

УДК 548.314.5+546.2+546.4+546.6++546.7+546.02

# ЭМПИРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ИОННЫХ РАДИУСОВ, СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ДЛЯ 24 КАТИОНОВ И АНИОНА $F^-$ В ТУГОПЛАВКИХ ФТОРИДАХ $MF_m$

© 2025 г. Б. П. Соболев<sup>1</sup>, Е. А. Сульянова<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.07.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 21.08.2024 г.

Эмпирическая система ионных радиусов (ЭСИР) специализирована для 24 катионов элементов I–III групп ( $M^+ = Li, Na, K$ ;  $M^{2+} = Ca, Sr, Ba, Cd$ ;  $R^{3+} = Sc, Y, La$ ) и периода 6 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также  $F^-$  в тугоплавких  $MF_m$ . Эти фториды и фазы в системах  $MF_m-RF_3$  — основа фторидного материаловедения. Расширенная СИР включает ЭСИР для  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , 14  $Ln^{3+}$  и  $F^-$  в  $RF_3$  (R — редкоземельные элементы). Радиусы катионов ( $r_+$ ) и  $F^-$  ( $r_F$ ) обеих СИР получены из единого источника  $MF_m$ . ЭСИР для  $R^{3+}$  рассчитана с точностью  $\pm 0.0017 \text{ \AA}$  из кратчайших расстояний  $(F-F)_{\min}$  и  $(R-F)_{\min}$  в 18  $RF_3$  двух модификаций. Из  $(F-F)_{\min}$  для  $HoF_3-LuF_3$   $r_F = 1.253(2) \text{ \AA}$  одинаков для обеих ЭСИР. Радиусы  $r_+$  и  $r_F$  не зависят от типа структуры и не требуют поправок. Расширенная ЭСИР применима к 325 системам 6 типов:  $MF-M'F$ ,  $MF-M'_2F_2$ ,  $MF-(R, Ln)F_3$ ,  $MF_2-M'_2F_2$ ,  $MF_2-(R, Ln)F_3$ ,  $(R, Ln)F_3-(R, Ln)'F_3$  и образующимся в них фазам.

**Ключевые слова:** эмпирическая система ионных радиусов, радиус аниона фтора, эмпирические радиусы катионов, редкоземельные элементы, неорганические фториды, химическая система, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0002337X25010051, EDN: KEPBUR

## ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает прецизионные исследования лантаноидного сжатия (ЛС)  $Ln^{3+}$  в  $LnF_3$  и эмпирических систем ионных радиусов (СИР) катионов ( $r_+$ ) и аниона  $F^-$  ( $r_F$ ) в ионных фторидах  $MF_m$  [1, 2].

По рекомендации [3], химическое семейство 17 редкоземельных элементов (РЗЭ —  $R^{3+}$ ) включает  $^{21}Sc$ ,  $^{39}Y$ ,  $^{57}La$ ,  $^{58}Ce$ – $^{71}Lu$ . Для ионов  $R^{3+}$  в  $RF_3$  до недавнего времени не было приемлемой СИР из разработанного разными авторами десятка универсальных СИР (УСИР).

Подход А. Ланде (1920) к определению радиуса аниона  $r_X$  был ограничен крупными анионами  $X^{2-}$  ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и др.). Постулировалось, что кратчайшее расстояние  $(X-X)_{\min}$  в структуре MX (типа NaCl) говорит о достижении анионами “сферы влияния”. Кулоновские силы не дают анионам подойти ближе. Радиус аниона  $r_X$  равен половине диаметра “сферы влияния” [4]. Полу-

ченный таким методом  $r_X$  эмпирический, так как для его вычисления требуется знание только параметра решетки соединения MX.

Эмпирические радиусы крупных анионов А. Ланде стали базисными для создания УСИР для всех доступных ионов периодической таблицы элементов. Для новых УСИР базовые радиусы крупных анионов  $r_-$  выбирались из предшествующих СИР. В результате радиусы катионов  $r_+$  и анионов  $r_-$  получены из разных соединений.

Предлагаемые в [2] и настоящей работе ЭСИР  $r_R$  и  $r_F$  получены из одних и те же соединений  $MF_m$ . Согласование по источнику — обязательное условие создания полностью (для катионов и аниона) ЭСИР.

Высокая поляризуемость крупных анионов меняет их размеры при изменении характера химических связей с катионами. Несогласованные  $r_+$  и  $r_-$  в УСИР не могут быть аддитивными. Подгонка таких  $r_+$  и  $r_-$  под экспериментальные

$M^{m+}-X^{n-}$  (достижение аддитивности) — многопараметрическая задача. Это является причиной снижения точности УСИР до  $\pm(0.01-0.02)$  Å. Такая точность СИР достаточна для большинства катионов, располагающихся в группах элементов периодической таблицы.

Непостоянство размеров крупных поляризуемых анионов, определенных А. Ланде, усложняло оценку радиусов катионов  $r_+$  из расстояний  $M^{m+}-X^{n-}$ . Появились теоретические соображения о факторах, влияющих на ионные радиусы катионов и анионов в кристаллах. Из них вычисляли поправки к радиусам катионов  $r_M$ , делавшие их аддитивными с  $r_X$  в  $M^{m+}-X^{n-}$ . Поправки разных авторов различались, давая разные УСИР.

За короткое время после работ А. Ланде по крупным анионам создано около десятка УСИР: Гольдшмидта [5], Полинга [6], Захариасена [7], Кордеса [8], Аренса [9], разработанных для большинства ионов элементов периодической таблицы. Их сравнение не является предметом рассмотрения настоящей работы. В пределах заявляемых точностей УСИР являются близкими, поскольку они обменивались данными о базовых крупных анионах, размеры которых могут меняться из-за высокой поляризуемости.

Наиболее цитируемая УСИР разработана в 1976 г. [10]. Она основана на предшествующей УСИР [11], использовавшей 900 межатомных расстояний в 60 изотипных сериях соединений, в основном галогенидов и халькогенидов. В [10] преобладают структуры оксидов. Это привело автора к предположению большей приемлемости его СИР для оксидов, чем для фторидов.

Число использованных структур стало критерием качества УСИР. При этом средние значения радиусов катионов захватывали межатомные расстояния в соединениях с разным характером химической связи [10].

В работе [10] сохранена структурная база предшествующей УСИР [11], но ревидированы некоторые теоретические предположения. Это сделало работу [10] сводом правил расчета “эффективных” ионных радиусов. Катионы, разные по размеру, валентности и поляризуемости, объединялись в группы координационными числами (КЧ) и другими параметрами. Учитывались искажение полиэдра (поправки на КЧ), спиновое состояние иона, ковалентность химической связи, силы отталкивания. При постоянном анионе объем элементарной ячейки в изоструктурной гомологической серии принимался пропорциональным объему катиона, но он не всегда изменялся по линейному

закону. Допускалось изменение среднего межатомного расстояния в одном полиэдре с размером центрального иона. Для анализа искажений координационного окружения катионов [10] использовались средние значения межатомных расстояний.

УСИР [10] почти не изменилась за полвека, несмотря на многократное увеличение числа изученных структур. Это говорит о сбалансированности поправок, хотя многие из них не имеют количественного описания.

Столетняя история непрекращающегося теоретического обсуждения поправок к ионным радиусам описана в [12]. Эта проблема породила несколько направлений физики и химии твердого тела, которые продолжают развиваться.

