирконію як склоутворюючий агент, фторид барію як модифікатор та добавки у вигляді фторидів натрію, рідкісноземельних елементів і др. також характеризуються невеликими оптичними втратами в ІЧ-області.

Основною перевагою фторидного скла є малі оптичні втрати та висока прозорість. Скло на основі фторидів важких металів придатне для виготовлення оптичних матеріалів, прозорих в широкому діапазоні ІЧспектру. Високочисте галогенідне скло (фторцирконатне, фторалюмінатне та ін.) є перспективним для виготовлення оптичних деталей та пристроїв, які працюють в УФ-, видимому, ближньому та середньому ІЧ-діапазонах, а також в якості елементної бази волоконної оптики (світловоди, волоконні лазери та ін.).

Фторидні світоводи з низькими оптичними втратами необхідні для створення волоконно-оптичних датчиків, низькотемпературних пірометрів, приладів лазерної мікрохірургії, як активне середовище для ІЧ-лазерів. Оптичні фторидні волокна, леговані рідкісноземельними елементами, найбільш перспективні для синтезу високоефективних волоконно-оптичних підсилювачів та лазерів.

Основою фторцирконатного скла є суміші з певною концентрацією фторидів цирконію та барію. Особливу увагу привертає фторцирконатне скло, що містить елементи І-ІV груп (Na, Ba, Pb, Ln, Al), які збільшують різницю між температурами початку кристалізації (t_x) та температурами склування (t_g). З літературних джерел відомо, що саме фторцирконатне скло найбільш стійке до кристалізації і має досить велику різницю $\Delta t = t_g - t_x - на$ рівні приблизно 100°. Крім того, для фторцирконантного скла, що містить ВаF₂ та LnF₃ (де Ln – всі рідкісноземельні елементи), характерним є широкий інтервал пропускання світла у видимій, ближній ІЧ- та УФ-області спектру.

В даному розділі роботи приведені результати досліджень з пошуку нових склоутворюючих композицій на основі фторидів цирконію та

рідкісноземельних елементів різного ступеня окиснення. Склоутворення досліджували в системах типу ZBNL шляхом часткового або повного заміщення фторидів барію та лантану фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

5.1. Синтез та властивості фторцирконатного скла ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом ітербію нижчих ступенів окиснення

Досліджували склоутворення в системах: ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)– BaF₂(20,0)–LaF₃(6,5-*x*)–YbF_{2,07}(*x*) ($0 \le x \le 6,5$ % мол.) (система I) та ZrF₄(53,5)– NaF(20,0)–BaF₂(20,0-*x*)–LaF₃(6,5)–YbF_{2,07}(*x*) ($0 \le x \le 20,0$ % мол.) (система II). Методика синтезу скла наведена в розділі 2.3. Вихідну шихту з фторидів натрію, барію лантану кваліфікації х.ч. та ітербію складу YbF_{2,07} плавили в атмосфері аргону у платиновому тиглі та витримували протягом 0,5 – 1,0 год. при 650-800 °C. Отриманий розплав виливали на платинову або скловуглецеву платівку (швидкість охолодження ~ 15-20 град/с). В системі I фторидом ітербію нижчих ступенів окиснення заміщували трифторид лантану в інтервалі концентрацій 1,0 $\le x \le 6,5$ мол. % з кроком 1,0 мол.%, а в системі II – фторид барію в інтервалі концентрацій 1,0 $\le x \le 20,0$ мол. % з кроком 2,0-5,0 мол.%

Отримані склоподібні фази мали зелене забарвлення, інтенсивність якого збільшувалась із збільшенням вмісту фториду ітербію в зразках [134, 135].

Доказом того, що при синтезі утворювались саме склоподібні (аморфні) фази є відсутність на рентгенограмах (РФА) рефлексів, характерних для вихідних фторидів, з яких виготовляли зразки даних склоутворюючих композицій (рис. 5.1).

Аналіз результатів диференціально-термічних досліджень синтезованих зразків (рис. 5.2) показав, що на кривих ДТА (нагрівання)

зразків системи І ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(6,5-*x*)-YbF_{2,07}(*x*), де *x* набуває значень від 1,0 до 6,5 мол.%, реєструється декілька термоефектів: ендоефект склування (t_g) – в інтервалі 200-250 °C; 2-3 екзоефекти кристалізації (t_x) в залежності від складу (t_{x1} – 305-340 °C, t_{x2} – 375-405 °C, t_{x3} – 400-440 °C).



Рисунок 5.1 – Рентгенограми синтезованих зразків складу, мол. %:

a)
$$\operatorname{ZrF}_4(53,5)$$
-BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(3,5)-YbF_{2,07}(3,0)

a)
$$ZrF_4(53,5)$$
-BaF₂(17,0)-NaF(20)-LaF₃(6,5)-YbF_{2,07}(3,0);

6)
$$ZrF_4(53,5)$$
-BaF₂(20,0)-NaF(20)-YbF_{2,07}(6,5);

e) $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(10,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-YbF_{2,07}(10,0).

Заміщення трифториду лантану фторидом ітербію нижчих ступенів окиснення практично не впливає на температуру плавлення зразків (460-490 °C). При збільшенні вмісту в склі YbF_{2,07} (≥3,0 мол.%) на термограмах в області 545-610 °C реєструються ендоефекти, які можна пояснити утворенням евтектичної суміші з фторцирконатом ітербію.

Для пояснення ефектів кристалізації синтезовані зразки скла витримували В ізотермічних умовах при температурах кожного екзотермічного ефекту. Отримані фази ідентифікували за допомогою РФА. Перший ефект кристалізації можна пояснити утворенням фаз: β-BaZrF₆, β-BaZr₂F₁₀, NaZrF₅ [134, 136]. Другий ефект можна пояснити утворенням фаз складу Na₇Zr₆F₃₁, α-BaZr₂F₁₀, для яких характерні наступні перетворення:

$$\begin{split} \beta\text{-Ba}Zr_2F_{10} &\rightarrow \alpha\text{-Ba}Zr_2F_{10}\\ NaZrF_5 &\rightarrow Na_3Zr_4F_{19} + Na_7Zr_6F_{31}. \end{split}$$

Третій ефект кристалізації пояснюється утворенням фаз складу: NaBaZr_2F_{11} і LaZr_2F_{11}.



Рисунок 5.2 – Криві ДТА (нагрівання) зразків складу: ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(6,5-*x*)-YbF_{2,07} (*x*), де *x* набуває значень: a) 0; б) 1,0; в) 2,0; г) 3,0; д) 4,0; е) 6,5. (мол.% YbF_{2,07})

Результати ДТА склоподібних зразків системи II $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0-*x*)-LaF₃(6,5)-YbF_{2,07} (*x*), де *x* набуває значень від 1,0 до 20,0 мол.% наведено на рис. 5.3.

Температури склування (t_g) при заміщенні фториду барію фторидом ітербію нижчого ступеню окиснення до 15,0 мол.% мають близькі значення, що знаходяться в інтервалі 230÷240 °С. При повному заміщенні BaF₂ на YbF_{2,07} температура склування підвищується до 305 °С. На термограмах реєструються два-три ефекти кристалізації в інтервалі t_{x1} – 320-340, t_{x2} – 380-

460, t_{x3} – 415-490 °С. Для зразків з вмістом YbF_{2,07} ≤3,0 мол.% реєструється один термоефект плавлення в області t_{nn} = 460-490 °С. Термоефекти кристалізації при заміщенні BaF₂ на YbF_{2,07} (≤15 мол.%) можна пояснити утворенням сполук, аналогічних описаним вище при заміщенні фториду лантану на дифторид ітербію.



Рисунок 5.3 – Криві ДТА (нагрівання) зразків системи II ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0-*x*)-LaF₃(6,5)-YbF_{2,07}(*x*), де *x* набуває значень: a) 1,0; б) 3,0; в) 5,0; г) 10,0; д) 15; е) 20,0 (мол.% YbF_{2,07})

В склоподібних зразках з вмістом фториду ітербію нижчого ступеню окиснення від 5,0 до 20,0 мол.% відмічено зміщення температури плавлення в область більш високих значень та поява нових ендоефектів, які відносяться до плавлення системи на основі тетрафториду цирконію та фториду ітербію. В найбільшій мірі це характерно для зразка з повним заміщенням фториду

барію фторидом ітербію нижчого ступеню окиснення. Цей зразок має температуру плавлення 570 °С (рис. 5.3, е).

Для всіх синтезованих зразків була виконана оцінка критерію Грубі К

$$K = \frac{t_{x} - t_{g}}{t_{n\pi} - t_{x}} = \frac{\Delta t}{t_{n\pi} - t_{x}},$$

який є загальною мірою стійкості скла [137]. Чим ближче він наближається до одиниці, тим скло стійкіше до кристалізації. Отримані результати приведено в табл. 5.1.

Із приведених даних видно, що для зразків системи І залежність *К* від концентрації фториду ітербію нижчого ступеню окиснення має максимум при 3,0 мол.% YbF_{2,07}. Для зразків системи ІІ критерій Грубі зменшується із збільшенням концентрації фториду ітербію в склі.

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, показав, що на ІЧспектрах всіх синтезованих зразків обох систем (рис. 5.4) в області 400-600 см⁻¹ з максимумом при 500 см⁻¹ реєструється дифузна смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань місткових і немісткових зв'язків Zr–F і відповідає коливанням угруповань ZrF_n (n = 6-8). В зразках, які містять більше за 15,0 % мол. фториду ітербію нижчого ступеню окиснення, з'являється кілька смуг в області 250–320 см⁻¹, які можна віднести до коливань зв'язків Yb(II, III)–F.

Аналіз отриманих та літературних даних дає підстави вважати, що скло в системах I та II побудоване з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n, з'єднаних між собою містковими зв'язками. Відсутність смуг поглинання, що характеризують зв'язки Ba–F і Yb–F (область 200-300 см⁻¹), свідчить про те, що катіони Ba²⁺ та Yb²⁺, розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. Одночасна зміна відношення Zr/Ba і Zr/Yb (система II) обумовлює появу смуг поглинання, характерних для фторидів ітербію.

Таблиця 5.1 – Критерій Грубі синтезованих зразків склоутворюючої системи ZBNL з різним вмістом фториду ітербію нижчих ступенів окиснення

Вміст				Вміст			
YbF _{2,07} ,	Δt	$t_{n\pi} - t_x$	K	YbF _{2,07} ,	Δt	$t_{n\pi} - t_x$	К
мол. %*				мол. %**			
0	120	150	0,80	0	120	150	0,80
1.0	00	145	0.62	1.0	00	140	0.64
1,0	90	143	0,62	1,0	90	140	0,04
2,0	90	140	0,64	3,0	95	155	0,61
2.0	00	125	0.(7	5.0	110	200	0.20
3,0	90	135	0,67	5,0	110	290	0,38
4,0	80	260	0,31	10,0	80	280	0,29
6,5	65	270	0,24	15,0	105	350	0,30

– система I; ** – система II



Рисунок 5.4 – ІЧ-спектри зразків складу (% мол.):

- 1. $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5);
- 2. ZrF₄(53,5)–BaF₂(20,0)–NaF(20,0)–LaF₃(4,5)–YbF_{2.07}(2,0);
- 3. ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–LaF₃(6,5)–BaF₂(15,0)–YbF_{2,07}(5,0);
- 4. ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–LaF₃(6,5)–BaF₂(5,0)–YbF_{2,07}(15,0);
- 5. $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-YbF_{2,07}(20,0).

При значному заміщенні фториду барію фторидом ітербію YbF_{2,07}, відбувається утворення склокристалічних фаз та з'являються додаткові смуги поглинання, що свідчить на користь того, що катіони барію та ітербію входять до різних порожнин фторцирконатного каркасу [138].

На рис. 5.5 представлені електронні спектри дифузного відбиття деяких зразків скла системи І.

В області 200–400 нм спостерігається інтенсивна смуга відбиття, характерна для 4*f*-5*d*-електронних переходів з основного терму ${}^{1}S_{0}$ на ${}^{1}P_{1}$ в іонах Yb²⁺, а при ~980 нм – пов'язана з 4*f*-4*f*-переходами з основного терму ${}^{2}F_{7/2}$ на підрівень ${}^{2}F_{5/2}$ в іонах Yb³⁺ [113]. При невеликому вмісті в шихті (~1 % мол.) фториду ітербію нижчих ступенів окиснення смуги, характерні для іону Yb³⁺, не зафіксовані. Слід зазначити, що при збільшенні вмісту фториду ітербію (II) в шихті від 2,0 до 6,5 % мол. інтенсивність смуги відбиття тривалентного ітербію практично не змінюється.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки. В системі І ZıF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0)–LaF₃(6,5-*x*)–YbF_{2,07}(*x*) ($0 \le x \le 6,5$ % мол.) при заміщенні трифториду лантану фторидом ітербію нижчих ступенів окиснення скло утворюється в інтервалі $0 \le x \le 3,0$ мол.% YbF_{2,07}. При більш високому ступені заміщення утворюються склокристалічні фази. В системі (II) ZıF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0-*x*)–LaF₃(6,5)–YbF_{2,07}(*x*) ($0 \le x \le 20,0$ % мол.) склоутворення спостерігається при заміщенні не більше 10,0 мол.% фториду барію фторидом ітербію нижчого ступеню окиснення. При більш високому вмісті в шихті YbF_{2,07} утворюються склокристалічні фази. Склоутворення відбувається при швидкості охолодження розплавлених сумішей ~ 15-20 град/с). В обох системах утворюється скло зеленого кольору різної інтенсивності в залежності від концентрації фториду ітербію.

Термографічні дослідження показали, що на кривих ДТА (нагрівання) аморфних зразків спостерігається кілька термоефектів: склування (200-250 °C), 2-3 ефекта кристалізації (t_{x1} – 305-340, t_{x2} – 375-460, t_{x3} – 400-490 °C) і плавлення (460-490 °C).



Рисунок. 5.5 – Електронні спектри дифузного відбиття зразків системи І $ZrF_4(53,5)$ –NaF(20,0)–BaF₂(20,0)–LaF₃(6,5-*x*)–YbF_{2,07} (*x*), де *x* набуває значень: *a*) 1,0; *б*) 2,0; *в*) 6,5 мол. %.

При збільшенні вмісту фториду ітербію в склі системи І (YbF₂≥3 % мол.) на кривих ДТА спостерігаються додаткові ендоефекти в області 545-610 °С. Для скла і склоподібних зразків системи ІІ із вмістом фториду ітербію (ІІ) ≥10 % мол. підвищується температура плавлення до 570-600 °С і з'являються термоефекти (660-690 °C). Цi додаткові ефекти можна пояснити неврівноваженим станом скла за рахунок утворення фторцирконату ітербію. Критерій Грубі, розрахований для систем І і ІІ, показав, що найбільш стійке скло утворюється з вмістом 3,0 % мол. YbF2 (K=0,67) та 5,0 % мол. YbF2, (К=0,73), відповідно.
5.2. Склоутворення в системі ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом європію нижчих ступенів окиснення

Вище було відмічено, що станом на сьогоднішній день досить інтенсивно досліджують оптичні, механічні та електричні властивості фотрцирконатного скла типу ZBNLA та ZBNL. Таке скло при відповідних концентраціях компонентів має високу стійкість та пропускну здатність в широкому діапазоні інфрачервоної області спектру.