Как вытекает из проведенного в [12] глубокого анализа накопленных теоретических и экспериментальных исследований, не следует рассчитывать межатомные расстояния из ионных радиусов для соединений с промежуточным характером химической связи. Значение приемлемой ионности химической связи для использования межатомных расстояний в расчетах ионных радиусов не определено.

Невозможность получения высокоточных ( $\pm 0.001$  Å) ионных радиусов  $R^{3+}$  для РЗЭ показал обзор кристаллических структур 400 “изо-стехиометрических” (с одинаковой химической формулой) рядов соединений [13], изученных к 1984 г. В современной терминологии это гомологические ряды соединений РЗЭ. В больших массивах структур химически разнородных соединений РЗЭ величины ионных радиусов  $R^{3+}$  “размываются” не из-за субъективных ошибок структурного эксперимента, а из-за объективных различий химических связей в разных гомологических рядах.

УСИР [10] могла бы стать приемлемой для большинства доступных ионов, для которых в ней достигнуто хорошее приближение. Но этому мешают два больших химических семейства элементов: 14 лантаноидов (Ln) и 14 актиноидов (An). Для них заявляемые точности УСИР  $\pm(0.01-0.02)$  Å недостаточны.

При изменении по периоду 6 атомные номера (Z) между соседними Ln меняются на  $\Delta Z = 1$ , а радиус  $Ln^{3+}$  — на  $\sim \Delta r_R \sim 0.014$  Å. Точности в УСИР равны или превышают пределы различия в размерах  $R^{3+}$  (и  $Ln^{3+}$ ) соседних химических элементов, меняющихся по периоду.

В абсолютной (теоретической) шкале точность  $r_R$  порядка  $\pm 10^{-2}$  сомнительна [12]. Но для

сравнительного анализа свойств соединений РЗЭ по 6-му периоду нужна СИР  $r_R$  для ионов  $R^{3+}$  до  $\pm(0.001-0.002)$  Å. Она должна включать фториды  $d$ -элементов ( $YF_3$  и  $LaF_3$ ) как химически близкие к  $LnF_3$ .

Проблема отсутствия радиусов  $An^{3+}$  мало затрагивала исследования из-за недоступности большинства актиноидов.

Структурный анализ определяет исходные для СИР расстояния  $M^{m+}-X^{n-}$  на порядок точнее, чем дают суммы радиусов  $r_M$  и  $r_X$  из УСИР при их подгонке под аддитивность межатомных расстояний.

Изменение подхода к вычислению эмпирических ионных радиусов  $r_M$  и  $r_X$ , снимающее необходимость поправок, может дать увеличение точности УСИР на порядок и создать полную внутри согласованную (для аниона  $F^-$  и катионов) ЭСИР для ионных фторидов  $MF_m$ .

При разработке первой полной и внутри согласованной ЭСИР, высокоточной для  $R^{3+}$  и  $F^-$  в  $RF_3$ , мы опирались на заключение [13] о непригодности больших массивов соединений для получения высокоточных ионных радиусов РЗЭ. В [2] был использован единственный гомологический ряд  $RF_3$ .

Эмпирический радиус  $r_F$  получен методом А. Ланде, примененным к кратчайшим расстояниям  $(F-F)_{\min}$  в прецизионно изученных 18  $RF_3$  [2]. Для эмпирических  $r_R$  катионов  $R^{3+}$  метод А. Ланде неприменим. В [2] впервые предложено использовать кратчайшие межатомные расстояния в тех же 18  $RF_3$ . Но это были не расстояния, аналогичные “сферам влияния” анионов, а отличающиеся от них кратчайшие расстояния  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$ .

Комбинируя оба подхода, авторы [2] рассчитали первую ЭСИР, специализированную для  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$  (без  $ScF_3$ ) и  $F^-$  для 16  $RF_3$ .

Для фторидного материаловедения применение ЭСИР для  $R^{3+}$  ограничено небольшой его частью. Она относится к фазам с изовалентным изоморфизмом между 17  $RF_3$  ( $R = Sc, Y, La-Lu$ ) в образуемых ими 136 системах  $RF_3-R'F_3$  [14]. Современное фторидное материаловедение базируется на значительно большем числе двухкомпонентных (и более сложных) кристаллов, образующихся во фторидных системах  $MF_m-RF_n$  ( $m \leq n \leq 4$ ) [15, 16].

Всплеск интереса к физике и химии фторидных материалов вызвали две эпохальные целевые программы XX века. Это Манхэттенский проект

создания ядерного реактора (1942–1945 гг. и открытие твердотельных лазеров (вторая половина 60-х гг. XX века). Манхэттенский проект нуждался в относительно низкоплавких фторидных расплавах для транспорта ядерного горючего и охлаждения зоны ядерной реакции. Фториды не получили распространения в этом проекте, если не считать процесса обогащения урана центрифугированием гексафторидов.

Низкопороговые лазерные фториды нуждались в термически стабильных кристаллах, держащих высокие энергии возбуждения генерации и работу в критических условиях разного вида нагрузок.

Фторидные кристаллы заняли ведущее место среди низкопороговых лазеров, антистоксовых люминофоров, оптических усилителей [17, 18]. Это направление, тесно связанное с активаторными ионами РЗЭ, переросло в широкую и интенсивно развивающуюся современную область материалов фотоники.

Оба цикла исследований в сжатые временные отрезки привели к получению фазовых диаграмм большого числа бинарных фторидных систем. Для “ядерного” цикла изучено 80 химических низкоплавких систем типа  $MF-RF_3$  с  $M = Li, Na, K$ ;  $R = Sc, Y, Pu$  [19–23],  $MF-UF_4$  с  $M = Li, Na$  [24] и  $UF_3-UF_4$  [25]. Для “лазерного” цикла получены фазовые диаграммы более 200 систем  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ), большинство которых являются тугоплавкими [15].

Эти фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы [15] с последующими исследованиями химии фторидных систем, кристаллохимии и физики образующихся в них изо- и алиовалентных твердых растворов и химических соединений [16] создали научную основу фторидного материаловедения [26].

Современный уровень развития практических областей применения многокомпонентных материалов вообще и фторидных в особенности нуждается в “рабочей” СИР. Учитывая нерешенные разногласия в вопросе деления межатомных расстояний на катионную и анионную составляющие [12], такая СИР может быть только эмпирической.

Принципы подхода к получению высокоточных эмпирических ионных радиусов изложены в статье, посвященной ЭСИР для  $R^{3+}$ , не требующей поправок к ионным радиусам [2].

Первым важным научным результатом повышения прецизионности исследования ЛС в  $LnF_3$  стало наблюдение немоного изменения ЛС в ряду  $Ln$  [2].

Практической целью расширения числа катионов с 17  $R^{3+}$  в ЭСИР [2] до 24 (настоящая работа) является охват основных компонентов материалов для фторидного материаловедения.

Цель настоящей работы — создание расширенной эмпирической специализированной полностью согласованной (для катионов и аниона  $F^-$ ) СИР для ионов  $M^{m+}$  24 элементов I–III групп главной и побочной подгрупп периодической таблицы ( $M^+ = Li, Na, K$ ;  $M^{2+} = Ca, Sr, Ba, Cd$ ;  $R^{3+} = Sc, Y, La$ ), элементов 6-го периода ( $La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) и аниона  $F^-$  в тугоплавких  $MF_m$ , в соединениях систем  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ) и многокомпонентных кристаллических материалах современного фторидного материаловедения.

Ядром расширенной ЭСИР принята полученная ранее ЭСИР для  $R^{3+}$  [2]. Обе ЭСИР рассчитаны для стандартных параметров состояния химических систем  $T_{st}$ ,  $P_{st}$ .