В багатьох роботах приведені умови синтезу та фізичні властивості скла, в якому фторид барію чи лантану заміщені фторидами двовалентних (Ca, Sr, Zn, Pb) або тривалентних (Sc, Y, Gd, Yb, Bi, Sb) елементів. Крім того, було отримано скло, в яких трифторид лантану заміщено трифторидом європію (вміст Eu^{3+} від 1,0 до 6,0 мол.%), а фторид барію – дифторидом європію Eu^{2+} .

Таке заміщення можливе завдяки тому, що трифториди лантану та європію, а також дифториди барію та європію мають схожі хімічні та структурні властивості. Є інформація про те, що синтезоване скло, що містять фториди європію різних ступенів окиснення: $Eu^{3+} - 2-4$ мол. % та $Eu^{2+} - 1-3$ мол. %. Загальний вміст рідкісноземельних елементів у склі не повинен перевищувати 10 мол.%, оскільки це може заважати формуванню скла. Однак інформація про гранично допустимий вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення та їхній вплив на склоутворення в системах ZBNL відсутня.

В даному підрозділі приведені результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів лантану та барію фторидом європію (II).

Заміщення трифториду лантану фторидом європію (II) здійснювали в інтервалі концентрацій 1,0÷6,5 мол.%, а дифториду барію – 1,0÷20 мол.%

[139]. Для заміщення використовували фторид європію складу EuF_{2,11}. Методика синтезу зразків скла приведена в розділі 2.3.

Синтезовані склоподібні фази досліджували методами ДТА, РФА, ІЧ– спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття.

Досліджували склоутворення в системах: $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(6,5-*x*)-EuF_{2,11}(*x*), де $0 \le x \le 6,5$ мол.% (система I) та $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0-*x*)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(*x*), де $0 \le x \le 20$ мол.% (система II).

РФА показав, що зразки скла, отримані в результаті повного заміщення трифториду лантану (від 1,0 до 6,5 мол.%) та часткового заміщення BaF₂ (від 1,0 до 7,0 мол.% рентгеноаморфні (рис. 5.6). За результатами РФА в системі ІІ при заміщенні фторидом європію нижчого ступеню окиснення понад 7,0 мол.% фториду барію формуються склокристалічні фази. При вмісті в них



Рисунок 5.6 – Рентгенограми зразків скла складу, мол. %:

1. $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(19,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(1,0);

- 2. ZrF₄(53,5)-BaF₂(17,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(3,0);
- 3. $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(10,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(10,0).

EuF_{2,11} понад 10,0 мол.% рефлекси, що ідентифікуються на рентгенограммах, відносяться в основному до ZrF₄ та частково до BaZrF₆ (другорядна фаза).

Результати ДТА показали, що на кривих ДТА (нагрівання) склоподібних зразків системи І реєструються низка термоефектів: ендоефект склування (t_g) в інтервалі 220÷245 °C; 2-3 ефекти кристалізації в залежності

від вмісту в склі EuF_{2,11} ($t_{x1} - 320 \div 345$ °C, $t_{x2} - 385 \div 420$ °C, $t_{x3} - 440$ °C); ендоефект плавлення в температурному інтервалі 470÷500 °C в залежності від складу (рис. 5.7).



Рисунок 5.7 – Криві ДТА (нагрівання) зразків системи І ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(6,5-*x*)-EuF_{2,11} при *х* відповідно: a) – 1,0; б) – 2,0; в) – 3,0; г) – 4,0; д) – 6,5 мол.% EuF_{2,11}.

При збільшенні концентрації EuF_{2,11} в зразках скла понад 3,0 мол.% на кривих ДТА з'являються додаткові незначні ендоефекти в інтервалі 520÷600 °C, які обумовлені нерівноважним станом скла.

На кривих нагрівання зразків скла системи II $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0-x)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(x)(мол.%), де $0 \le x \le 20$ мол.%, реєструється також низка термоефектів. Ендоефект склування (t_g) знаходиться в інтервалі 237÷265 °C; 2-3 ефекти кристалізації в залежності від вмісту в склі EuF_{2,11} лежать в інтервалах (t_{x1} – 290÷330 °C, t_{x2} – 355÷380 °C, t_{x3} – 390÷420 °C); а ендоефект плавлення – в інтервалі 450-485 °C в залежності від складу зразку (рис. 5.8.).



Рисунок 5.8 – Криві ДТА (нагрівання) зразків системи II ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0-*x*)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}, де *x* відповідно: a) – 1,0; б) – 3,0; в) – 5,0; г) – 10,0; д) – 15,0 мол.% EuF_{2,11}.

Згідно літературних даних [66], загальний вміст фторидів РЗЕ більший за 10,0 мол.% перешкоджає формуванню скла.

Для ідентифікації фаз, які входять в структуру зразків скла, їх нагрівали при різних температурах кристалізації. Згідно результатів РФА у відпалених зразках скла ідентифіковані наступні фази: α - β -BaZrF₆ α - β -BaZr₂F₁₀, NaZrF₅, NaBaZr₂F₁₁, LaZr₂F₁₁, EuF₂, EuZrF₆.

За результатами ДТА для всіх синтезованих зразків скла виконана оцінка критерію Грубі *К*, який є загальною мірою стійкості скла. Результати представлені в таблиці 5.2. Із приведених даних видно, що найбільш стійке скло утворюється при вмісті фториду європію нижчого ступеню окиснення 2,0 та 5,0 мол.% відповідно в системах І та II.

Таблиця 5.2 – Критерій Грубі синтезованих зразків склоутворюючої системи ZBNL з різним вмістом EuF_{2,11}

Вміст				Вміст			
EuF _{2,11}	Δt	$t_{n\pi} - t_x$	K	$EuF_{2,11}$	Δt	$t_{n\pi} - t_x$	K
мол. %*				мол. %**			
0	120	150	0,80	0	120	150	0,80
1,0	80	150	0,53	1,0	50	240	0,21
2,0	120	140	0,86	3,0	85	136	0,63
3,0	90	140	0,64	5,0	85	146	0,58
4,0	105	175	0,60	10,0	78	251	0,31
6,5	95	200	0,48	15,0	43	242	0,18

* – система I; ** – система II

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопії показав, що на ІЧ-спектрах всіх синтезованих зразків (рис. 5.9.) реєструється дифузна смуга поглинання в області близько 500 см⁻¹.

Смуга поглинання з максимумом $\approx 500 \text{ см}^{-1}$ характеризує валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr–F і відповідає за своїм характером коливанням угрупувань ZrF_n (n = 6-8). Смуги в області 400-420 см⁻¹ характеризують коливання зв'язку Eu–F (рис. 5.9 крива 2).

Електронні спектри синтезованих зразків скла, отриманих в результаті заміщення фторидів лантану і барію фторидом європію (ІІ) подібні між собою (рис. 5.10). В області 200-400 нм зафіксована смуга, яка відноситься до

4f-5d електронних переходів з основного терму ${}^{8}S_{7/2}$ на ${}^{6}P_{7/2}$ та ${}^{6}P_{5/2}$ іонів Eu²⁺. При значному вмісті фториду європію ($\geq 6,5$ мол.%) в області 2000-2200 нм з'являються малоінтенсивні розмиті смуги 4f-4f переходів з основного терму ${}^{7}F_{0}$ на ${}^{7}F_{6}$ та ${}^{7}F_{5}$, які характерні для іонів Eu³⁺ [113].



Рисунок 5.9 – ІЧ-спектри зразків скла, складу, мол.%:

1 – ZrF₄(53,5)-BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(5,5)-EuF₂(1,0) (система I);

 $2 - ZrF_4(53,5) - BaF_2(10,0) - NaF(20,0) - LaF_3(6,5) - EuF_2(10,0).$

Смуг в області 2000-2200 нм в зразках скла, що містить фторид європію від 1,0 до 5,0 мол. % не зафіксовано.

Таким чином в серії зразків системи І: ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(6,5-*x*)-EuF_{2,11}(*x*) ($0 \le x \le 6,5$ мол. %) у всьому інтервалі концентрацій при охолодженні вихідних розплавлених сумішей зі швидкістю ~ 15-20 град/с утворюється прозоре безкольорове скло. Для серії зразків системи II: ZrF₄(53,5)-NaF(20,0)-BaF₂(20,0-*x*)-LaF₃(6,5)-EuF_{2,11}(*x*) ($0 \le x \le 20$ мол. %) прозоре безкольорове скло утворюється при вмісті EuF_{2,11}, що ≤ 7 мол. %. При більш високих його концентраціях формуються склокристалічні фази.

Термографічні дослідження показали, що при концентрації EuF_{2,11} ≥ 3,0 мол. % в зразках системи І на термограмах реєструються додаткові

ендоэфекти в температурному інтервалі 520÷600 °С. В зразках системи II аналогічні ендоефекти реєструються при концентрації EuF_{2,11} \geq 7,0 мол. % в інтервалі температур 530÷570 °С. Їх появу можна пояснити нерівноважним станом зразків, що виникає внаслідок утворення складних фторцирконатних сполук натрію, барію, європію, а також фазових переходів деяких з них.



Рисунок 5.10 – Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих зразків скла систем І та ІІ при *x*: *a*, *b* – 1,0; δ – 6,5; c – 5,0; ∂ – 15,0 мол.% EuF_{2,11}.

Найбільш стійкими до кристалізації згідно визначеним критеріям Грубі, є зразки скла, що містить 2,0 мол. % EuF_{2,11} (зразок системи I) та 3,0 мол. % EuF_{2,11} (зразок системи II).

Результати IЧ-спектроскопічних досліджень дають підстави вважати, що зразки скла побудовані з каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n, з'єднаних між собою містковими зв'язками. При значному вмісті фторида

європію нижчого ступеню окиснення у вихідній шихті (10,0÷20,0 мол. %) на інфрачервоних спектрах з'являються смуги поглинання, характерні для зв'язку Eu–F (400-420 см⁻¹), що є прямим доказом входження катіонів європію до різних порожнин фторцирконатного каркасу.

Електронні спектри дифузного відбиття підтверджують наявність в синтезованих зразках скла катіонів європію з різними ступенями окиснення.

5.3. Синтез та властивості фторцирконатного скла ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів барію та лантану фторидом самарію нижчих ступенів окиснення

В даному підрозділі приведено результати досліджень склоутворення в системі ZrF₄-BaF₂-NaF-LaF₃ (ZBNL), рекомендованій до практичного використання [66], при частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію фторидом самарію нижчих ступенів окиснення.

Об'єктом досліджень вибрано розріз системи ZBLN, (мол.%) (53,5)ZrF₄-(20,0)NaF-(20,0)BaF₂-(6,5)LaF₃, для якого характерна висока пропускна здатність в широкому інтервалі інфрачервоної області спектру. Для отримання зразків скла використовували фторид самарію складу SmF_{2,07}, яким частково або повністю заміщували трифторид лантану або фторид барію. Зразки синтезували за методикою, описаною в розділі 2.3.

Дослідження виконані при наступному співвідношенні компонентів: ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0)–(6,5-*x*)LaF₃–SmF_{2,07}(*x*), де $0 \le x \le 6,5$ мол.% (система I) і ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0–*x*)–LaF₃(6,5)–SmF_{2,07}(*x*), де $0 \le x \le 10,0$ мол.% (система II) [140].

Аналіз отриманих результатів показав, що суттєвий вплив на склоутворення в досліджуваній системі при заміщенні фторидів лантану та барію, а також на вміст в ній фториду самарію нижчого ступеню окиснення чинить температура. При синтезі скла в температурному інтервалі 650÷750 °C безбарвні зразки скла містили не більше 3,0 мол.% SmF₂. При

підвищенні температури синтезу до 850 °С рівноважний вміст дифториду самарію в прозорих зразках скла збільшувався до 6,5 мол.% для зразків системи І та 5,0 для зразків системи II [140].

На кривих ДТА зразків системи I ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0)–(6,5x)LaF₃–SmF_{2,07}(x), де $0 \le x \le 6,5$ мол.% (рис. 5.11) реєструється декілька термоефектів: ендоефект склування t_g при 234-250 °C; два екзоефекти кристалізації t_{x1} при 321÷332 °C, t_{x2} при 376÷414 °C та ендоефект плавлення t_{nn} при 460÷470 °C. При концентраціях SmF_{2,07} в зразках скла більших за 3,0 мол.% на термограмах реєструється ендоефект в області 520 °C. Криві ДТА зразків системи II, в яких частково заміщено фторид барію фторидом самарію нижчого ступеню окиснення, приведені на рис. 5.12. При заміщенні фториду барію фторидом самарію нижчого ступеню окиснення в інтервалі концентрацій 1,0÷10,0 мол.% температура склування (t_g) всіх досліджених зразків практично однакова і складає 242÷245 °C. На термограмах реєструються два ефекти кристалізації: при t_{x1} – 337÷350 °C та t_{x2} – 392÷408 °C і ендоефект плавлення при t_{nn} – 464÷469 °C.

Після плавлення зразків реєструються ендоефекти в інтервалі температур 484÷550 °С. Ці ендоефекти для зразків систем І та ІІ можна пояснити їх нерівноважним станом, який обумовлений утворенням складних фторцирконатних сполук натрію, барію, самарію: α -, β -BaZrF₆, NaZrF₅, Na₇Zr₆F₃₁, SmZrF₇ та SmZrF₆ та фазовими переходами [141, 142].

За результатами РФА при повному заміщенні трифториду лантану (система I) або частковому заміщенні фториду барію фторидом самарію (II) до 5,0 мол.% (система II) отримані зразки скла – рентгеноаморфні (рис.5.13).

Для склокристалічних зразків системи II (вміст SmF_{2,07} більший за 5,0 мол.%) на дифрактограмах реєструються рефлекси, які характерні для сполук: α-BaZrF₆, ZrF₄.

Для ідентифікації фаз, які формуються у склі при синтезі, проводили термообробку зразків в ізотермічних умовах у вакуумі, витримуючи їх протягом 1-2 годин при температурах, що відповідають термоефектам кристалізації (t_{x1}, t_{x2}).



Рисунок 5.11 – Криві ДТА (нагрівання) зразків системи І ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0)– LaF₃(6,5-*x*)–SmF_{2,07}(*x*) при *x*: a) – 1,0; б) – 2,0; в) – 3,0; г) – 4,0; д) 6,5 мол.%.

Після цього проводили рентгенофазовий аналіз. РФА показав, що перший ефект кристалізації скла можна пояснити утворенням фаз: α - та β -BaZrF₆, NaZrF₅, Na₇Zr₆F₃₁, другий – утворенням сполук складу NaBaZr₂F₁₁ і LaZr₂F₁₁, а також фторцирконатів самарію SmZrF₇ та SmZrF₆. Інформація про утворення сполук такого складу приведена в роботах [141, 142].

За результатами ДТА була виконана оцінка критерію Грубі *К* [137], який характеризує стійкість скла до кристалізації. З таблиці 5.3 видно, що критерій Грубі *К* має максимальне значення 0,65 для зразку системи І з

вмістом фториду самарію (II) 1,0 мол.% і 0,78 для зразку системи II з концентрацією фториду самарію (II) 5,0 мол.%.



Рисунок 5.12 – Криві ДТА (нагрівання) зразків системи II ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0-*x*)–LaF₃(6,5)–SmF_{2,07}(*x*) при *x*: a) – 1,0; б) – 3,0; в) – 5,0 мол.%.



Рисунок 5.13 – Рентгенограми зразків скла складу, мол. %:

- 1. $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(5,5)-SmF_{2,07}(1,0);
- 2. ZrF₄(53,5)-BaF₂(17,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-SmF_{2,07}(3,0);
- 3. $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(10,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-SmF_{2,07}(10,0)

Таблиця 5.3 – Критерій Грубі *К* синтезованих зразків склоутворюючої системи ZBNL з різним вмістом SmF_{2.07}

Вміст				Вміст			
SmF _{2,07} ,	Δt	$t_{n\pi} - t_{xI}$	К	SmF _{2,07} ,	Δt	$t_{nn} - t_{x1}$	К
мол. %*				мол. %**			
0,0	120	150	0,80	0,0	120	150	0,80
1,0	93	143	0,65	1,0	105	204	0,51
2,0	78	138	0,56	3,0	92	171	0,54
3,0	88	197	0,45	5,0	105	134	0,78
4,0	73	199	0,37				
6,5	84	191	0,44				

* – система I; ** – система II

Типові ІЧ-спектри зразків скла, що відповідають зразкам скла систем І та ІІ приведено на рис. 5.14.



Рисунок 5.14 – ІЧ-спектри зразків складу, мол.%:

- a) $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(20,0)-NaF(20,0)-LaF₃(5,5)-SmF_{2,07}(1,0),
- 6) $ZrF_4(53,5)$ -BaF₂(10,0)-NaF(20,0)-LaF₃(6,5)-SmF_{2,07}(10,0).

На спектрах реєструється смуга поглинання в області 400-600 см⁻¹ з максимумом при 500 см⁻¹, яка відноситься до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr-F і характеризує коливання угруповань ZrF_n (n = 6-

8) [141]. Смуги в області 270-420 см⁻¹ відносяться не тільки до деформаційних коливань зв'язків Zr–F, але й до коливань зв'язку Sm–F.

Результати IЧ-спектроскопії дають підстави вважати, що в досліджених композиціях скло побудоване з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n, з'єднаних між собою містковими зв'язками. Відсутність смуг поглинання, що характеризують зв'язки Ba–F і Sm–F, свідчить про те, що катіони Ba²⁺ та Sm²⁺, розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. Одночасна зміна відношення Zr/Ba і Zr/Sm (система II) приводить до появи смуг поглинання, характерних для зв'язків Sm–F. При заміщенні фториду барію фторидом самарію SmF_{2,07} \geq 10 мол.%, відбувається утворення склокристалічних фаз та з'являються додаткові смуги поглинання, що свідчить на користь того, що катіони барію та самарію входять до різних порожнин фторцирконатного каркасу [138].

Про те, що синтезовані зразки скла містять сполуки самарію різних ступенів окиснення свідчать результати спектроскопії дифузного відбиття (рис. 5.15). На спектрах в області 200-400 нм реєструється смуга, характерна для 4f–5d електронних переходів з основного терму ${}^{7}F_{0}$ на ${}^{5}D_{0}$ в іонах Sm²⁺, а в області 900-1600 нм реєструються смуги, пов'язані з 4f–4f переходами з основного терму ${}^{6}H_{5/2}$ на ${}^{6}F_{11/2}$, ${}^{6}F_{9/2}$, ${}^{6}F_{7/2}$, ${}^{6}F_{3/2}$, ${}^{6}H_{15/2}$, ${}^{6}F_{1/2}$ в іонах Sm³⁺ [113].

Таким чином, при частковому або повному заміщенні фториду лантану фторидом самарію (II) стійке безбарвне прозоре фторцирконатне ZBNL скло утворюється при наступному співвідношенні компонентів, мол.%: ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0)–(6,5-*x*)LaF₃–SmF_{2,07}(*x*), де 0 \leq *x* \leq 6,5 мол.% (система I). При заміщенні фториду барію в аналогічних умовах скло відповідає складу, мол.%: ZrF₄(53,5)–NaF(20,0)–BaF₂(20,0–*x*)–LaF₃(6,5)– SmF_{2,07}(*x*), де 0 \leq *x* \leq 5,0 мол.% (система II). При більш високому вмісті фториду самарію (II) (5,0 \leq *x* \leq 20,0) в даній композиції утворюються склокристалічні фази.



Рисунок 5.15 – Спектр дифузного відбиття зразка складу, мол. %: ZrF₄(53,5)– BaF₂(20,0)–NaF(20,0)–LaF₃(3,5)–SmF_{2,07}(3,0)

Зразки скла, в яких фторидом самарію нижчих ступенів окиснення заміщено від 1,0 до 3,0 мол.% LaF₃ (або BaF₂) мають температуру склування інтервалі 230÷250 °С. На кривих ДТА фіксуються 2 екзоефекти В кристалізації (при 320-350 375-415 °С), температури та плавлення знаходяться в інтервалі 460÷484 °С. Якщо вміст SmF_{2.11} перевищує 3,0 мол.% на кривих ДТА зразків, які відносяться до системи І, в температурному інтервалі 520÷523 °С з'являються додаткові термоефекти. Аналогічні термоефекти в цьому ж інтервалі температур реєструються на кривих ДТА всіх зразків системи II незалежно від вмісту фториду самарію (II). Це може свідчити про утворення складних фторцирконатних сполук натрію, барію та самарію, а також фазові переходи деяких з них. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що фторцирконатне скло зазначених композицій має каркасну будову, утворену поліедрами ZrF_n, в порожнинах яких катіони самарію, в залежності від ступеню окиснення, локалізовані в різних позиціях.

Для вибраних зразків досліджених систем було записано спектри люмінесценції (рис 5.16).



Рисунок 3.16 – Спектри люмінесценції зразків скла (мол.%) $ZrF_4(53,5)$ – BaF₂(20,0)–NaF(20,0)–LaF₃(6,5-*x*)–M(*x*), де М: а) SmF_{2,07}(3); б) EuF_{2,11}(2); в) YbF_{2.07}(1).

Для зразка скла з самарієм (рис. 5.16, а) присутні смуги характерні, як для Sm³⁺: 560 нм (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$), 590 нм (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$), 640 нм (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$), так і для Sm²⁺: 400-500 нм (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$) [113, 143, 144], 720 нм (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) [113, 145]. Для скла з європію (рис. 5.16, б) на спектрах люмінесценції реєструються характеристичні смуги випромінювання іонів Eu³⁺: 510-555 нм (${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{7}F_{2}$), 590 нм (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$), 615 нм (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$), 680 нм (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$) [113, 143]. Смуги в області 420-490 нм (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{J/2}$) характерні для іонів Eu²⁺ [113, 143, 146, 147]. Для зразків, які містять ітербій випромінювання в області 400-580 нм (${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{1}S_{0}$) характерне для іонів Yb²⁺ [113, 148] (рис. 3.16, в), а при 980 нм (${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$) – для іонів Yb³⁺ [113, 143].

Аналіз даних спектрів люмінісценсії вказують на присутність у склоподібних зразках рідкісноземельних елементів, як в ступені окиснення 3+ так і в ступені окиснення 2+, що вказує на можливість використання даних матеріалів як люмінофорів.

Для деяких синтезованих зразків на приладі Vertex – 70 (Bruker) в діапазоні від 1 до 10 мкм були записані спектри пропускання (рис. 5.17). ІЧ-край пропускання складає 8-9 мкм.



Рисунок 5.17 – Спектри пропускання (мол.%): a) $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-LaF₃(3,5)-EuF_{2,11}(3) та б) $ZrF_4(53,5)$ -NaF(20,0)-BaF₂(20,0)-YF₃(6,5).

Для порівняння, відомі склади фторцирконатного скла ZBLAN має границю пропускання в IЧ-області, що складає 7,0 мкм [149]. Коефіцієнт відбиття в видимому діапазоні становить $\rho \sim 3,15$ %, що відповідає показнику заломлення — n = 1,42. Оптична густина D = lg(1/T) визначена для хвилі світла довжиною 5,3 мкм становить 0,495 (зразок а, T = 0,32) та 0,071 (зразок б, T = 0,85). Оптичні втрати визначені за формулою Бугера — Ламберта — Бера:

$$\mathbf{I}=\mathbf{I}_0\mathbf{e}^{-\alpha l},$$

де I₀ – інтенсивність хвилі, яка падає на зразок, I – інтенсивність хвилі, яка вийшла із зразка, α – коефіцієнт поглинання, який залежить від виду

речовини і довжини хвилі, *l* – товщина зразка, через який проходить хвиля (товщина досліджуваного зразка становила 1 мм)

$$\alpha = -\frac{\ln(I/I_0)}{l}.$$

Коефіцієнт поглинання (оптичні втрати) при довжині хвилі 5,3 мкм для зразка *а* становив 11,4 см⁻¹, для зразка *б* – 1,6 см⁻¹.

Висновки до розділу 5

- Вперше встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію. Фторид лантану може бути повністю (6,5 мол.%) заміщений фторидами самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення. Фторид барію може бути лише частково заміщений фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Відмічено, що ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера РЗЕ. Якщо фторидом самарію(ІІ) можна замістити лише до 5,0, то фторидом європію (ІІ) – до 7,0, а фторидом ітербію (ІІ) до 10,0 мол.% ВаF₂. При більш високому вмісті фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення утворюються склокристалічні фази.
- При частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення стійкість синтезованих зразків фторцирконатного скла ZBNL до кристалізації зменшується в середньому на 20-40%.
- Зразки фторцирконатного скла ZBNL отриманого при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення безбарвне та прозоре. Скло ZBNL, що містять YbF_{2,07} прозоре, зеленого кольору, інтенсивність якого зростає при збільшенні концентрації фториду РЗЕ.
- 4. Результати ІЧ-спектроскопії дають підстави вважати, що синтезовані зразки скла побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n, з'єднаних між собою містковими зв'язками. Відсутність смуг поглинання, характерних для зв'язків Ba–F та Ln–F, свідчить про те, що катіони барію та лантаноїдів розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу. При значному заміщенні катіонів барію катіонами P3E (II) утворюються склокристалічні зразки на IЧ-спектрах яких з'являються додаткові смуги поглинання, що свідчать про локалізацію цих катіонів в різних порожнинах фторцирконатного каркасу в залежності від ступеню окиснення.

5. Електронні спектри дифузного відбиття та спектри люмінесценції підтверджують наявність в синтезованих зразках скла ZBNL катіонів РЗЕ з різними ступенями окиснення.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання: розроблено новий метод синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення необхідних для створення функціональних матеріалів різного призначення. Виявлено зв'язок між умовами синтезу, складом та структурними особливостями синтезованих сполук, досліджено їх спектральні та провідні властивості. Вперше синтезовано та досліджено фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

- 1. Встановлено, що самарій, європій, тулій та ітербій у вакуумі (1,33·10⁻¹ ÷1,33 Па) відновлюють однойменні трифториди у температурному інтервалі 700÷900 °C. залежності В від VMOB (природа P3E, співвідношення LnF₃:Ln та режим нагрівання) при синтезі утворюються фториди складу LnF_{2+x}, в яких *х* може набувати значень: 0,01÷0,42. Вміст фтору у синтезованих сполуках зростає при збільшенні співвідношення LnF₃:Ln. При стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів LnF₃:Ln =2,0 всі фториди РЗЕ, за винятком фториду ітербію, на першому етапі синтезу утворюють фази, що в загальному випадку можуть бути представлені формулою Ln_mF_{2m+5}, де т набуває значень 15, 14, (14+13)/2 та 13. Необхідною умовою утворення більш простих за будовою фторидів LnF_{2+x} є тривале термоциклювання від кімнатної температури до 700÷900 °C або надлишок LnF₃ (LnF₃:Ln > 2,0). Трифторид ітербію при стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів утворює лише фази YbF_{2+x} (0<x<0,07) некластерної будови. Фториди РЗЕ з невеликим вмістом фтору ($x \le 0,11$) мають кристалічну гратку кубічної са сингонії, не утворюють кластерних структур.
- 2. Розроблено методи синтезу фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, в основу яких покладена взаємодія в системах LnF_{2+x} ZrF₄ (I), та LnF₃ ZrF₄ Zr (II). Взаємодія між компонентами у першому випадку починається в температурному інтервалі (340÷380 °C) і супроводжується диспропорціонуванням LnF_{2+x}, яке при підвищенні температури

(460÷650 °С) в присутності тетрафториду цирконію протікає в зворотньому напрямку і завершується формуванням фторцирконатів (640÷740 °С). Взаємодія (II) починається і закінчується при вищих температурах (360÷420 °С) та (740-830 °С) відповідно, супроводжується відновленням як тетрафториду цирконію, так і трифторидів РЗЕ.

- 3. Встановлено, що фторцирконати LnZrF_{6+x} (Ln = Sm, Eu, Tm), які утворюються при взаємодії (I), мають кристалічну гратку кубічної сингонії ізотипну Yb₂₇F₆₄. Фторцирконат ітербію при температурах синтезу, нижчих за 730 °C утворює кристалічну гратку ромбічної сингонії, а при вищих за 800 °C тетрагональної. При синтезі за взаємодією (II) утворюються фторцирконати самарію та ітербію кубічної, а європію та тулію ромбічної сингонії, ізоструктурні Na₇Zr₆F₃₁.
- 4. За результатами ІЧ-спектроскопії визначено положення смуг коливання, що характеризують валентні та деформаційні коливання синтезованих зразків фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер Ha коливань, реалізуються даних сполуках. ІЧ-спектрах ЩО В синтезованих фторидів валентні асиметричні (v_{as}) та симетричні (v_s) коливання зв'язку Ln-F реєструються в області 450-470 (490 у випадку Tm_{2.38}) та 400-405 см⁻¹ відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області 265-420 см⁻¹. У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно синтезованих зразків кластерної будови. Смуги поглинання в частотних діапазонах 420÷520 і 570÷620 см⁻¹, які реєструються на ІЧ-спектрах фторцирконатів LnZrF_{6+х}, характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr-F. свідчать про наявність в структурі синтезованих та зразків фторцирконатних поліедрів.
- 5. Про наявність РЗЕ зі ступенем окиснення 2+ в синтезованих зразках фторидів та фторцирконатного скла ZBNL безпосередньо свідчать

електронні спектри дифузного відбиття, на яких реєструються інтенсивні смуги в області 200÷400 нм, обумовлені 4f–5d електронними переходами в іонах Ln²⁺.