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Изученные фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы стали научной основой фторидного материаловедения. Его дальнейшее развитие будет больше определяться открытием новых областей применения, чем материаловедческой базой. Эта база ограничена в основном компонентами систем. Комбинации компонентов будут подстраиваться под новые области модифицированием состава.

Расширенная ЭСИР необходима для анализа фазового состава изученных систем (закономерностей изоморфизма), прогнозирования комбинаций выявленных компонентов  $MF_m$  с заданными свойствами в системах с новыми фторидными кристаллами и для разработки приемов модифицирования свойств известных фторидных материалов.

**Химическая связь в  $MF_m$  и выбор тугоплавких фторидов.** Фторидный раздел материаловедения определяет выбор химических элементов, образующих как индивидуальные  $MF_m$ , так и системы  $MF_m-RF_n$ . Свойства компонентов распространяются на более сложные составы, образующиеся в системах из нескольких фторидов  $MF_m$ . Интерес представляют системы, в которых компоненты и образующиеся двухкомпонентные материалы обладают заданными свойствами.

Нежелательными свойствами фторидных материалов являются: гигроскопичность, гидролиз, высокая растворимость в воде, переменная валентность, низкие температуры плавления ( $T_{пл}$ ), полиморфизм, низкая механическая твердость, высокая летучесть соединений и другие. Жесткие

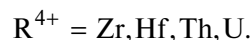
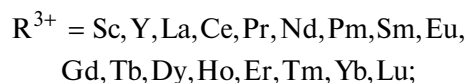
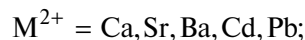
ограничения налагаются на оптические свойства кристаллов. Например, в оптических квантовых генераторах запрещено поглощение в областях спектра возбуждающего излучения и лазерных переходов.

Выбор 24  $MF_m$  для расширенной СИР для фторидного материаловедения сделан с учетом ограничений на нежелательные свойства. Первичное деление фторидных материалов по свойствам на желательные и нежелательные происходит по шкале ионности химической связи в индивидуальных  $MF_m$ . Ионность химической связи обсуждается долгие годы [12], и в настоящий момент обсуждение не закончено, о чем говорится в [27].

Простейший качественный, но надежный эмпирический показатель высокой ионности связи — высокие  $T_{пл}$  соединений. Это свойство является одним из обязательных для характеристики материалов, поскольку определяет условия их получения и эксплуатации.

Максимальная (после гелия и неона) электроотрицательность фтора — 4.0 по термохимической шкале [27] — определяет высокую степень ионности химической связи в  $MF_m$ . Ионный тип связи и высокие  $T_{пл}$  (тугоплавкость) — главные признаки выбранных 24  $MF_m$  для расширенной СИР.

Анализ известных в 70-е гг. фторидных кристаллов для лазеров [17] выявил наиболее используемые монокристаллические фториды. Компонентами стали фториды 30 металлов [17, 26]:



Выбор компонентов систем условен. Сокращение или возникновение областей применения материалов изменяли список фторидов. Не все фториды элементов I–IV групп периодической таблицы по свойствам одинаково пригодны для кристаллических лазеров.

Фториды  $ZrF_4$ ,  $HfF_4$ ,  $ThF_4$  достаточно тугоплавки, но летучи при высоких температурах. Ниже детально обосновано их исключение из рассмотрения из-за гигроскопичности и редкого использования в кристаллах.

В настоящей работе не рассматриваются также гигроскопичный CsF, стеклющийся  $\text{BeF}_2$ , обладающий низкой изоморфной емкостью  $\text{MgF}_2$ , летучие и химически нестойкие  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{InF}_3$ ,  $\text{TlF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$  и фториды радиоактивных соединений Fr, Ra, Ac, Pa, U. Фториды Pb и Bi редко используются в лазерных кристаллах. Из нашего рассмотрения они исключены из-за стереохимически активной в определенных условиях неподеленной пары электронов.

Для получения расширенной СИР к СИР для  $\text{R}^{3+}$  добавлены фториды  $\text{ScF}_3$  и еще 7 элементов, не относящихся к РЗЭ: LiF, NaF, KF,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ . Фториды  $d$ -элементов ( $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ) включены в СИР для  $\text{R}^{3+}$  [2] из-за близости структурных и химических свойств.

Большинство из 24 катионов в расширенной специализированной ЭСИР составляет семейство 14 Ln — от  $^{58}\text{Ce}$  до  $^{71}\text{Lu}$ . Они подвержены ЛС. Согласно [3], к Ln отнесен и  $^{57}\text{La}$ , не имеющий  $f$ -электронов. Эта рекомендация нуждается в уточнении.

Учет различия химических связей переводится на уровень поправок к радиусам. Пренебрежение в УСИР [10] разницей химических связей в оксидах и фторидах, а затем внесение поправки на их ковалентность породили второй (ревидированный) вариант УСИР [10], ставший наиболее цитируемым. Этот пример показывает, что УСИР не может быть успешной без многочисленных поправок.

Категоричное утверждение [12], что предельные величины ионных радиусов нельзя непосредственно использовать для вычислений межатомных расстояний в кристаллах с промежуточным характером связи, эквивалентно обратному утверждению: из структур соединений с промежуточным характером химической связи нельзя рассчитывать ионные радиусы, используя межатомные расстояния.

Этому ограничению противоречит построение любой СИР на основе аддитивности  $r_+$  и  $r_-$  при их расчете из межатомных расстояний ( $\text{M}^{m+}-\text{X}^{n-}$ ). Для соблюдения этого невыполнимого условия вводятся поправки к радиусам в УСИР, снижающие точность  $r_+$ .

Можно полагать, что вещества с характером связи, степень ионности которой выше некоторой “промежуточной”, не попадают под ограничение [12]. Проверить это можно только экспериментально.

ЭСИР для  $\text{R}^{3+}$  [2] подтвердила достаточно высокую степень ионности химической связи в  $\text{RF}_3$ . Из ЛС извлечены внутри согласованные радиусы  $r_{\text{Ln}}$  и  $r_{\text{F}}$  на основе только эмпирических расстояний  $(\text{F}-\text{F})_{\text{min}}$  и  $[(\text{R}, \text{Ln})-\text{F}]_{\text{min}}$ .

Высокая ионность фторидов элементов I–IV групп подтверждается высокими  $T_{\text{пл}}$  — от 825 до  $1552 \pm 10^\circ\text{C}$ . Изменения  $T_{\text{пл}}$  фторидов по группам периодической таблицы [15] ограничивают выбором элементами I–IV групп, фториды которых обладают ионной химической связью.

При сравнительной тугоплавкости фторидов IV группы  $\text{MF}_4$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$ ) они обладают несколькими нежелательными свойствами. Они высоколетучи при  $T_{\text{пл}}$  и гигроскопичны при низких температурах. Поглощая атмосферную влагу,  $\text{ZrF}_4$  and  $\text{HfF}_4$  образуют моногидраты. Содержащаяся в них вода при нагреве может стать причиной пирогидролиза с изоморфным вхождением кислорода и образованием оксифторидов. Гигроскопичность всех трех  $\text{MF}_4$  сопряжена с повышенным риском пирогидролиза при нагреве. Поэтому  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$  и соответствующие  $\text{M}^{4+}$  исключены из перечня  $\text{MF}_m$  для расширенной СИР.

$\text{MF}_4$  преимущественно используются не в кристаллах, а во фторидных стеклах, которые не являются предметом рассмотрения настоящей работы.

У фторидов V и VI групп характер химической связи резко меняется. Фториды  $\text{MF}_5$  и  $\text{MF}_6$  плавятся при температурах около  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ . Они имеют высокую летучесть и не могут служить кристаллическими матрицами. Эти фториды используются во фторидных стеклах.

Фториды  $\text{MF}_m$  с  $m \leq 3$  с учетом переменной (стабильной) валентности образуют 50 металлов (с учетом Pm) периодической таблицы. Парные сочетания 50  $\text{MF}_m$  дают 1225 систем  $\text{MF}_m-\text{RF}_n$  ( $m, n \leq 3$ ). Изучение такого числа систем — непреодолимая трудность в условиях цейтнота времени, который был при работе над Манхэттенским проектом и в период лазерного бума.

Требование химической устойчивости кристаллов для фторидного материаловедения сокращает число  $\text{MF}_m$  и систем с их участием до приемлемого для получения фазовых диаграмм методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Успешное преодоление химической неустойчивости неорганических фторидов к пирогидролизу потребовало многих лет исследований

их высокотемпературной химии. Его история и обобщение приведены в [28].

**ЭСИР для  $R^{3+}$  в системах  $RF_3-R'F_3$ .** Рассмотрим области использования ЭСИР для  $R^{3+}$  [2], которые повторяются в расширенной ЭСИР.

Высокая относительная точность ЭСИР для  $R^{3+}$  для 16  $RF_3$  ( $\pm 0.0017$  Å) позволяет анализировать геометрический фактор изовалентного изоморфизма в 136 системах  $RF_3-R'F_3$  (и более сложных) из 17  $RF_3$  [14, 29, 30].

Фазовые диаграммы 34 изученных систем  $RF_3-R'F_3$  отчетливо выражают зависимость степени изоморфных замещений в твердых растворах  $R_{1-x}R'_xF_3$  от соотношения размеров  $R^{3+}$  и  $R'^{3+}$  (геометрический фактор изоморфизма) и  $T$  [30, 31] в широких пределах разницы атомных номеров ( $\Delta Z$ )  $R$  и  $R'$ .

В [15, 32] выделены типы систем  $RF_3-R'F_3$ , для которых геометрический фактор изоморфизма играет определяющую роль. Для таких систем можно рассчитать координаты некоторых невариантных точек для неизученных систем по номограммам, построенным на основании исследованных систем.

Таковыми точками являются: 1) составы насыщенных твердых растворов со структурой типа  $LaF_3$  (г), 2) составы ненасыщенных твердых растворов со структурой типа  $YF_3$  (б) с максимальными (для каждой системы) температурами инконгруэнтного плавления, 3) составы насыщенных твердых растворов со структурой типа  $a-YF_3$  (а). Они рассчитываются интерполяцией по ряду РЗЭ с точностью, сопоставимой с определяемой методом ДТА.

Это позволяет прогнозировать фазовые диаграммы систем  $RF_3-R'F_3$  с достаточными для практического использования точностями  $T$  и  $x$ . Условие применимости таких расчетов является некоторое допустимое значение  $\Delta Z$   $R$  и  $R'$  [30].

В [15] оценки растворимостей произведены с использованием СИР [32]. Эта СИР для  $r_R$  рассчитана из параметров решеток  $RCl_3$  (тип  $UCl_3$  с  $R = La-Gd$ ) и  $R_2O_3$  (тип  $Mn_2O_3$  с  $R = Sm-Lu$ ) со строгим катионным КЧ = 6, не характерным для  $R^{3+}$  в  $RF_3$ . Химическая связь в оксидах и хлоридах различна, а оба этих химических класса соединений имеют связи, менее ионные, чем фториды.

Теоретические оценки [15] взаимной растворимости  $RF_3$  не публиковались в периодической печати, поскольку использованная для этого СИР [32] малоприспособна для фторидов.

СИР [33], задуманная как специализированная для ионов  $R^{3+}$  в  $RF_3$ , заимствовала  $r_F$  из другой УСИР [10, 11].

Специализированные системы радиусов  $R^{3+}$  [32, 33] объединяет частичная согласованность. Размеры  $R^{3+}$  вычисляются из семейств их соединений и согласованы внутри рядов катионов. Размер общего аниона ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ) берется из других УСИР. Разные точности катионных и анионных составляющих ставят под сомнение провозглашаемую общую точность  $\pm 0.001$  Å. Приводимые  $r_R$  и  $r_F$  не удовлетворяют аддитивности при образовании связи  $(R^{3+}-F^-)_{min}$ .

Специализированная СИР для  $R^{3+}$  [33] вызвала больше неопределенностей, чем СИР [32]. Обе эти СИР по полученным  $r_R$  дают разный порядок следования РЗЭ, что свидетельствует об их радикальной несопоставимости. В работе [33], признанной особо точной по измерению параметров решетки  $RF_3$ , "место"  $YF_3$  в ряду  $LnF_3$ , как отмечено в [1], различается при его определении по параметрам  $a$ ,  $b$  или  $c$  ромбической ячейки типа  $\beta$ .

Для приведенных в [15] номограмм взаимной растворимости ионов РЗЭ в трех структурных типах фаз в системах  $RF_3-R'F_3$  необходим пересчет в полностью эмпирической СИР для  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , 14  $Ln^{3+}$  и  $F^-$  в  $RF_3$  [2].

**Ограниченность ЭСИР для  $R^{3+}$  для систем  $MF_m-RF_n$  ( $m \leq n \leq 4$ ).** Для материаловедения решающим фактором в выборе катионов для компонентов систем  $MF_m-RF_n$  ( $m \leq n \leq 4$ ) (после термической и химической стабильности) является изоморфизм. Это эффективный способ контролируемо менять в широких пределах структурно-зависимые свойства кристаллов.

ЭСИР для  $R^{3+}$  применима только для контроля свойств материалов с изовалентным изоморфизмом в части систем  $RF_3-R'F_3$  ( $m = n = 3$ ). Его влияние на свойства фаз  $R_{1-x}R'_xF_3$  относительно мало.

В системах  $MF_m-RF_n$  с  $m < n \leq 3$  из фторидов элементов разной валентности образуются нестехиометрические фазы. Алиовалентный изоморфизм радикально (в разы и на порядки величин) влияет на свойства кристаллов этих фаз. В таком влиянии преимущество алиовалентного изоморфизма для материаловедения перед изовалентным.

Расширенная специализированная ЭСИР для катионов компонентов систем  $MF_m-RF_n$  с  $m < n \leq 3$  построена из структурных данных



**Таблица 1.** Классификация 325 систем  $MF_m-RF_n$  ( $m, n \leq 3$ )

Тип системы	Система	Компоненты	Количество систем
1-1'	$MF-M'F$	4 MF	6
1-2	$MF-M'F_2$	4 MF и 5 $M'F_2$	20
1-3	$MF-RF_3$	4 MF и 17 $RF_3$	68
2-2'	$MF_2-M'F_2$	5 $MF_2$	10
2-3	$MF_2-RF_3$	5 $MF_2$ и 17 $RF_3$	85
3-3'	$RF_3-R'F_3$	17 $RF_3$	136

Высокая степень ионности химической связи, химическая стабильность, низкая летучесть и растворимость в воде распространяются и на 7  $MF_m$ , дополняющих ЭСИР для  $R^{3+}$  до расширенной.

Большинство лазеров и антистоксовых преобразователей излучения построены на внутриконфигурационных  $f-f$ - и межконфигурационных  $d-f$ -переходах в  $Ln^{3+}$  [34–41]. Изоморфное введение  $Ln^{3+}$  как активаторных ионов придает кристаллам  $MF_m$  свойства оптических квантовых генераторов [17] и других материалов фотоники.