- 6. Методом високотемпературної ЯМР ¹⁹F-спектроскопії виявлено, що аніони фтору в структурі синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення динамічно неоднорідні, збільшення температури обумовлює зростання відносної кількості високорухливих аніонів. На користь цього свідчать також результати досліджень залежності електропровідності від температури, яка задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля. Однаковий характер отриманих залежностей, практично один і той же порядок величин енергій активації (0,1–0,3 еВ в температурному інтервалі 300÷500 К та 0,6–0,8 еВ в інтервалі 500÷700 К) синтезованих фторидів РЗЕ дає підстави вважати, що в даних сполуках провідність реалізується міжвузловими аніонами фтору. На користь цього свідчать також значення чисел переносу, отримані методом Хебба-Вагнера, які для фториду складу Sm₂₇F₆₄ не менші за 0,97. Найбільш високу аніонну провідність із низки синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення мають сполуки кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній гратці. Провідність зразків LnF_{2+x} з високим вмістом фтору ($x \ge 0.23$) наближається до провідності відповідних трифторидів.
- 7. Встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію. Фторид лантану може бути повністю (6,5 мол.%) заміщений фторидами самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення. Фторид барію може бути лише частково заміщений фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера РЗЕ. Якщо фторидом самарію(II) можна замістити лише 5,0, то фторидом європію (II) – 7,0, а фторидом ітербію (II) 10,0 мол.% ВаF₂. При більш високому вмісті фторидів РЗЕ

нижчих ступенів окиснення утворюються склокристалічні фази. Зразки фторцирконатного скла ZBNL отримані при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення безбарвні та прозорі. Скло ZBNL, що містять YbF_{2,07} прозоре, зеленого кольору, інтенсивність якого зростає при збільшенні концентрації фториду P3E. Згідно критерію Грубі найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.% LaF₃ заміщено EuF_{2,11} та 5,0 мол.% BaF₂ заміщено SmF_{2,07}. На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400-580 нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах P3E із ступенем окиснення 2+.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи / А.М. Голуб. Вид-во Київського університету, 1965. – 222 с.
- Михеев Н.Б. Лантаноиды и актиноиды среди других групп элементов периодической системы Д.И. Менделеева / Н.Б. Михеев // Радиохимия. – 1988. – №3. – С. 207–313.
- Qiang Su. Preparation of divalent rare earth ions air by aliovalent substitution and spectroscopic properties of Ln²⁺ / Qiang Su, Hongbin Liang, Tiandou Hu, Ye Tao, Tao Liu // J. Alloys Comp. – 2002. – V. 344, № 1-2. – P. 132–136.
- Михеев Н.Б. Аномальная стабилизация состояния окисления 2+ лантаноидов и актиноидов / Н.Б. Михеев, Л.Н. Ауэрман, И.А. Румер, А.Н. Каменская, М.З. Казакевич // Усп. химии. – 1992. – Т. 61, Вып. 10. – С. 1805–1831.
- Михеев Н.Б. Низшие степени окисления f-элементов/ H.Б. Михеев // ЖНХ. – 2002. – Т. 47. №4. – C.588–600.
- Новоженов В.А. Введение в неорганическую химию: Учебное пособие / В.А. Новоженов. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2001. – 650 с.
- Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / под ред. Н. П. Галкина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 400 с.
- Zmbov K.F. Mass spectrometric studies at high temperatures XIII: Stabilities of samarium, europium and gadolinium mono- and difluorides / K.F. Zmbov, J.L. Margrave // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – V. 344, № 1. – P. 59–63.
- Zmbov K.F. Mass Spectrometric Studies of Scandium, Yttrium, Lanthanum, and Rare-Earth Fluorides / K.F. Zmbov, J.L. Margrave // Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry. – 1968. – V. 72. – P. 267–290.
- 10. Spedding F.H. The rare-earth metals / F.H. Spedding // Metallurgical Reviews.
 1960. V. 5, № 1. P. 297-348.
- 11. Филиппенко Н.В. Термодинамические характеристики фторидов и хлоридов европия и иттербия / Н.В. Филиппенко, Е.В. Морозов, Н.И.

Гиричева, К.С. Краснов // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог. – 1972. – Т. 15. № 7-9. – С.1416–1418.

- Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках.
 Выпуск VIII / под. ред. академика В.П.Глушко. М.: ВИНИТИ, 1978. 535 с.
- Бацанова Л.Р. Фториды редкоземельных элементов / Л.Р. Бацанова // Успехи химии. – 1971. – Т. ХL, Вып. 6. – С. 945–979.
- 14. Ардашникова Е.А. Неорганические фториды / Е.А. Ардашникова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 8. – С. 54–60.
- Catalano E. Nonstoichiometry in rare-earth fluorides / E. Catalano, R.G. Bedford and V.G. Silveira // Journ. Phys. Chem. Solids. – 1969. – №30. – P. 1613–1627.
- 16. Stezowski J. Nonstoichiometry in the Samarium(II) Fluoride Samarium(II) Fluoride / John J. Stezowski and Harry A. Eick // Inorganic Chemistry. –1970.
 V. 9, № 5. P. 1102–1105.
- Von Petzel T. Über Phasenuntersuchungen und Sättingsdampfdruckmessungen an Europiumdifluorid / Von T. Petzel und O. Greis // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1972. – B. 388. – S. 137–157.
- Von Petzel T. Über die Anwendung eines neuartigen Reduktionsverfahrens zur Reindarstellung von SmF₂, EuF₂, YbF₂, SmS, YbS und EuO / Von T. Petzel und O. Greis // Z. anorg. all. Chem. – 1973. – B. 396. – S. 95–102.
- 19. Von Greis O. Phasenuntersuchungen am System YbF₂–YbF₃ / Von O. Greis //
 Z. anorg. all. Chem. 1977. B. 430. S. 175–198.
- Von Greis O. Darstellung und Eingenschaften von Tm₁₃F_{32-δ} / Von O. Greis und T. Petzel // Z. anorg. all. Chem. – 1977. – B. 434. – S. 89–94.
- Greis O. Über neue Verbindungen im System SmF₂–SmF₃ / O. Greis // J. Solid State Chem. – 1978. – V. 24. – P. 227–232.
- 22. Von Greis O. Über neue Verbindungen in den Systemen EuF₂-EuF₃ und SrF₂-EuF₃ / Von O. Greis // Z. anorg. all. Chem. 1978. B. 441. S. 39–46.

- Бацанов С.С. Ударный синтез дифторидов легких редкоземельных металлов / С.С. Бацанов, В.А. Егоров, Ю.Б. Хвостов // Док. АН СССР. Сер. Химическая. – 1976. – Т. 227, № 4. – С. 860–862.
- Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т.1. Пер. с нем. / Брауэр Г. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
- 25. Asprey L.B. Compounds of divalent lanthanides-preparation, optical properties, and crystal structure / L.B. Asprey, F.H. Ellinger and E. Staritzky // Rare Earth Research II: Proceedings of the Third Conference on Rare Earth Research / In K.S. Vorres, Ed. New York, 1964. P. 11-24.
- Kuznetsov S.V. Inorganic nanofluorides and related nanocomposites / S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, E.A. Tkatchenko, P.P. Fedorov // Russian Chemical Reviews.- 2006.- Vol. 75, №12.- P. 1065-1082.
- Asprey L.B. In Progress in Inorganic Chemistry / L.B. Asprey, B.B. Cunningham // Interscience, New York. V. 2. 1961. P. 267-270. Russian Chemical Bulletin V. 25, № 5. P. 937–940.
- Klemm W. Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VI. Zur Kenntnis der Halogenide des zweiwertigen Europiums / W. Klemm, W. Döll // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1939. – V. 241, № 2-3. – P. 145–304.
- Bedford R.G. Investigations into the Eu–Eu₂O₃, the Eu–Pt-Eu₂O₃, the Sm– Sm₂O₃, and the Yb–Yb₂O₃ systems / R.G. Bedford, E. Catalano // Journal of Solid State Chemistry. – 1971.– V. 3, № 1. – P. 112–124.
- Зинченко В.Ф. Синтез и термическая устойчивость фторида европия (II) / В.Ф. Зинченко, О.Г. Перемов, Н.П. Ефрюшина, Н.Н. Белявина, И.В. Стоянова, И.П. Ковалевская, А.В.Кирин // Ж. неорган. химии. 2005.– Т. 50, № 5. С. 748–753.
- Adachi G. New Preparation Method of Europium Difluoride / G. Adachi, T. Nishihata, K. Uchiyama, J. Shiokawa // Chem. Lett. 1976. P. 189–190.
- Beck G. Herstellung und Kristallstruktur von EuS und EuF₂ / G. Beck, W. Nowacki // Die Naturwissen. 1938. S. 495–496.

- 33. Sobolev B.P. The Rare earth trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides / B.P. Sobolev. – Institute of Crystallography, Moscow, Russia, Institut d'Estudis Catalans, Barselona, Spain, 2000. – 531 p.
- 34. Комиссарова Л.Н. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы / Л.Н. Комиссарова, Г.Я. Пушкина, В.М. Шацкий. – М.: Наука, 1986. – 366 с.
- Spedding F.H. Production of rare earth metals in quantity allows testing of physical properties / F.H. Spedding, A.H. Daane // J. Metals. – 1954. – V. 6. – P. 504–510.
- Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
- McCoy H.N. Contribution to the Chemistry of Europium / H.N. McCoy // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – V. 58, № 9. – P. 1577–1580.
- McCoy H.N. The Salts of Europium / H.N. McCoy // J. Am. Chem. Soc. 1939. – V. 61, № 9. – P. 2455–2456.
- McCoy H.N. The Electrolysis of Rare Earth Acetates and the Separation of Europium as Amalgam from Other Rare Earths / H.N. McCoy // J. Am. Chem. Soc. - 1941. - V. 63, № 12. - P. 3432-3433.
- Brukl A. Die Abtrennung und Reindarstellung des Samariums aus Gemischen der seltenen Erden durch Reduktion zu Samarium(II)-chlorid / A. Brukl // Angewandte Chemie. – 1939. – V. 52, № 7. – P. 151–154.
- 41. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов / Браун Д. М.: Атомиздат, 1972. – 272 с.
- 42. Hayes W. Paramagnetic Resonance of X-Irradiated CaF₂:Tm and of CaF₂:Yb / W. Hayes, J.W. Twidell // J. Chem. Phys. 1961. V. 35, № 4. P. 1521–1522.

- McLure D.S. Survey of the Spectra of the Divalent Rare-Earth Ions in Cubic Crystals / D.S. McLure, Z. Kiss // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39, № 12. – P. 3251–3258.
- 44. Kiss Z.J. Energy Levels of Divalent Thulium in CaF₂ / Z.J. Kiss // Phys. Rev. 1962. V. 127, № 3. P. 718–724.
- 45. Fong F.K. Gamma-Induced Divalent Dysprosium in Calcium Fluoride / F.K. Fong // J. Chem. Phys. 1964. V. 41, № 1. P. 245–255.
- 46. Sabisky E.S. Observation of Divalent Dysprosium in CaF₂ by Paramagnetic Resonance / E.S. Sabisky // J. Chem. Phys. 1964. V. 41, № 3. P. 892–895.
- 47. Sabisky E.S. Effects of γ Irradiation on the Divalent Holmium Concentration in CaF₂ / E.S. Sabisky // J. Appl. Phys. 1965. V. 36, № 5. P. 1788–1789.
- 48. Kiss Z.J. Stable Divalent Rare-Earth Alkaline-Earth Halide Systems / Z.J.
 Kiss, P.N. Yocum // J. Chem. Phys. 1964. V. 41, № 5. P. 1511–1512.
- 49. Мала гірнича енциклопедія: у 3 томах, том 2 / за ред. В. С. Білецького. Донецьк : Донбас, 2004 652 с.
- 50. Архангельская В.А. Оптический дихроизм полос поглощения и структура некоторых дырочных центров в кристаллах MeF₂–RE / B.A. Архангельская, М.Н. Киселева // ФТТ. – 1968. – Т. 10, № 11. – С. 3239– 3242.
- 51. Киселев М.Ю. О матричной стабилизации неустойчивых состояний d- та f-переходных металлов / М.Ю. Киселев // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 1. – С. 3–23.
- 52. Gschneider K.A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol.
 6 / K.A. Gschneider, L. Eyring. North-Holland Amsterdam, 1984. 576 s.
- 53. Pink H. Über eine einfache Darstellung von Europium (II)-fluorid / H. Pink //
 // Z. anorg. all. Chem. 1968. B. 356. S. 319–320.
- Almeda Rui M. Fluoride glasses / Rui M. Almeda // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier. – 1991. – V. 15. – P. 287–346.

- Burns J.H. The crystal structure of Na₇Zr₆F₃₁ / J.H. Burns, R.D. Ellison, H.A. Levy // Acta Crystallogr. 1968. V. 24, № 2. P. 230–237.
- 56. Gruehn R. Neue Phasen in den Systemen Nb₂O₅–WO₃ und Ta₂O₅–WO₃ / R. Gruehn // Monatsh. Chem. 1965. V. 96. № 6. P. 1789–1792.
- Andersson S. Multiple phase formation in the binary system Nb₂O₅–WO₃. The structure of W₄Nb₂₆O₇₇, an ordered intergrowth of the adjoining compounds WNb₁₂O₃₃ and W₃Nb₁₄O₄₄ / S. Andersson, W.G. Mumme and A.D. Wadsley // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 802–808.
- Tanguy B. Étude de la non-stoechiométrie des fluorides d'europium / B. Tanguy, J. Portier, M. Vlasse et M. Pouchard // Bulletin de la société chimique de France. – 1972. – № 3. – P. 946–950.
- Boyd E. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Some Materials Containing Divalent Europium / E. Boyd // Phys. Rev. – 1966. – V. 145, № 1. – P. 174– 179.
- Ravez J. Les systemes MF₂-A1F₃ (M=Eu, Pb) / J. Ravez, D. Dumora // Compt. Rend. Acad. Sci. – 1969. – T. 269C, № 4. – P. 331–334.
- 61. Köhler J. Syntheses and structures of novel complex Yb(II) fluorides: YbBeF₄, YbAlF₅ and LiYbAlF₆ / J. Köhler // Solid State Sciences. – 1999. – V. 1, № 7–8. – P. 545–553.
- Petzel T. The vaporization behavior of ytterbium(III) fluoride and ytterbium(II) fluoride / T. Petzel, Greis O. // Journal of the Less Common Metals. 1976. V. 46, № 2. P. 197–207.
- Феофилов П.П. Физическая оптика и спектроскопия. Материалы семинара. / П.П. Феофилов // Труды комиссии по спектроскопии АН СССР. 1965. № 1. С. 533.
- 64. Феофилов П.П. Спектроскопия кристаллов / П.П. Феофилов. М.: Наука, 1965. 87с.
- Jianrong Qiu. Preparation and fluorescence properties of fluoroaluminate glasses containing Eu²⁺ ions / Qiu Jianrong, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao.// J. Non-Crystall. Solids. 1997. V. 213&214. P. 266–270.