**Эмпирический радиус аниона  $F^-$  в  $MF_m$ .** Эмпирический радиус  $r_F$  аниона  $F^-$  одинаков для ЭСИР для  $R^{3+}$  и расширенной ЭСИР. Рассмотрим получение  $r_F$  на примере СИР для  $R^{3+}$ . Это позволит сократить изложение ссылками на работу [2]. В ней эмпирический радиус  $r_F$  найден из структурных данных  $RF_3$ .

Формально подход к эмпирическому  $r_F$  аналогичен “анионному” подходу А. Ланде к крупным анионам  $X^{m-}$ . Используется представление о достижении “сфер влияния” ( $X^m-X^{m-}$ ) при касании двух анионов, при котором радиус равен половине “сферы влияния”. Однако А. Ланде не удалось применить свой подход для маленького аниона  $F^-$  к крупным анионам, поскольку фториды с плотной анионной упаковкой и маленькими катионами не были известны.

Попытки найти плотнейшую упаковку из фторид-ионов [42–44] завершились неудачей. История поисков соединений с плотнейшей упаковкой из фторид-ионов изложена в [44]. Эмпирический радиус  $r_F$  из структурных данных  $RF_3$  был найден только через 100 лет [2].

Для нахождения эмпирического  $r_F$  мы используем гомологический ряд некубических  $RF_3$ , в отличие от высокосимметричной структуры MX типа NaCl в [4].

Преобладающий у  $RF_3$  тип структуры  $\beta$  имеет меняющиеся в рамках типа полиэдры  $Ln^{3+}$  с большим разбросом расстояний  $Ln^{3+}-F^-$  и  $F-F$  [45].

УСИР допускает искажения координационных полиэдров. Для оценки искажений используются средние суммы межатомных расстояний в полиэдрах структур некубических соединений [10].

К “анионному” условию А. Ланде “сфер влияния” анионов ближе не средние по полиэдру, а кратчайшие расстояния  $(F-F)_{\min}$  из всех полученных расстояний  $F-F$  в структурах  $RF_3$  [2].

Определение  $r_F$  для специализированной системы  $r_R$  проведено в [2] из набора  $(F-F)_{\min}$  во всех  $RF_3$  независимо от типов их структуры.

Для гомологического ряда ионных  $RF_3$  существует одно значение  $(F-F)_{\min}$ . Только из него извлекается эмпирический радиус фторид-иона:  $(F-F)_{\min} = 2r_F$ . Доказательство единственности  $(F-F)_{\min}$  дает эволюция по  $Z$  набора  $(F-F)_{\min}$  внутри ряда  $RF_3$ . Оно выражается в “насыщении” функции  $(F-F)_{\min} = f(Z)$ .

В полученных кристаллах 18  $RF_3$  расстояния  $(F-F)_{\min}$  уменьшаются по ряду для шести кристаллов  $t-RF_3$  ( $Ln = La-Sm$ ) и для двенадцати кристаллов  $\beta-RF_3$  ( $R = Pm-Lu, Y$ ) у обоих типов структур [2].

В  $RF_3$  [2] зависимости для обоих типов структуры достигают “насыщения”, начиная с  $HoF_3$ . Значение  $(F-F)_{\min}$  достигается в конце ряда  $RF_3$  с  $R = Ho-Lu$ . Из “насыщения” рассчитано эмпирическое значение  $r_F = \frac{1}{2}(F-F)_{\min} = 1.2539(16) \text{ \AA}$ . Это значение близко к полученному экстраполяцией кривой  $V_{form} = f(Z)$  для ряда  $RF_3$  оценочному значению  $1.246 \text{ \AA}$  для  $r_F$  [44]. Оно было признано близким к “сфере влияния” фторид-ионов, но не равным ей.

В работе [2] впервые доказана приемлемость “анионного” принципа А. Ланде к некубическим  $RF_3$ . Условием выполнения “сфер влияния” анионов в  $RF_3$  стало использование  $(F-F)_{\min}$  из прецизионных структурных данных 18  $RF_3$ .

Изменение типа структуры с  $t$  на тип  $\beta$  не отразилось на зависимости  $(F-F)_{\min}$  от  $ZLn$ . Эмпирическое значение  $r_F = \frac{1}{2}(F-F)_{\min} = 1.2539(16) \text{ \AA}$  из гомологического ряда трифторидов РЗЭ меньше всех принятых ранее  $r_F$  для УСИР базовых радиусов аниона фтора с поправками. В УСИР [10] для иона  $F^-$  с КЧ = 3 принят радиус  $1.30 \text{ \AA}$ . Рост КЧ до 4 дает значение  $1.31 \text{ \AA}$ .



По базовому  $r_F$  аниона  $F^-$  ЭСИР для  $R^{3+}$  и  $F^-$  в  $RF_3$  несовместима с наиболее цитируемой УСИР [10]. Эмпирические значения  $r_R$  и  $r_F$  в расширенной ЭСИР несовместимы с приводимыми в УСИР [10]. Во всех УСИР принимаемый радиус аниона фтора не был эмпирическим.

**Эмпирические радиусы катионов в  $MF_m$ .** Эмпирические радиусы катионов  $r_+$  не могут быть рассчитаны по аналогии с подходом “сфер влияния” в “анионном” методе А. Ланде. В структурах  $RF_3$  и  $MF_m$  нет катионных “сфер влияния” с касанием катионов. Расстояния между катионами намного превышают предполагаемую сумму их радиусов.

Для выделения эмпирических значений радиусов катионов требовалось найти другой подход. Мы предположили, что решение для “сфер влияния” катионов также содержится в кратчайших расстояниях, но не однотипных ионов (по аналогии с “анионным” подходом А. Ланде).

Меняющиеся по ряду величины  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$  создают набор меняющихся “сфер влияния” между разными катионами и анионом с постоянной анионной составляющей  $r_F = \text{const}$ . Эмпирические расстояния  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$  являются суммой искоемых (неизвестных по величине) радиусов катионов  $R^{3+}$  ( $r_+$ ) и найденного и единого для ряда  $RF_3$  радиуса аниона ( $r_F$ ).

Насколько  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$  отражает эмпиричность  $r_+$ , то есть является аддитивной суммой  $r_+$  и  $r_F$ , неизвестно. Доказательством эмпиричности  $r_+$  является аддитивность всех  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$  в кристалле (свое для каждого члена ряда  $RF_3$ ) при фиксированном вкладе единой для ряда  $RF_3$  анионной составляющей  $r_F$ . При условиях получения СИР (стандартные параметры состояния  $T_{st}$ ,  $P_{st}$ )  $r_F$  постоянен и одинаков во всех ионных (тугоплавких) фторидах 24  $MF_m$ .

Другим способом проверки приемлемости  $(R-F)_{\min}$  для расчета эмпирических радиусов  $R^{3+}$  в полном гомологическом ряду  $RF_3$  является непрерывная зависимость  $r_R$  для всех  $R^{3+}$ .

Непрерывная зависимость ЛС и  $(R-F)_{\min}$  от  $Z$  Ln получена в [2] и описана полиномом третьей степени:

$$(R-F)_{\min} = -1.67322 \times 10^{-4} \times Z^3 + 0.03163 \times Z^2 - 1.99992 \times Z + 44.6499. \quad (1)$$

Из этого следует, что кратчайшие расстояния  $(R-F)_{\min}$  являются индивидуальными характеристиками каждого кристалла  $RF_3$  независимо от его структуры.

В кристаллах  $RF_3$  КЧ  $R^{3+}$  меняются по ряду даже в пределах одного структурного типа  $\beta$ - $YF_3(Fe_3C)$  [45]. Поэтому индивидуальность  $(R-F)_{\min}$  (при постоянстве эмпирического радиуса  $F^-$  в ряду  $RF_3$ ) может быть следствием достижения в каждом  $(R-F)_{\min}$  “сфер влияния” катиона и аниона.

Из этого следует пригодность кратчайших расстояний  $(R-F)_{\min}$  для расчета ЭСИР катионов, используя принцип А. Ланде достижения “сфер влияния”, и для пары “катион–анион” в  $RF_3$ .

При допущении аддитивности  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$  (для каждого члена ряда  $RF_3$ ) и общего  $r_F$  эмпирические  $r_+$  рассчитываются по уравнению

$$r_+ = \left[ (R^{3+} - F^-)_{\min} - \frac{1}{2}(F - F)_{\min} \right]. \quad (2)$$

В [2] получена первая полностью эмпирическая СИР, специализированная для  $R = Y^{3+}, La^{3+}, Ln^{3+}$  и  $F^{1-}$  в  $RF_3$ . Она подтверждает распространение “анионного” подхода А. Ланде от  $(F-F)_{\min}$  в структурах на эмпирическую сумму общего  $r_F$  и частных катионных  $r_+$  (для каждого  $ZR^{3+}$ ) в виде  $(R^{3+}-F^-)_{\min}$ .

Обоснование такого подхода даст изучение трансформации по  $Z$  полиэдров  $R^{3+}$  и типов структур ( $t$  и  $\beta$ ) в гомологическом ряду  $RF_3$ . Необходимый для этого материал по структурам кристаллов 18  $RF_3$  получен в [2].

**Вариабельность расчета ЭСИР в  $MF_m$ .** Следует отметить, что положение  $YF_3$  в ряду  $RF_3$  оказалось различным при определении “псевдо $ZY$ ” из разных свойств [1]. Причина этого остается неизвестной. Разности между коэффициентами полиномов 3-й степени, описывающих непрерывную зависимость  $(R-F)_{\min}$  от  $Z$ , рассчитанных при различном положении  $YF_3$  в ряду  $LnF_3$ , находятся в пределах точности определения данных значений. В [2] приведен полином, рассчитанный с участием  $Y$  с  $Z = 67.5$ .

Кроме того, в структурах ряда  $LnF_3$  на участке от  $Ln = Ho$  до  $Lu$ , включающем 5 его членов, расстояние  $(F-F)_{\min}$  достигает насыщения [2]. Для расчета радиуса аниона фтора  $r_-$  можно использовать любое из этих 5 расстояний. Разность между максимальным и минимальным значением  $r_-$  (0.0013 Å) находится в пределах точности определения расстояний  $F-F$  ( $\pm 0.0016$  Å). В [2]  $r_-$  1.2539(16) Å рассчитано как среднее арифметическое между 5 значениями  $r_-$  на участке ряда  $LnF_3$  от  $Z = 67$  (Ho) до  $Z = 71$  (Lu).

В ЭСИР точности определения радиусов катионов  $r_+$  ( $\pm 0.0017$  Å) и аниона фтора  $r_-$  ( $\pm 0.0016$  Å), определенные из кратчайших расстояний  $(R-F)_{\min}$  и  $(F-F)_{\min}$  соответственно, на порядок лучше аналогичных точностей системы [11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для ревизии структурных данных  $RF_3$  нами получены кристаллы 18  $RF_3$  в одинаковых технологических условиях, подавляющих пиролиз, и проведены их прецизионные структурные исследования [1, 2].

Для очистки от примеси кислорода реагенты  $RF_3$  были расплавлены и фторированы. Содержание в них кислорода, определенное методом вакуумной плавки, составило 0.005–0.08 мас.%. Чистота реагентов по основному компоненту составила 99.9 мас.%. Каждый реагент был сертифицирован на наличие примесей РЗЭ на основе рентгенофлуоресцентного анализа.

**Кратчайшие расстояния  $(F-F)_{\min}$  в  $RF_3$  и  $MF_m$ .** На рис. 2 показана зависимость  $(F-F)_{\min}$  от  $Z$  в структурах  $MF$ ,  $MF_2$  и  $RF_3$  по данным [1, 2] и [46–53]. Расстояние  $(F-F)_{\min}$ , определенное в [2], показано на рис. 2 пунктирной горизонталью.

Все расстояния  $(F-F)_{\min}$  для 24  $MF_m$  находятся на горизонтали  $(F-F) = 2.5078$  Å или выше нее. Это дает основания принять  $r_F = \frac{1}{2}(F-F)_{\min} =$

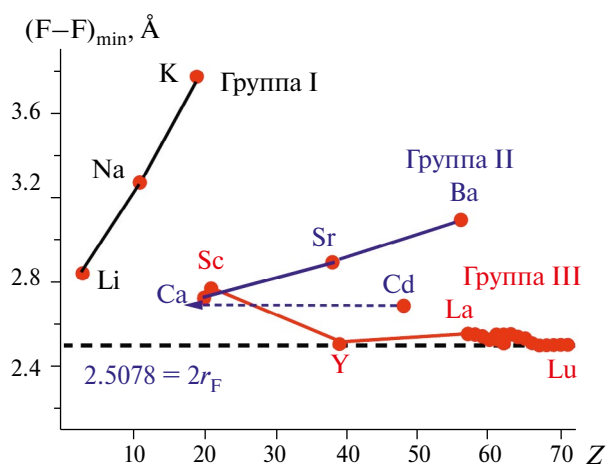


Рис. 2. Зависимости  $(F-F)_{\min}$  от  $Z$  катиона в структурах  $MF$ ,  $MF_2$  и  $RF_3$ ; горизонтальный пунктир —  $(F-F)_{\min} = 2r_F$  в  $RF_3$ .

$= 1.2539(16)$  Å [4] из  $(F-F)_{\min}$  в  $MF_m$  в качестве базового радиуса аниона  $F^-$  для обеих СИР.

**Кратчайшие расстояния  $[(R, M)-F]_{\min}$  в  $RF_3$  и  $MF_m$ .** В изученных структурах 18  $RF_3$  и в добавляемых к ним для разработки расширенной ЭСИР структурах 7  $MF_m$  соприкосновения катионов нет.