- 66. Phebus Bruce. Preparation and analysis of Eu³⁺- and Eu²⁺-doped ZBLAN and ZBLALi fluorozirconate glasses / Bruce Phebus, Boris Getman, Shane Kiley, David Rauser, Mischa Plesha, Roger H. Terrill.// Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2631–2638.
- 67. Федоров В.Д. Разработка высокочистых фторидных стекол и световодов для приборостроения / В.Д. Федоров, В.В. Сахаров, П.Б. Басков, А.М. Проворова, М.Ф. Чурбанов,В.Г. Плотниченко, П.Х. Иоахим, П. Марсель, И. Кирхоф, И. Кобелка// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV, № 5-6. С. 51–57.
- 68. Lucas J. Fluoride glasses / J. Lucas // J. Mater. Sci.– 1989. V. 24, № 1. P. 1–13.
- 69. Игнатьева Л.Н. Строение и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04; Дальневосточное отделение, институт химии РАН. – Владивосток, 2000. – 270 с.
- 70. Lucas J. Halide glasses / J. Lucas //Journal of Non-Cristallin Solids. 1986. –
 V. 80, № 1-3. P. 83–91.
- Л. Ф. Джонсон. Сб. Новые исследования редкоземельных металлов. Издво «Мир», М., 1964. – С. 241.
- Кузнецов С.В. Синтез и люминесцентные характеристики субмикронных порошков на основе фторидов натрия и иттрия, легированных редкоземельными элементами / С.В. Кузнецов, А.В. Рябова, Д.С. Лось, П.П. Федоров, В.В. Воронов, Р.П. Ермаков, В.Б. Лощенов, В.В. Волков, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 11-12. – С. 99–107.
- 73. Cao Chunyan. Hydrothermal synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped NaREF₄ (RE = Y, Gd), LnF₃ (Ln = Y, La), and YF₃_1.5NH₃ micro/nanocrystals / Chunyan Cao, Hyun Kyoung Yang, Jong Won Chung, Byung Kee Moon, Byung Chun Choi, Jung Hyun Jeong , Kwang Ho Kim // Materials Research Bulletin. 2011. V. 46, № 10. P. 1553–1559.

- 74. Fedorov P.P. Nanofluorides / P.P. Fedorov, A.A Luginina, S.V. Kuznetsov,
 V.V. Osiko // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132, № 12. P. 1012–1039.
- 75. Сорокин Н.И. Нестехиометрические фториды твердые электролиты для электрохимических устройств. Обзор // Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 870–892.
- 76. Min Y. Recent of biological molecular imaging based on lanthanide-doped upconversion-luminescent nanomaterials. / Y. Min, J. Liu, P. Padmanabhan, E.K.L. Yeow, B. Xing // Nanomaterials. – 2014. – V. 4, №1. – P. 129–154.
- 77. Химия фтористых соединений циркония и гафния / Годнева М.М., Мотов Д.Л. Ленинград: Наука, 1971. 112 с.
- Колосова Т.Н. Получение фторцирконата аммония / Т.Н. Колосова, Г.А. Лопаткина, М.А. Грозных// ЖПХ. 1972. Т. XIV. Вып. 10. С. 2399–2403.
- 79. Серебреников В.В. Химия редкоземельных элементов / В.В. Серебреников. – Томск: Изд-во Томского университета, 1961. Т. 1, 2. – 521, 801с.
- Poulain Marcel. Les Systèmes MF₂–ZrF₄ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn). Les fluorozirconates de terres rares cubiques / Marcel Poulain, Michel Poulain, J. Lucas // Revue de Chemie minérale. 1975. T. 12. P. 9–16.
- Poulain Marcel. Nouveaux fluorozirconates de métaux de transition / Marcel Poulain et Jacques, presentee par M. Georges Chaudron.//C.R. Acad. Sci. Paris. – 1970. – Serie C, T. 271. – P. 822–824.
- Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Am. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia. 1989.
- 83. www. wikipedia.org.
- 84. Боровиков В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. 2-е изд. / В. Боровиков. – СПб. : Питер, 2003. – 688 с.

- Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
- 86. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М. : Наука, 1966. – 380 с.
- 87. Элвелл В.Т. Анализ новых металлов: титан, цирконий, гафний, ниобий тантал, вольфрам и сплавы на их основе / В.Т. Элвелл, Д.Ф. Вуд. М. : Химия, 1970. 220 с.
- Елинсон С.В. Цирконий. Физические и химические методы анализа / С.В. Елинсон, К.И. Петров. – Атомиздат : Москва, 1960. – 212 с.
- 89. Киселева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений / Е.К. Киселева. М.
 : Химия, 1966. 220 с.
- 90. Никольский Б.П. Ионселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Ленинград : Химия, 1980. – 239 с.
- 91. Поляк Э.А. Определение фторид-ионов в присутствии циркония и редкоземельных элементов / Э.А. Поляк, В.С. Матусевич // Ж. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 6. С. 1090–1093.
- 92. Иваненко А.П. Синтез нестехиомектрических фторидов лантаноидов (Sm, Eu, Tm, Yb) и их оптические свойства / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин // ЖНХ. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 902–908.
- 93. Пат. 883733 Україна, МПК С01F 17/00. Спосіб синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення / Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, О.П. Іваненко, власник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. – № и 201312577; подано 28.10.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. №5.
- 94. Круглых А.А. Давление пара редкоземельных металлов скандия и иттрия / А.А. Круглых, В.С. Павлов// Изв. АН СССР, серия: Металлы. 1966. № 1. С. 178–189.
- 95. Сирота Н.Н. Термический полиморфизм, валентность и некоторые свойства редкоземельных элементов / Н.Н. Сирота, А.В. Морозов, И.М.

Сирота, Т.М. Сошнина// Известия ВУЗов. Материалы электронной техники.– 2004, №3.– С. 19–24.

- 96. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. Изд. 2-е / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. М. : Изд-во МГУ, 1964.– 496 с.
- 97. Kompanichenko N.M. Phase transformations in LnF₃-(Ln, Zr)-ZrF₄ systems, where Ln = Sm, Eu, Tm, Yb / N.M. Kompanichenko, A.O. Omelchuk, O.P. Ivanenko, V.F. Zinchenko // Journal of Fluorine Chemistry. 2010. V. 131, № 2. P. 282–287.
- 98. Іваненко О.П. Дослідження взаємодії тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко // УХЖ. – 2009. – № 7-8. – С. 83–88.
- 99. Mehlhorn B. Neue Hexafluorozirkonate (IV): BaZrF₆, PbZrF₆, EuZrF₆, SrZrF₆
 / B. Mehlhorn, R. Hoppe // Z. Anorg. Allg. Chem.– 1976.– B. 425.– P. 180-188.
- 100. Laval J.-P. Synthèse et étude structurale de fluorozirconates M^{II}ZrF₆ (MII = Pb, Sr, Eu, Ba) / J.-P. Laval, D. Mercurio-Lavand, B. Gaudreau // Revue de Chimie minérale.– 1974.– T. 11, № 6.– P. 742-750.
- 101.Коренев Ю.М. О фторцирконатах и фторгафнатах редкоземельных элементов / Ю.М. Коренев, П.И. Антипов, А.В. Новоселова // ЖНХ. – 1980. – Вып. 5. – С. 1255–1260.
- 102. Basele J. Synthesis of ZrCl₃, ZrCl₂ and ZrF₂: non-stoichiometry of ZrF₂ / J. Basele, E. Shassaing and G. Lorthioir // J. Less-Common Metals. 1984. V. 98. P. 1–10.
- 103. Компаниченко Н.М. Взаимодействие трифторида иттербия с цирконием в расплавленной смеси NaF–ZrF₄ / Н.М. Компаниченко, Р.Н. Савчук, Н.В. Файдюк, А.А. Омельчук, В.Ф. Зинченко, Н.И. Буряк // ЖНХ. – 2008. – Т. 53, № 3. – С.461–466.

- 104. Ищенко А.А. Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированого состояния / А.А. Ищенко, Г.В. Гиричев, Ю.И. Тарасов – М.: Физматлит, 2013. – 616 с.
- 105. Юрченко Э.Н. Колебательные спектры неорганических соединений /
 Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова, С.С. Бацанов, Э.Н. Юрченко. –
 Новосибирск : Наука, 1981. 145 с.
- 106. Филиппенко Н.В. Термодинамические характеристики фторидов и хлоридов европия и иттербия / Н.В. Филиппенко, Е.В. Морозов, Н.И. Гиричева, К.С. Краснов // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог. – 1972. – Т. 15, № 7-9. – С. 1416–1418.
- 107. Бацанова Л.Р. Инфракрасные спектры фторидов редкоземельных метал лов / Л.Р. Бацанова, Г.Н. Григорьева и С.С. Бацанов // Журн. структурн. химии. – 1963. – Т. 4, № 1. – С. 37–42.
- 108. Nyquist R.A. Infrared Spectra of Inorganic Compounds at 3800-45 cm⁻¹ / R.A.
 Nyquist and R.O. Kagel. New-York and London: Academic Press, 1971. 395 p.
- 109. Pandey R.K. Vibrational Spectra of (BaF₂)_n (n=1-6) Clusters / R.K. Pandey,
 K. Waters, S. Nigam, R. Pandey, A.C. Pandey // DAE Solid State Physics
 Symposium 2015, 21–25 December 2015, V. 1731. P. 090034-1–090034-3.
- 110. Зайцев Л.М. О цирконильной группировке / Л.М. Зайцев // ЖНХ. 1965.
 Т. 10, № 7. С. 1581–1584.
- 111. Давидович Р.Л. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния
 / Р.Л. Давидович // Координационная химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 803–821.
- 112. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. М. : Мир, 1991. 536 с.
- 113. Свиридов Д.Т. Оптические спектры переходных ионов в кристаллах / Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. М. : Наука, 1976. 268 с.

- 114. Barraclough C.G. Electronic Spectra of the Cation of Europium (II), Samarium (II) and Ytterbium (II) in Anhydrous Hydrogen Fluoride / C.G. Barraclough, R.W. Cockman and A. O'Donnellth // Inorg. Chem. 1991, № 30. P. 340–343.
- 115. Chunshan Shi. Spectral structure and valence stability of europium(II) in ARF₄ / Shi Chunshan, Ye Zeren // Journal of Luminescence. – 1988. – V. 40-41. – P. 915-916.
- 116. Антонович В.П. Идентификация и количественное определение некоторых неорганических соединений лантанидов спектроскопией дифузионного отражения / В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, Е.В. Тимухин, В.Ф. Зинченко, Н.П. Ефрюшина // ЖАХ.– 2007. – Т. 62, № 3. – С. 263-269.
- 117. Старостин И.В. Магнитная циркулярная анизотропия в кристаллах / И.В.
 Старостин, П.П. Феофилов // Успехи физических наук. 1969. Т.97,
 №1. С. 621–655.
- 118. Henderson B. Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials / B. Henderson, R.H. Bartram. Cambridge University Press, 2005. 416 pp.
- 119. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology. 3. Applications of sol-gel technology / Sumio Sakka. Springer Science & Business Media, 2005. 791 pp.
- 120. Kaplyanskii A.A. Spectroscopy of Crystals Containing Rare Earth Ions / A.A. Kaplyanskii, R.M. McFarlane. Elsevier, 2012. 754 pp.
- 121. Charles Warren Thiel. Energies of rare-earth ion states relative to host bands in optical materials from electron photoemission spectroscopy : Doctor of Philosophy in Physics; Montana state university. – Bozeman, Montana, 2003. – 380 pp.
- 122. Малашкевич Г.Е. Спектрально-люминесцентные свойства Sm- и Ce-Smсодержащих кварцевых гель-стекол / Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, А.В. Семченко // Физика твердого тела. – 1998. – Т.40, №3. – С. 458–465.

- 123. Еремин М.В. 4fⁿ⁻¹5d-конфигурации ионов в кристаллах / М.В. Еремин // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29, №1. С. 100–108.
- 124. Su Liangbi. Sites structure and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF₂ laser crystals / Liangbi Su, Jun Xu, Hongjun Li, Lei Wen, Yueqin Zhu, Zhiwei Zhao, Yongjun Dong, Guoqing Zhou, Jiliang Si // Chemical Physics Letters. – 2005. – V.406, №1-3. – P. 254–258.
- 125. Stef M. Influence of Various Impurities on the Optical Properties of YbF₃-Doped CaF₂ Crystals / M. Stef, A. Pruna, N. Pecingina-Garjoaba, I. Nicoara // Acta Physica Polonica A. – 2007. – V.112, №5. – P. 1007–1012.
- 126. Іваненко О.П. Іонна провідність нестехіометричних фторидів самарію /
 О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук //
 УХЖ. 2013. № 5. С. 9–12.
- 127. Компаніченко Н.М. Іонна провідність нестехіометричних фторидів ітербію / Н.М. Компаніченко, О.П. Іваненко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // УХЖ. – 2014. – № 1. – С. 3–6.
- 128. Компаниченко Н.М. Проводимость нестехиометрических фторидов LnF_{2+x} (Ln = Sm, Eu, Yb) / Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, А.П. Иваненко, Р.Н. Пшеничный, Е.В. Тимухин // ЖПХ. – 2013. – Т. 86, № 12. – С. 1887–1893.
- 129. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung / C. Wagner // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1956. – V. 60, N. 1. – P. 4–7.
- 130. Wagner J.B. Electrical conductivity measurements on cuprous halides / J.B.
 Wagner, C. Wagner // Journal of Chemical Physics. 1957. V. 26, Is. 6. P.
 1597–1601.
- 131. Patterson J.W. Mixed Conduction in Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} and Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925} Solid Electrolytes / J.W. Patterson, E.C. Bogren, R.A. Rapp // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – V. 114, N. 7. – P. 752–758.
- 132. Изосимова М.Г. Механизм диффузии ионов фтора в твердых электронах со структурой тисонита / М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник,
П.П. Федоров, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев // Физика твердого тела, 1986. – 28, №9. – С. 2644-2647.