В [2] показано, что  $(R-F)_{\min}$  в 18  $RF_3$  являются индивидуальными характеристиками каждого трифторида. Внутренне согласованные (полу-

Таблица 2. Структурные данные для 26  $(M, R)F_{(m,n)}$ ; 19  $RF_3$  и 7  $MF_m$

$MF_m$	Номер CCDC	Ссылка	Пр. гр., $a, b, c$ , Å	$(F-F)_{\min}$ , Å	$\{(R, M)-F\}_{\min}$ , Å	$r_R$ , Å [10]	$r_R$ , Å
$^3\text{LiF}$	62361	[46]	$Fm-3m$ , $a = 4.0270$	2.8475	2.0135	0.76	0.7596
$^{11}\text{NaF}$	43611	[47]	$Fm3m$ , $4.6340(1)$	3.2767	2.3170	1.02	1.0631
$^{19}\text{KF}$	64686	[48]	$Fm-3m$ , $5.3437(35)$	3.7786(18)	2.6718(18)	1.38	1.4179
$^{20}\text{CaF}_2$	—	[49]	$Fm3m$ , $5.46295(10)$	2.7315	2.3655	1.12	1.1116
$^{21}\text{ScF}_3$	36011	[50]	$R32$ , $a = 4.0210$ , $\gamma = 89.87^\circ$	2.7748	2.0119(20)	0.745	0.758
$^{38}\text{SrF}_2$	41402	[51]	$Fm-3m$ , $a = 5.8000$	2.9000	2.5115	1.26	1.2576
$^{39}\text{YF}_3$	2254323	[1]	$Pnma$ , $a = 6.3666(2)$ $b = 6.8579(3)$ $c = 4.3927(1)$	2.5130(9)	2.2877(11)	1.075	1.0338
$^{48}\text{CdF}_2$	28731	[52]	$Fm-3m$ , $a = 5.389(1)$	2.6945(5)	2.3335(3)	1.10	1.0796
$^{56}\text{BaF}_2$	64718	[53]	$Fm-3m$ , $a = 6.2001$	3.1000	2.6847	1.42	1.4308
$^{57}\text{LaF}_3$	2253935	[2]	$P-3c_1$ , $a = 7.1859(2)$ $c = 7.3543(2)$	2.5615(14)	2.4201(4)	1.36	1.1662

Таблица 2. Окончание

$MF_m$	Номер CCDC	Ссылка	Пр. гр., $a, b, c$ , Å	$(F-F)_{\min}$ , Å	$\{(R, M)-F\}_{\min}$ , Å	$r_R$ , Å [10]	$r_R$ , Å
$t\text{-}^{58}\text{CeF}_3$	2253989	[2]	$P\text{-}3c_1$ , $a = 7.1296(3)$ $c = 7.2867(4)$	2.5584(16)	2.3976(4)	1.34	1.1437
$t\text{-}^{59}\text{PrF}_3$	2253990	[2]	$P\text{-}3c_1$ , $a = 7.0780(2)$ $c = 7.2392(3)$	2.5496(9)	2.3787(3)	1.179	1.1248
$t\text{-}^{60}\text{NdF}_3$	2254005	[2]	$P\text{-}3c_1$ , $a = 7.0298(3)$ $c = 7.1988(3)$	2.5340(8)	2.3613(3)	1.163	1.1074
$^*t\text{-}^{61}\text{PmF}_3$	2254413	[2]	$P\text{-}3c_1$ , $a = 7.0081(7)$ $c = 7.1669(5)$	2.5363(15)	2.3542(3)	-	1.1003
$^*\beta\text{-}^{61}\text{PmF}_3$	2260241	[2]	$Pnma$ , $a = 6.7146(4)$ $b = 7.0972(3)$ $c = 4.4115(1)$	2.557(4)	2.349(4)	1.144	1.0951
$t\text{-}^{62}\text{SmF}_3$	2267804	[2]	$P\text{-}3c_1$ , $a = 6.9626(7)$ $c = 7.1317(8)$	2.5154(18)	2.3432(4)	-	1.0893
$\beta\text{-}^{62}\text{SmF}_3$	2254295	[2]	$Pnma$ , $a = 6.6964(8)$ $b = 7.0713(5)$ $c = 4.3855(9)$	2.5575(17)	2.3478(12)	1.132	1.0939
$\beta\text{-}^{63}\text{EuF}_3$	2254410	[2]	$Pnma$ , $a = 6.6228(4)$ $b = 7.0181(5)$ $c = 4.3956(3)$	2.559(2)	2.3437(17)	1.120	1.0898
$\beta\text{-}^{64}\text{GdF}_3$	2254301	[2]	$Pnma$ , $a = 6.5733(4)$ $b = 6.9856(4)$ $c = 4.3898(2)$	2.5474(14)	2.3353(10)	1.107	1.0814
$\beta\text{-}^{65}\text{TbF}_3$	2254298	[2]	$Pnma$ , $a = 6.5093(3)$ $b = 6.9458(3)$ $c = 4.3875(2)$	2.5398(16)	2.3234(10)	1.095	1.0695
$\beta\text{-}^{66}\text{DyF}_3$	2254299	[2]	$Pnma$ , $a = 6.4561(3)$ $b = 6.9066(4)$ $c = 4.3797(2)$	2.5161(14)	2.3113(17)	1.083	1.0574
$\beta\text{-}^{67}\text{HoF}_3$	2254302	[1]	$Pnma$ , $a = 6.4055(2)$ $b = 6.8739(3)$ $c = 4.3784(2)$	2.5064(15)	2.2986(14)	1.072	1.0447
$\beta\text{-}^{68}\text{ErF}_3$	2254320	[1]	$Pnma$ , $a = 6.3500(5)$ $b = 6.8435(7)$ $c = 4.3829(4)$	2.5072(12)	2.2809(13)	1.062	1.027
$\beta\text{-}^{69}\text{TmF}_3$	2254321	[1]	$Pnma$ , $a = 6.2792(3)$ $b = 6.8141(3)$ $c = 4.4095(3)$	2.5079(14)	2.2513(15)	1.05	0.9974
$\beta\text{-}^{70}\text{YbF}_3$	2254415	[1]	$Pnma$ , $a = 6.2168(3)$ $b = 6.7852(3)$ $c = 4.4318(2)$	2.5086(15)	2.229(2)	1.042	0.9751
$\beta\text{-}^{71}\text{LuF}_3$	2254322	[1]	$Pnma$ , $a = 6.1437(4)$ $b = 6.7606(3)$ $c = 4.4724(3)$	2.5089(16)	2.1969(17)	1.032	0.943

\* Данные “ $pseudo\text{-PmF}_3$ ” [2].

ченные из одного ряда соединений  $\text{RF}_3$ ) значения  $r_F$  и  $r_R$  аддитивны для всех 18  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$ .

Данные  $(\text{F}-\text{F})_{\min}$  и  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$  в  $\text{RF}_3$  [1, 2] и представляющиеся надежными данные для  $\text{MF}_m$  [46–53] приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Описание расширенной ЭСИР, специализированной для 24  $\text{MF}_m$ .** Расширенная СИР рассчитана как разница эмпирических  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$  в структурах  $\text{RF}_3$  и  $\text{MF}_m$ :

$$r_{R,M} = (\text{R}, \text{M}-\text{F})_{\min} - \frac{1}{2}(\text{F}-\text{F})_{\min}. \quad (3)$$

Формула расчета  $r_M$  содержит условие аддитивности  $(r_M + r_F)$  и  $(r_F + r_F)$  в обоих типах эмпирических расстояний:  $(\text{F}-\text{F})_{\min}$  и  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$ . Полная (для катионов и  $\text{F}^-$ ) эмпиричность расширенной СИР для 24  $\text{MF}_m$  сохраняет относительную точность  $r_M$  на уровне статистических ошибок определения межатомных расстояний в кристаллах. Зависимость радиуса катиона от  $Z$  показана на рис. 3.

Рис. 3б дополняет участок РЗЭ ( $Z$  от 57 до 71) из рис. 3а в увеличенном масштабе. Красные точки повторяют ЭСИР для  $\text{R}^{3+}$  из [2]. Немонотонность эволюции ЛС по ряду  $\text{Ln}$  [2] (красные точки на рис. 3б) впервые отчетливо выявила связь ЛС с объемными эффектами заполнения  $4f$ -орбитали. Эта связь проявляется при прецизионном изучении ЛС на одном ряду  $\text{RF}_3$ .

Зависимость  $r_{\text{Ln}}$  ионов  $\text{Ln}^{3+}$  от  $Z$  “размывалась” в исследованиях ЛС в больших массивах 400 гомологических рядов соединений  $\text{Ln}$  в [13].