- 133. Габуда С.П. ЯМР в неорганических фторидах / С.П. Габуда, Ю.В. Гагаринский, С.А. Полищук. Москва: Атомиздат, 1978. 205 с.
- 134. Іваненко О.П. Склоутворення в системі ZBNL при повному або частковому заміщенні фториду барію (лантану) дифторидом ітербію / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // УХЖ. 2013. № 4. С. 88–93.
- 135. Иваненко А.П. Синтез фторцирконатных стекол ZBNL с частичным или полным замещением фторидов бария (лантана) на фторид иттербия (II) / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Р.Н. Савчук, В.Ф. Зинченко // Неорг. мат. 2013. Т. 49, № 9. С. 1016–1022.
- 136. Дианов Е.М. Волоконные световоды на основе высокочистых фторидних стекол / Е.М. Дианов, Л.Н. Дмитрук, В.Г. Плотниченко, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества. – 1987. – № 3. – С. 10–33.
- 137. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.
- 138. Игнатьева Л.Н. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование многокомпонентных бариевофторцирконатных стекол / Л.Н. Игнатьева, Е.А. Стремоусова, Е.И. Мельниченко, Д.Г. Эпов, Е.М. Петрова, В.М. Бузник // Физика и химия стекла. – 1994. – Т. 20, № 2. – С. 216–226.
- 139. Иваненко А.П. Синтез фторцирконатных ZBNL стекол с частичным или полным замещением фторидов бария (лантана) дифторидом европия / А.П. Иваненко, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Е.В. Тимухин // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 6. 798–804.
- 140. Іваненко О.П. Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію (лантану) фторидом самарію (II) / О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук // УХЖ. 2015. Т. 81, № 3. С. 16-19.

- 141. Бабицына А.А. Области стеклообразования в системе NaF–BaF₂–LaF₃– ZrF₄ / А.А. Бабицына, Т.А. Емельянова, В.А. Федоров // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 87–92.
- 142. Калинин В.Б. Кристаллизация стекол системы 2ZrF₄–BaF₂–LaF₃–NaF / В.Б. Калинин, Е.Г. Гречко, В.Н. Сигаев, В.В. Сахаров, А.Ю. Шашков, Т.В.Семенова // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 163–167.
- 143. Пустоваров В.А. Спектроскопия редкоземельных ионов / В.А. Пустоваров. Екатеринбург: УрФУ, 2016. 69 с.
- 144. Hagemann H. ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ transitions of Sm²⁺ in SrMgF₄:Sm²⁺ / H. Hagemann, F. Kubel , H. Bill, F. Gingl // J. Alloys Comp. -2004. - V. 374, No1-2. - P. 194-196.
- 145. Pal Prodipta. Effect of pressure on the free ion and crystal field parameters of Sm²⁺ in BaFBr and SrFBr hosts / Prodipta Pal, Tiphaine Penhouët, Vincenza D'Anna, Hans Hagemann // Journal of Luminescence. 2013. V. 134. P. 678–685.
- 146. Kim Sung-Hwan. Thermoluminescence and Photostimulated Luminescence in SrCl2:Eu²⁺, Na+ Phosphors / Sung-Hwan Kim, Chan-Jung Kim, Wan Kim and Hee-Dong Kang // Journal of the Korean Physical Society. 2003. V. 42, №1. P. L5–L7.
- 147. Мешкова С.Б. Определение содержания Eu²⁺ и Eu³⁺ во фторидах EuF_{3-x} / С.Б. Мешкова, В.П. Антонович, С.А. Тарасенко, З.М. Топилова, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, Н.А. Чивирева, Н.Н. Девятых // Методи та об'єкти хімічного аналізу. 2009. Т. 4, № 2. С. 153–158.
- 148. Suta Markus. Photoluminescence properties of Yb^{2+} ions doped in the perovskites $CsCaX_3$ and $CsSrX_3$ (X = Cl, Br, and I) a comparative study / Markus Suta, Werner Urland, Claude Daul and Claudia Wickleder // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V.18. P. 13196–13208.
- 149. Weber M.J. Handbook of Optical Materials / M.J. Weber.- Boca Raton-London- New York-Washington: CRC Press, 2002.- 536 p.

Додатки

Додаток А1

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду самарію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,55469	3,55330	0,00140	50	422
3,36339	3,34973	0,01365	99	511
3,27840	3,23294	0,04546	100	502
3,03285	3,02983	0,00302	31	522
2,90846	2,90109	0,00737	53	600
2,84440	2,86125	-0,01685	40	601
2,05299	2,05122	0,00177	42	822
2,04902	2,05122	-0,00220	45	822
2,00809	2,00978	-0,00169	47	751
1,90992	1,91067	-0,00076	21	911
1,87113	1,87693	-0,00580	18	921
1,87584	1,87693	-0,00109	21	921
1,75102	1,74946	0,00156	37	933
1,70799	1,70681	0,00118	34	10,2,0
1,45109	1,45048	0,00061	20	12,0,0
1,44907	1,45048	-0,00141	20	884
1,43790	1,43573	0,00217	20	11,5,1
1,32703	1,32719	-0,00016	35	10,6,6
	0,0065			

складу $SmF_{2,37} = Sm_{27}F_{64}$

Кубічна: *a* = 17,407±0,007 Å, V = 5274±6 Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду самарію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl(t)
3,47555	3,48357	-0,00802	7	005
3,35345	3,35717	-0,00372	100	213
3,26076	3,25842	0,00234	35	105
3,20560	3,19660	0,00901	16	221
3,13930	3,16218	-0,02288	11	204
2,90477	2,90385	0,00092	49	006
2,83736	2,83736	0,00000	14	223
2,78152	2,77732	0,00420	10	205
2,74746	2,75899	-0,01153	10	312
2,64802	2,65106	-0,00304	8	116
2,05387	2,05476	-0,00089	59	316
2,03460	2,03373	0,00087	9	404
1,99803	2,00179	-0,00376	14	422
1,97823	1,97619	0,00204	7	227
1,75195	1,75133	0,00062	30	219
1,70299	1,70007	0,00292	12	521
1,67512	1,67625	-0,00113	10	522
1,45392	1,45433	-0,00041	8	620
1,33487	1,33454	0,00033	10	633
	Середнє абс	олютне відхилення		0,0045

складу $SmF_{2,28} = Sm_3F_7$

Тетрагональна: $a = 9,198 \pm 0,005$ Å, $c = 17,421 \pm 0,005$ Å, $V = 1474 \pm 2$ Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду самарію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl(t)
3,35717	3,37590	-0,01873	62	101
3,26662	3,37590	-0,10928	100	101
2,89834	2,89742	0,00092	42	110
2,83124	2,89742	-0,06618	37	110
2,04682	2,04902	-0,00220	35	200
2,00388	1,98643	0,01746	53	003
1,75102	1,75164	-0,00062	39	211
1,70387	1,68821	0,01566	37	202
1,63507	1,63828	-0,00321	18	113
1,62895	1,63828	-0,00932	17	113
1,30107	1,30292	-0,00186	21	222
1,29799	1,31136	-0,01337	21	310
	Середнє аб		0,0244	

складу SmF_{2,23}

Тетрагональна: $a = 4,09\pm0,02$ Å, $c = 5,95\pm0,02$ Å, $V = 100\pm1$ Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду самарію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl (rh) _{romb}	hkl (rh) _{hex}
3,36963	3,36464	0,00499	100	111	003
2,91215	2,90938	0,00277	49	110	102
2,06009	2,05875	0,00134	74	211	104
1,75539	1,75602	-0,00063	68	221	105
1,45575	1,45453	0,00122	29	220	204
1,33652	1,33652	-3,9E-07	39	322	107
1,30138	1,30184	-0,00046	34	321	$2\overline{1}6$
1,29983	1,30014	-0,00031	34	$21\overline{1}$	$3\overline{1}2$
		0,0015			

складу SmF_{2,35}

Тригональна: romb. $a = 4,117\pm0,002$ Å, $a = 59,89^{\circ}$, V = 49,22±0,07 Å³ hex. $a = 4,111\pm0,002$ Å, $c = 10,093\pm0,002$ Å, V = 147,7±0,2 Å³ Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду європію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl (rhβ) _{hex}
3,35717	3,34726	0,00991	53	003
3,33865	3,33252	0,00613	100	$4\overline{1}1$
3,27840	3,24216	0,03624	87	302
3,20334	3,18430	0,01905	92	400
2,89376	2,88920	0,00456	60	412
2,80529	2,80529	-3E-06	62	$5\overline{2}1$
2,04462	2,04638	-0,00176	53	$4\overline{1}4$
1,98314	1,98396	-0,00082	72	105
1,94499	1,94224	0,00275	38	$7\overline{1}0$
1,74296	1,74172	0,00124	51	$7\overline{2}3$
1,70241	1,69890	0,00351	45	405
1,67090	1,67371	-0,00281	41	006
1,44666	1,44686	-0,00020	29	933
1,32914	1,32930	-0,00016	34	417
1,29447	1,29386	0,00061	34	$7\overline{2}6$
1,28020	1,28168	-0,00148	30	914
1,17918	1,17870	0,00048	29	11, 5,4
1,17680	1,17740	-0,00060	30	12, 3,0
	Станд	артне відхилення		0,009258
	Середнє а	бсолютне відхилення		0,006067

складу EuF_{2,35} (870 °С, 4 год)

Тригональна: *a* = 14,705±0,006 Å, *c* = 10,043±0,006 Å, V = 1881±3 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду

d (експ.),	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.),	I, %	hkl (rhß)bar	d (експ.),	d (теор.), Å	d (експ.)- d (теор.),	I, %	hkl (rhß)bar
A	5 92566	A	40	$2\overline{1}1$	A	2 04726	A	12	$7\overline{3}1$
3,84788	5,92500	-0,07778	40		2,03122	2,04720	0,00390	42	
4,16162	4,14245	0,01917	44	212	1,99138	1,99595	-0,00457	43	721
3,96014	3,93936	0,02079	48	202	1,97701	1,97538	0,00163	75	$6\overline{3}3$
3,67758	3,67161	0,00597	59	$4\overline{2}0$	1,91598	1,91370	0,00228	48	205
3,52699	3,52836	-0,00137	88	$4\overline{1}0$	1,86430	1,86108	0,00322	40	$5\overline{1}4$
3,33865	3,34480	-0,00615	100	003	1,74142	1,73957	0,00185	50	$7\overline{2}3$
3,26076	3,23869	0,02207	68	302	1,67090	1,67231	-0,00141	31	006
3,22035	3,23409	-0,01374	53	103	1,58884	1,58984	-0,00100	31	800
3,14255	3,17985	-0,03730	48	400	1,51663	1,51551	0,00112	32	802
3,00295	3,03084	-0,02789	57	401	1,45068	1,45088	-0,00020	34	$5\overline{2}6$
2,88465	2,88556	-0,00091	57	$4\overline{1}2$	1,32427	1,32476	-0,00049	32	825
2,87110	2,88556	-0,01446	74	$4\overline{1}2$	1,32025	1,32090	-0,00064	32	924
2,82253	2,80187	0,02066	65	5 2 1	1,31626	1,31563	0,00063	34	$1\overline{0}, \overline{3}, 3$
2,77564	2,77564	-3E-06	45	510	1,25074	1,25074	3,63E-06	34	11, 3,2
Стандартне відхилення								0	,019099
		Середн	е абсо.	пютне відхил	тення			0	,011481
2,87110 2,82253 2,77564	2,88556 2,80187 2,77564	-0,01446 0,02066 -3E-06 Ста Середн	74 65 45 андартт ає абсо.	412 $5\overline{2}1$ $5\overline{1}0$ не відхиленн	1,32025 1,31626 1,25074 ял тення	1,32090 1,31563 1,25074	-0,00064 0,00063 3,63E-06	32 34 34 0 0	9 10, 11, ,0190 ,0114

європію складу EuF_{2,35} (900 °С, 16 год)

Тригональна: *a* = 14,68±0,01 Å, *c* = 10,03±0,01 Å, V = 1872±4 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду

d	d (reop)	d (експ.) -	I	hkl	d	d (reop)	d (експ.)-	I	hkl
(експ.), Å	Å	d (теор.), Å	%	$(rh\beta)_{hex}$	(експ.), Å	Å	d (теор.), Å	%	$(rh\beta)_{hex}$
3,66565	3,70170	-0,03605	42	332	1,60068	1,59840	0,00228	6	10,4,1
3,51330	3,54494	-0,03164	68	422	1,58361	1,58510	-0,00149	7	10,4,2
3,25259	3,22492	0,02767	100	502	1,50972	1,51127	-0,00155	9	10,4,4
3,19997	3,22492	-0,02495	69	502	1,46559	1,46746	-0,00187	4	10,6,2
2,99802	2,97752	0,02050	51	522	1,44266	1,44207	0,00059	6	12,0,0
2,79846	2,81648	-0,01802	39	611	1,39652	1,39468	0,00184	8	12,3,1
2,19919	2,20536	-0,00617	9	732	1,34000	1,33967	0,00033	6	10,8,2
2,11415	2,12125	-0,00710	13	733	1,32314	1,32395	-0,00081	8	13,1,1
1,99928	2,00514	-0,00586	24	751	1,29432	1,29417	0,00015	10	13,3,1
1,97497	1,97864	-0,00367	78	832	1,27857	1,28005	-0,00148	5	12,6,2
1,91256	1,91751	-0,00495	30	910	1,26777	1,26979	-0,00202	5	13,3,3
1,89865	1,89456	0,00409	11	911	1,21931	1,21892	0,00039	4	12,7,3
1,86573	1,87258	-0,00685	8	921	1,19557	1,19557	0,00000	4	13,5,4
1,79524	1,79097	0,00427	12	852	1,15085	1,14985	0,00100	4	15,1,1
1,75602	1,75916	-0,00314	11	904	1,14248	1,14237	0,00011	3	15,2,1
1,72136	1,72377	-0,00241	14	10,0,1	1,12550	1,12540	0,00010	3	14,5,4
1,70124	1,70270	-0,00146	16	10,0,2	1,11550	1,11601	-0,00051	9	15,4,0
1,68821	1,68649	0,00172	13	10,2,1	1,09518	1,09576	-0,00058	3	15,4,3
1,67146	1,67090	0,00056	14	951					
Стандартне відхилення								-(0,00262
		Середн	є абсол	іютне відхил	тення			0	,006463

європію складу $EuF_{2,37} = Eu_{27}F_{64}$

Кубічна: $a = 17,325\pm0,006$ Å, V = 5200 \pm 5 Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду європію складу EuF_{2,01}

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,38093	3,375901	0,005029	100	111
2,92518	2,924241	0,000939	21	200
2,06814	2,067695	0,000445	61	220
1,76295	1,763267	-0,00032	47	311
1,68964	1,688208	0,001432	11	222
1,34117	1,341666	-0,0005	25	331
	Середнє аб	солютне відхилення		0,00137

Кубічна: $a = 5,848 \pm 0,001$ Å, V = 200,0 $\pm 0,1$ Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду європію складу EuF2 34

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl				
3,32034	3,322765	-0,00242	100	111				
2,87651	2,87741	-0,0009	39	200				
2,80016	2,87741	-0,07725	10	200				
2,03938	2,03503	0,00435	62	220				
1,73773	1,735284	0,002446	56	311				
1,32105	1,320414	0,000636	12	331				
	Середнє абсо	олютне відхилення		0,021687				
·	· · · · · · ·	TT 100 0 83						

Кубічна: $a = 5,75\pm0,02$ Å, V = 190 ±2 Å³

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду тулію

PΦ.	А	Обрахунок за параметрами надструктури			
d (експ.), Å	I, %	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	hkl _{hex.}	
3,61146	10	3,56169	0,049774	$4\overline{2}0$	
3,40761	17	3,42175	-0,01414	$4\overline{1}0$	
3,22606	100	3,22606	7,31E-07	411	
3,19211	15	3,22606	-0,03395	411	
3,14255	30	3,13498	0,007571	302	
2,94021	11	2,94021	4,75E-06	$2\overline{1}3$	
2,85324	9	2,86036	-0,00712	203	
2,79675	48	2,79505	0,001697	412	
2,74664	15	2,71666	0,029984	$5\overline{2}1$	
2,69836	16	2,69206	0,006304	$5\overline{1}0$	
2,20639	8	2,19867	0,007717	502	
2,06904	8	2,06769	0,001345	513	
1,97497	54	1,97579	-0,00082	$7\overline{2}0$	
1,91789	17	1,91370	0,004188	105	
1,70387	9	1,70182	0,002049	$4\overline{2}5$	
1,68649	38	1,68563	0,000861	415	
1,65153	12	1,65619	-0,00466	832	
1,61429	12	1,61429	3,25E-06	006	
1,59637	9	1,59865	-0,00228	$5\overline{2}5$	
1,53483	8	1,53483	4,4E-06	931	
1,49785	9	1,50091	-0,00306	635	
1,39854	9	1,39725	0,001288	824	
1,28243	19	1,28243	2,61E-06	825	
1,27946	11	1,27931	0,000147	$11\overline{4}0$	
1,25004	10	1,25004	3,76E-07	$7\overline{2}6$	
	Станда	ртне відхилен	ня	0,014020	
Ce	ереднє аб	солютне відхи	илення	0,007556	

складу $TmF_{2,42} = Tm_{13}F_{32-\delta}$

Тригональна: hex. $a = 14,246\pm0,007$ Å, $c = 9,686\pm0,007$ Å, V = 1702±3 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду тулію

Вихідні дані	РФА	Обрахунок за параметрами надструктури			
d (експ.), Å	I, %	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	hkl _{hex.}	
3,62594	13	3,56449	0,061447	$\overline{4\overline{2}0}$	
3,42046	17	3,42563	-0,00517	$\overline{410}$	
3,23754	100	3,24331	-0,00577	003	
3,20334	25	3,23064	-0,0273	411	
3,15889	24	3,14255	0,016343	302	
2,94968	12	2,95254	-0,00286	213	
2,86214	16	2,87110	-0,00896	203	
2,80529	57	2,80102	0,004273	$4\overline{1}2$	
2,76313	13	2,80102	-0,03789	$4\overline{1}2$	
2,48797	11	2,47012	0,017851	500	
2,27302	9	2,26972	0,0033	$6\overline{2}1$	
2,21416	10	2,22147	-0,00731	610	
2,16589	10	2,16242	0,003466	611	
2,07355	10	2,07265	0,000903	513	
2,05122	11	2,05831	-0,00709	600	
1,98109	74	1,98314	-0,00205	$4\overline{1}4$	
1,92554	19	1,92209	0,00345	105	
1,84657	15	1,84552	0,001049	$5\overline{2}4$	
1,68792	65	1,68849	-0,00057	$7\overline{2}3$	
1,65839	16	1,65867	-0,00028	832	
1,61558	19	1,61558	-3,9E-06	822	
1,40039	16	1,40039	-4,1E-06	$8\overline{2}4$	
1,28392	22	1,28332	0,000599	$11\overline{5}1$	
1,25074	18	1,25115	-0,00041	11 5 2	
C	0,016898				
Cepe	0,009147				

складу $TmF_{2,38} = Tm_{13}F_{31}$

Тригональна: hex. $a = 14,261\pm0,009$ Å, $c = 9,729\pm0,009$ Å, V = 1714±4 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,24331	3,23754	0,005769	100	111
2,80529	2,80358	0,001709	32	200
1,98314	1,98273	0,00041	55	220
1,6908	1,69080	4,41E-06	45	311
1,61949	1,61897	0,000522	9	222
1,40225	1,40206	0,000185	9	400
1,28616	1,28661	-0,00045	17	331
1,25353	1,25395	-0,00042	10	420
	0,014511			
	Середнє абс	солютне відхилення		0,009049

складу YbF_{2,01}

кубічна са: $a = 5,608\pm0,009$ Å, V = 176,4±0,8 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію

d (oren)	d (Teen)	d (експ.) - d (теор.),	T	hkl
Å	(1eop.), Å	Å	1, %	
3,23754	3,23754	3,234088	100	111
2,80529	2,80529	2,801017	24	200
1,98314	1,98314	1,980682	53	220
1,6908	1,6908	1,689069	41	311
1,61819	1,61819	1,617144	14	222
1,40132	1,40132	1,400394	8	400
1,39854	1,39854	1,400394	6	400
1,28616	1,28616	1,285113	20	331
1,28317	1,28317	1,285113	12	331
	0,013060			
	0,007753			

складу YbF_{2,03}

Кубічна са: $a = 5,602\pm0,008$ Å, V = 175,8 $\pm0,8$ Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.) , Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,7154	3,74003	-0,02463	29	402	1,85716	1,85858	-0,00142	25	900
3,67012	3,65084	0,019281	24	421	1,83094	1,83612	-0,00518	22	911
3,61146	3,65084	-0,03938	66	421	1,81222	1,81424	-0,00202	21	920
3,44647	3,41402	0,03245	20	422	1,77925	1,78314	-0,00389	24	664
3,39485	3,41402	-0,01917	51	422	1,74605	1,75351	-0,00746	34	931
3,19211	3,21921	-0,0271	100	511	1,69949	1,69832	0,001168	19	940
3,14255	3,10614	0,036411	19	502	1,64609	1,64015	0,005936	20	10,0,2
2,85324	2,86841	-0,01517	15	503	1,5583	1,55973	-0,00143	9	953
2,83124	2,82775	0,003491	49	531	1,53714	1,53992	-0,00278	13	10,3,3
2,75074	2,74992	0,000819	13	610	1,47855	1,47855	-1,2E-06	12	880
2,7344	2,74992	-0,01552	13	601	1,44566	1,44506	0,000603	21	11,3,2
2,54599	2,55090	-0,00491	12	533	1,41257	1,41371	-0,00114	19	10,6,2
2,47472	2,46619	0,008532	30	631	1,4088	1,40880	4,81E-06	16	11,4,2
2,21938	2,21573	0,003654	28	722	1,34905	1,34787	0,001178	9	12,3,1
2,0918	2,09088	0,000925	10	800	1,33652	1,33504	0,001484	10	12,3,2
2,03807	2,04375	-0,00568	17	733	1,32508	1,32234	0,00274	8	12,0,4
1,99761	1,99928	-0,00167	33	653	1,31865	1,31833	0,000315	7	12,4,1
1,91789	1,91865	-0,00076	30	622	1,27431	1,27548	-0,00117	9	10,6,6
1,88057	1,87005	0,010522	21	804	1,27139	1,27183	-0,00044	9	13,2,0
		Ста	андартне	відхиле	ння			0,013422	
	0,008198								

складу Yb₂₇F₆₄ (YbF₃:Yb = 2,5)

Кубічна: $a = 16,727\pm0,008$ Å, V = 4680±7 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,23179	3,22492	0,006874	100	111
2,79675	2,79335	0,003396	45	200
1,97701	1,97497	0,002037	69	220
1,68506	1,68420	0,00086	59	311
1,6117	1,61247	-0,00077	19	222
1,39486	1,39652	-0,00166	11	400
1,28317	1,28154	0,001635	24	331
1,2802	1,28154	-0,00134	37	331
	·	0,009337		
	0,006169			

складу YbF_{2,37}

кубічна с β : $a = 5,586 \pm 0,006$ Å, V = 174,3±0,6 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу нестехіометричного фториду ітербію

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.) , Å	d (експ.) - d (теор.), Å	I, %	hkl
3,7154	3,74158	-0,02618	23	402	1,64474	1,64096	0,003779	14	10,0,2
3,61869	3,65084	-0,03215	70	421	1,61558	1,61766	-0,00208	6	951
3,44647	3,41531	0,031164	7	422	1,61041	1,61015	0,000258	6	10,2,2
3,40122	3,41531	-0,01409	73	422	1,55591	1,55377	0,002137	6	10,0,4
3,22035	3,22035	3,84E-07	63	511	1,53714	1,54038	-0,00324	13	10,3,3
3,19211	3,22035	-0,02824	100	511	1,51551	1,51507	0,000444	4	11,1,0
3,13714	3,10720	0,029943	12	502	1,47961	1,47897	0,000636	6	880
2,85769	2,87021	-0,01252	7	503	1,44666	1,44566	0,001003	13	11,3,2
2,82688	2,82862	-0,00174	38	531	1,41352	1,41427	-0,00075	10	10,6,2
2,78827	2,78912	-0,00085	42	600	1,3499	1,34838	0,001522	4	12,3,1
2,74255	2,75074	-0,00819	6	610	1,33652	1,33553	0,00099	5	12,3,2
2,47472	2,46750	0,007223	5	631	1,28392	1,28347	0,00045	5	13,1,0
2,38598	2,39026	-0,00428	5	700	1,28094	1,27961	0,001332	7	13,1,1
2,21938	2,21625	0,003133	47	722	1,27212	1,27227	-0,00015	6	13,2,0
2,0872	2,09180	-0,0046	5	008	1,27139	1,27227	-0,00088	6	13,2,0
2,03807	2,04419	-0,00612	11	733	1,2606	1,26131	-0,00071	7	12,4,4
1,99761	2,00011	-0,0025	43	653	1,24381	1,24381	-4,3E-06	21	12,6,1
1,97294	1,97213	0,000808	50	822	1,19371	1,19224	0,001471	6	12,6,4
1,91979	1,91941	0,000378	32	662	1,13781	1,13857	-0,00076	7	14,4,2
1,87875	1,87077	0,00798	33	804	1,13246	1,13331	-0,00085	7	13,0,7
1,85716	1,85930	-0,00214	23	900	1,08595	1,08698	-0,00103	5	14,5,4
1,83266	1,83681	-0,00415	17	911	1,07804	1,07795	8,92E-05	9	15,4,0
1,81222	1,81492	-0,0027	15	902	1,07393	1,07347	0,000456	8	15,3,3
1,78087	1,78379	-0,00292	15	664	1,05925	1,05829	0,000961	9	14,7,2
1,74605	1,75414	-0,00809	36	931	1,0498	1,04997	-0,00017	5	15,5,2
1,69803	1,69890	-0,00087	15	940	1,03979	1,03979	5,79E-07	5	15,5,3
1,68078	1,68192	-0,00114	37	933					
		Ста	ндартне	відхиле	ння			0,0	009769
		Середн	є абсолю	отне відх	илення			0,0	005262

складу Yb₂₇F₆₄ (YbF₃:Yb = 3,26)

Кубічна: *a* = 16,734±0,005 Å, V = 4686±4 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу SmZrF_{6,07}, синтезованого

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
3,98644	3,99883	-0,01239	54	331	1,90841	1,91294	-0,00453	26	911
3,76185	3,80307	-0,04122	44	421	1,9009	1,90164	-0,00074	20	842
3,69262	3,71540	-0,02278	65	332	1,89716	1,90164	-0,00448	21	842
3,54772	3,55749	-0,00977	71	422	1,8733	1,87948	-0,00618	29	921
3,54078	3,55749	-0,01671	71	422	1,80385	1,80719	-0,00334	35	852
3,2725	3,23639	0,036111	100	502	1,78087	1,77861	0,002262	33	844
3,02782	3,03386	-0,00604	88	522	1,76962	1,76962	-2,8E-06	33	940
2,553	2,57000	-0,017	38	631	1,73528	1,73406	0,001217	34	10,1,0
2,21157	2,21364	-0,00207	34	732	1,5268	1,52863	-0,00183	32	11,0,3
2,12935	2,12935	3,95E-06	33	733	1,52113	1,52272	-0,00159	27	11,3,1
2,0102	2,01231	-0,00211	39	751	1,51216	1,51127	0,000885	26	964
1,98931	1,98602	0,003294	92	832	1,45169	1,45230	-0,00061	29	12,0,0
1,9294	1,92478	0,004624	54	901	1,32186	1,32122	0,000645	32	13,2,1
1,92171	1,92478	-0,00307	35	910	1,25918	1,25776	0,00142	33	888
1,91789	30	12,0,7							
		Ста	ндарт	не відхи.	пення			0,011868	
	0,007187								

за взаємодією (2.1)

Кубічна: $a = 17,428 \pm 0,007$ Å, V = 5293 ± 6 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу SmZrF₆, синтезованого відновленням

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
4,13293	4,11967	0,013259	100	411	2,06904	2,05965	0,009395	31	822
4,03107	4,00952	0,021553	49	331	2,05787	2,05965	-0,00178	27	822
3,93419	3,90859	0,025598	29	402	2,01869	2,01826	0,00043	22	751
3,86667	3,90859	-0,04192	28	402	2,00179	2,00472	-0,00293	28	662
3,74624	3,72614	0,020104	20	332	1,97905	1,97905	2,94E-06	45	752
3,72306	3,72614	-0,00308	20	332	1,93327	1,93017	0,003098	41	901
3,66268	3,72614	-0,06346	35	332	1,92171	1,91865	0,003061	45	911
3,52013	3,49567	0,024461	42	403	1,90464	1,90690	-0,00226	33	842
3,46624	3,49567	-0,02943	36	403	1,86609	1,86322	0,002867	23	664
3,29624	3,24563	0,050611	29	502	1,82238	1,83231	-0,00993	28	931
3,24911	3,24563	0,003481	47	520	1,79722	1,80285	-0,00563	26	932
3,14255	3,19099	-0,04844	47	521	1,77764	1,77474	0,002895	31	904
3,11569	3,08931	0,026384	20	404	1,76327	1,76549	-0,00222	26	941
3,03285	3,04296	-0,01011	30	522	1,7476	1,74791	-0,00031	28	10,0,0
3,00789	2,99704	0,01085	44	530	1,7292	1,73072	-0,00152	31	10,1,1
2,86662	2,87380	-0,00718	28	610	1,72166	1,71390	0,007759	32	10,0,2
2,70232	2,69678	0,005539	22	541	1,70387	1,70563	-0,00176	22	10,2,1
2,68266	2,69678	-0,01412	20	541	1,67371	1,67399	-0,00028	25	10,3,0
2,6143	2,60546	0,00884	19	603	1,52909	1,52703	0,002058	23	11,3,1
2,53902	2,52244	0,016575	25	444	1,5234	1,52136	0,00204	24	10,4,4
2,3353	2,33589	-0,00059	21	642	1,44766	1,44646	0,001202	24	12,1,1
2,19611	2,18493	0,011182	26	008	1,39762	1,39486	0,002759	24	12,3,2
2,11982	2,11935	0,000471	30	820	1,31388	1,31373	0,000153	25	13,2,2
2,11039	2,10431	0,006081	38	821	1,29295	1,29554	-0,00259	24	13,3,2
2,08491	2,08904	-0,00413	48	653	1,25564	1,25480	0,000842	25	13,5,0
		Ста	андартне	відхил	ення			0,017865	
Середнє абсолютне відхилення									

трифториду самарію цирконієм згідно рівняння (2.2)

Кубічна: $a = 17,47\pm0,01$ Å, V = 5332 \pm 9 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу EuZrF_{6,11}, синтезованого

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
5,06753	4,99951	0,068019	41	222	1,90841	1,91256	-0,00415	13	901
3,81756	3,77918	0,038382	23	421	1,84833	1,84587	0,002458	17	664
3,65527	3,69262	-0,03735	21	332	1,81898	1,81525	0,003727	23	931
3,64055	3,69262	-0,05207	21	332	1,80385	1,79557	0,008282	15	852
3,56871	3,53525	0,033459	24	422	1,78411	1,78607	-0,00196	13	932
3,5065	3,53525	-0,02875	21	422	1,75539	1,75822	-0,00283	16	904
3,24331	3,21580	0,027513	18	502	1,69368	1,68993	0,003748	26	10,2,1
3,15889	3,16218	-0,00329	58	521	1,65701	1,65867	-0,00166	14	10,3,0
3,13175	3,16218	-0,03043	43	521	1,65153	1,65126	0,000271	13	10,3,1
3,07888	3,06132	0,017557	16	404	1,64339	1,65126	-0,00787	13	10,3,1
2,98822	2,96979	0,018434	15	503	1,61041	1,60784	0,002573	19	10,0,4
2,75486	2,73847	0,016393	39	602	1,5926	1,59411	-0,00151	11	10,3,3
2,62172	2,61061	0,011111	16	622	1,58138	1,58089	0,000492	11	10,4,2
2,60326	2,61061	-0,00735	17	622	1,53945	1,54271	-0,00326	14	11,2,1
2,53902	2,55301	-0,01399	100	631	1,50883	1,50728	0,001546	12	10,4,4
2,21416	2,21729	-0,00313	19	650	1,49568	1,49589	-0,00021	12	11,3,2
2,18089	2,16490	0,01599	12	008	1,4775	1,47961	-0,00211	21	11,0,4
2,01656	2,01316	0,0034	18	831	1,26994	1,26979	0,000146	20	13,4,1
1,9689	0,000725	14	13,3,3						
		Ста	ндарт	не відхил	пення			0,020219	
	0,012855								

за рівнянням (2.1)

Кубічна: $a = 17,31\pm0,01$ Å, V = 5187 \pm 9 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу EuZrF₆, синтезованого

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)-d(теор.), Å	I, %	hkl(rhahex.)					
3,82566	3,82728	-0,00162	62	203					
3,78552	3,82728	-0,04176	58	203					
3,67758	3,67161	0,005973	100	$2\overline{1}4$					
3,65527	3,67161	-0,01634	98	$2\overline{1}4$					
3,19772	3,21807	-0,02035	49	$2\overline{1}5$					
3,16988	3,14798	0,021904	51	106					
3,12102	3,11996	0,001064	54	313					
3,08408	3,07369	0,010386	45	301					
2,84	2,84088	-0,00088	50	$2\overline{1}6$					
2,81389	2,82080	-0,00691	55	303					
1,97092	1,96890	0,002025	55	$5\overline{2}4$					
1,54646	1,54646	2,71E-06	44	615					
	Стандартне відхилення								
	Середнє абсолютне відхилення								

за рівнянням (2.2)

Тригональна: hex. $a = 10,77\pm0,01$ Å, $c = 20,06\pm0,01$ Å, $V = 2015\pm5$ Å³.

Результати рентгенофазового аналізу TmZrF_{6,4}, синтезованого

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
4,04011	4,05833	-0,01822	100	410	1,88791	1,89493	-0,00702	20	752
3,9428	3,94453	-0,00173	17	411	1,84833	1,84798	0,000353	18	910
3,8584	3,83868	0,019717	8	331	1,83959	1,83681	0,002781	18	911
3,68509	3,65231	0,032776	17	421	1,81559	1,81525	0,000337	25	920
3,59709	3,56730	0,029787	37	332	1,77442	1,77378	0,000638	14	922
3,39485	3,41659	-0,02174	37	422	1,74296	1,73528	0,007676	20	852
3,22606	3,22035	0,00571	10	511	1,70094	1,69920	0,001745	14	940
3,18096	3,22035	-0,03939	55	511	1,65153	1,65701	-0,00548	21	10,1,1
3,07369	3,05518	0,018515	14	521	1,61041	1,61041	3,24E-07	10	10,2,2
3,04296	3,05518	-0,01222	11	521	1,56792	1,56744	0,000484	9	871
2,94494	2,95826	-0,01332	8	404	1,53945	1,54062	-0,00117	12	10,3,3
2,8444	2,82862	0,01578	46	531	1,48067	1,47919	0,001485	11	808
2,67101	2,64574	0,025268	8	602	1,43573	1,43495	0,000785	11	10,6,0
2,618	2,61356	0,004439	9	621	1,43377	1,43495	-0,00118	11	10,6,0
2,53208	2,52313	0,008949	10	622	1,425	1,42462	0,000384	11	11,4,1
2,47143	2,46750	0,003933	18	631	1,41257	1,41427	-0,0017	11	10,6,2
2,3353	2,34349	-0,00819	10	711	1,34821	1,34855	-0,00034	11	12,3,1
2,20381	2,19714	0,006673	12	703	1,33159	1,33142	0,000166	10	11,6,1
2,04243	2,04462	-0,00219	18	733	1,31786	1,31881	-0,00095	10	12,4,1
2,02082	2,01443	0,006387	20	821	1,26489	1,26145	0,003437	12	12,4,4
1,98725	2,00011	-0,01286	19	653	1,24039	1,24053	-0,00014	12	13,3,2
1,91979	1,91979	-4,4E-06	31	662					
		Стан	ідартн	е відхил	ення				0,012621
		Середнє	абсол	ютне від	ахилення				0,008147

за рівнянням (2.1)

Кубічна: $a = 16,735\pm0,008$ Å, V = 4687±7 Å³.

Результати рентгенофазового аналізу TmZrF₆, синтезованого

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl			
7,86485	7,66123	0,203617	8	101	1,98725	1,98849	-0,00124	11	$4\overline{1}4$			
5,80976	5,76840	0,041364	7	$2\overline{1}1$	1,97092	1,97051	0,000408	8	503			
5,29271	5,22764	0,065067	7	201	1,93133	1,92708	0,004245	9	105			
4,5753	4,53594	0,039359	6	102	1,91979	1,92247	-0,00268	19	633			
4,04011	4,02926	0,010849	10 0	212	1,88791	1,88901	-0,0011	19	710			
3,93419	4,02926	-0,09507	31	$2\overline{1}2$	1,86251	1,86072	0,001788	12	205			
3,8584	3,83216	0,026242	13	202	1,85009	1,85044	-0,00035	10	$6\overline{2}4$			
3,69262	3,80147	-0,10885	14	301	1,83785	1,83716	0,000694	16	$7\overline{2}2$			
3,59709	3,57576	0,021327	25	$4\overline{2}0$	1,81898	1,81054	0,008441	12	$5\overline{1}4$			
3,39485	3,37716	0,017692	33	312	1,78737	1,78770	-0,00033	10	$8\overline{4}0$			
3,22606	3,23985	-0,01379	13	$4\overline{1}1$	1,77442	1,76962	0,004797	9	830			
3,18096	3,15124	0,029718	39	302	1,74296	1,74265	0,000312	14	603			
3,07888	3,09665	-0,01777	20	400	1,70241	1,70446	-0,00205	9	$6\overline{3}4$			
2,95922	2,95922	5,84E-07	13	$2\overline{1}3$	1,68792	1,68878	-0,00086	7	$6\overline{2}4$			
2,8444	2,84176	0,002645	30	$5\overline{2}0$	1,67936	1,67851	0,000848	9	842			
2,64802	2,67023	-0,02221	8	313	1,65153	1,65044	0,001089	12	405			
2,618	2,61430	0,0037	8	402	1,63935	1,64069	-0,00134	8	810			
2,54599	2,55441	-0,00842	7	303	1,53945	1,53876	0,000693	8	$7\overline{2}4$			
2,47143	2,47736	-0,00593	13	500	1,52001	1,51866	0,001355	6	$8\overline{2}3$			
2,29245	2,30768	-0,01523	7	$2\overline{1}4$	1,48067	1,47982	0,00085	7	$7\overline{2}6$			
2,20381	2,20846	-0,00465	9	502	1,41257	1,41106	0,001514	8	$5\overline{2}6$			
2,05787	2,06456	-0,00669	9	600	1,26489	1,26733	-0,00244	7	903			
2,04243	2,03633	0,006098	23	$7\overline{3}0$	1,23971	1,23862	0,00109	7	10,0,0			
2,02296	2,02425	-0,00129	13	612	1,23631	1,23848	-0,00217	7	$5\overline{1}7$			
2,01656	2,01443	0,002127	13	$4\overline{2}4$								
		Стан	дартн	е відхил	ення			0,038659				
Середнє абсолютне відхилення												

за рівнянням (2.2)

Тригональна: hex. $a = 14,30\pm0,02$ Å, $c = 9,75\pm0,02$ Å, $V = 1727\pm8$ Å³.

Результати рентгенофазового аналізу YbZrF_{6,07}, синтезованого за рівнянням

d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	d (теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
4,05833	4,05468	0,003653	100	$2\overline{1}3$	2,02941	2,02725	0,002157	14	$4\overline{2}6$
3,93419	3,90690	0,027293	12	005	1,99553	2,00221	-0,00668	7	$2\overline{1}9$
3,86336	3,90690	-0,04354	7	005	1,91789	1,92018	-0,00229	13	$5\overline{1}2$
3,70778	3,69413	0,013653	9	203	1,87802	1,87511	0,002907	9	513
3,61146	3,58284	0,028616	21	105	1,85645	1,85752	-0,00107	7	$4\overline{1}7$
3,39485	3,39231	0,002539	22	$3\overline{1}0$	1,83025	1,82819	0,002062	9	319
3,18652	3,20447	-0,01795	31	$3\overline{1}2$	1,8139	1,81762	-0,00372	17	$5\overline{1}4$
3,08408	3,06030	0,023784	7	106	1,78022	1,77700	0,003224	6	$4\overline{2}8$
2,94968	2,94683	0,002849	8	205	1,7445	1,74296	0,001543	8	$4\overline{1}8$
2,86662	2,86036	0,006261	29	302	1,69513	1,69600	-0,00087	6	$6\overline{2}0$
2,82688	2,86036	-0,03348	19	302	1,65701	1,65674	0,000271	11	$5\overline{2}7$
2,64423	2,63517	0,009056	5	206	1,64339	1,64123	0,00216	8	$6\overline{2}3$
2,47472	2,46881	0,005913	9	$4\overline{1}1$	1,53598	1,53667	-0,00069	7	4, 1, 10
2,34291	2,34879	-0,00588	7	$3\overline{1}6$	1,43475	1,43298	0,001767	8	$7\overline{2}1$
2,28686	2,28853	-0,00167	5	$4\overline{2}4$	1,41124	1,41219	-0,00095	7	$7\overline{3}4$
2,21573	2,21729	-0,00156	7	$4\overline{1}4$	1,35075	1,35143	-0,00068	7	639
		Ста	андартн	е відхиле	ення			0,013662	
Середнє абсолютне відхилення									

(2.1) при 730 °С

Тригональна: hex. $a = 10,362\pm0,008$ Å, $c = 19,536\pm0,008$ Å, $V = 1817\pm3$ Å³.

Результати рентгенофазового аналізу YbZrF_{6,07}, синтезованого за рівнянням

d(експ.), Å	d(теор.) , Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d(експ.), Å	d(теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl
4,09902	4,14818	-0,04916	5	113	2,47078	2,48664	-0,01586	17	313
3,90013	3,88835	0,011776	11	202	1,97782	1,98109	-0,00327	44	118
3,71388	3,77444	-0,06056	28	104	1,90127	1,89828	0,002988	5	414
3,4583	3,45040	0,007896	5	203	1,85894	1,85823	0,000711	6	009
3,2272	3,21126	0,015943	100	213	1,68649	1,68735	-0,00086	31	512
3,05007	3,05415	-0,00408	10	221	1,61455	1,61481	-0,00026	9	1,1,10
3,01782	3,02782	-0,01	11	204	1,46787	1,46622	0,001655	5	525
2,93643	2,92798	0,008449	7	300	1,35347	1,35381	-0,00034	4	542
2,79675	2,78742	0,009326	33	006	1,28332	1,28287	0,000446	10	625
2,65182	2,65640	-0,00458	6	106	1,25046	1,25004	0,00042	7	4,0,11
2,58942	2,59232	-0,0029	7	303	1,14237	1,14269	-0,00032	8	723
	0,017490								
	0,	010829							

(2.1) при 800 °С

Тетрагональна: $a = 8,78\pm0,01$ Å, $c = 16,72\pm0,01$ Å, $V = 1289\pm4$ Å³.

Результати рентгенофазового аналізу YbZrF₆, синтезованого

d(експ.), Å	d(теор.), Å	d(експ.)- d(теор.), Å	I, %	hkl	d(експ.), Å	d(теор.), Å	d(експ.)- d(теор.) , Å	I, %	hkl
5,096	5,03896	0,057037	13	311	2,002	1,99761	0,004389	19	653
4,171	4,17904	-0,00804	11	400	1,92	1,91712	0,002876	35	662
4,086	4,05285	0,033149	55	401	1,881	1,89234	-0,01134	25	752
3,626	3,64642	-0,02042	63	421	1,833	1,83439	-0,00139	28	911
3,408	3,41145	-0,00345	63	422	1,816	1,81289	0,003107	20	902
3,326	3,34233	-0,01633	16	403	1,781	1,78152	-0,00052	15	664
3,203	3,21693	-0,01393	96	511	1,749	1,75195	-0,00295	22	931
3,198	3,21693	-0,01893	100	511	1,699	1,69687	0,002131	14	940
2,885	2,86662	0,018383	19	503	1,668	1,67118	-0,00318	35	806
2,836	2,82514	0,010861	62	531	1,646	1,63881	0,007189	17	10,0,2
2,481	2,49131	-0,01031	22	603	1,538	1,53853	-0,00053	13	10,3,3
2,222	2,21364	0,008356	14	722	1,447	1,44927	-0,00227	13	9,6,4
2,04	2,04200	-0,002	23	733	1,414	1,41257	0,001432	15	10,6,2
Стандартне відхилення								0,015822	
Середнє абсолютне відхилення								0,010370	

за рівнянням (2.2)

Кубічна: *a* = 16,71±0,01 Å, V = 4666±8 Å³.












