Разработка ЭСИР для  $\text{R}^{3+}$  [2] сформулировала общие условия для получения полностью эмпирических СИР.

Эмпирические  $(\text{F}-\text{F})_{\min}$  и  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$  получены из структур синтезированных в одинаковых условиях кристаллов  $t\text{-RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La}-\text{Nd}$ , “pseudo  $t\text{-Pm}$ ”, “pseudo  $t\text{-Sm}$ ”) и  $\beta\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln} =$  “pseudo  $\beta\text{-Pm}$ ”,  $\text{Sm}-\text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ ) [1, 2]. Эмпирический радиус  $r_F = 1.2539(16) \text{ \AA}$  получен из предела  $(\text{F}-\text{F})_{\min} = 2.5078 \text{ \AA}$  для  $\text{LnF}_3$  конца гомологического ряда. Красиленной ЭСИР добавлены 7  $(\text{M}-\text{F})_{\min}$  из  $\text{MF}_m$  ( $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ;  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ), не принадлежащих к РЗЭ. Эмпирические радиусы катионов  $r_R$  в СИР для  $\text{R}^{3+}$  вычислены из эмпирических констант структуры  $(\text{R}-\text{F})_{\min}$  и не требуют поправок на КЧ. Это относится и к  $r_M$  в 7  $(\text{M}-\text{F})_{\min}$  в расширенной СИР.

Основное условие полной ЭСИР — внутреннее согласование катионов и аниона. Источник для  $r_R$  ( $r_M$ ) и  $r_F$  должен быть один. В [1, 2] — это длинный гомологический ряд 16  $\text{RF}_3$  (без  $\text{ScF}_3$ ). В настоящем сообщении он дополнен  $\text{ScF}_3$  и 7  $\text{MF}_m$ . Катионы 7  $\text{M}^{m+}$  не принадлежат ряду  $\text{RF}_3$ . Но все они — соли фтороводородной кислоты и их свойства сближает высокая ионность химической связи  $\text{M}^{m+}$  с  $\text{F}^-$ .

$\text{RF}_3$  [1, 2] и  $\text{MF}_m$  [46–53] расположены в трех группах Периодической таблицы элементов (рис. 3а):  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$  (группа I),  $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{BaF}_2-\text{CdF}_2$  (группа II), 17 РЗЭ:  $\text{ScF}_3-\text{YF}_3-\text{LaF}_3$  (группа III). В 6-м периоде расположены 14  $\text{LnF}_3$ . Цвета соединительных прямых на рис. 3а разные для групп: черный для группы I, синий для группы II и красный для группы III и 6-го периода. ЛС в 6-м периоде происходит между двумя наклонными стрелками на рис. 3а.

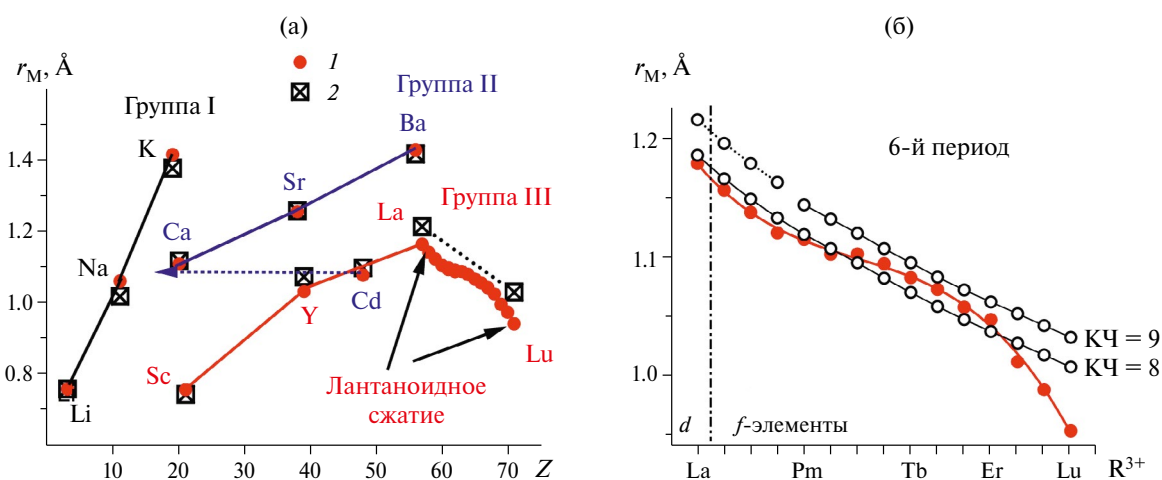


Рис. 3. Расширенная СИР для 24  $\text{MF}_m$  элементов I–III групп и 6-го периода периодической таблицы (а); ЭСИР для  $\text{R}^{3+}$  (б).

Обозначим  $r_+$  радиусы всех катионов ( $M^{m+}$  и  $R^{3+}$ ) в расширенной СИР для 24  $MF_m$ . Радиусы из УСИР [10] обозначим  $r_{Sh-76}$ .

На рис. 3б показана ЭСИР для  $R^{3+}$  по [2]. Шарами показаны расчетные кривые  $r_{Sh-76} R^{3+}$  для КЧ = 8 и 9 с поправками, разными для легких и тяжелых РЗЭ. Радиусы  $La^{3+}$  и 14  $Ln^{3+}$  (рис. 3б) находятся ниже КЧ = 9, рекомендуемого для большинства РЗЭ в [10].

Сравнение на рис. 3б эмпирических  $r_{Ln}$  с  $r_{Sh-76}$  из УСИР [10] демонстрирует результат необоснованных поправок к ионным радиусам. На кривой  $r_{Sh-76}$  для КЧ = 9 заметно изменение угла наклона кривых между  $Nd^{3+}$  и  $Pr^{3+}$ . Возможные причины этого эффекта обсуждались в литературе, однако его истинная причина “рукотворна”. В [10] для ионов РЗЭ привлечена специализированная для ионов РЗЭ СИР [34]. Для подгонки к своей УСИР в [10] введены поправки: +0.035 Å для  $R = La-Nd$  и +0.025 Å для  $R = Pm-Lu$  с КЧ = 9. Для  $r_{Ln}$  с КЧ = 8 поправка одинакова для всех  $R^{3+}$  и равна +0.015 Å. На рис. 3б она приводится в скорректированном [10] виде. В результате возникла разница наклонов участков кривой для КЧ = 9, заметная на рис. 3б.

Значения  $r_R$  в ЭСИР для  $R^{3+}$  меньше рассчитанных  $r_{Sh-76}$  для КЧ = 8 в структурных подгруппах А и особенно D.

Для 7  $MF_m$  ( $M = Li, Na, K; Ca, Sr, Ba, Cd$ ) подтвердилась аддитивность эмпирических ( $r_F + r_F$ ) с экспериментальными  $(F-F)_{min}$  и  $(r_F + r_M)$  с  $(M-F)_{min}$ . Это является основанием для объединения 17  $RF_3$  с 7  $MF_m$  в полностью эмпирическую (по 24 катионам  $M^{m+}$  и аниону  $F^-$ ) расширенную ЭСИР.

Значения радиусов катионов  $r_{Sh-76}$  по УСИР приведены крупными (в соответствии с более низкой точностью) перечеркнутыми квадратами (рис. 3а). Они взяты из таблицы эффективных  $r_{Sh-76}$  в [10].

**Сравнение ЭСИР для 24  $MF_m$  с УСИР.** Сравнение данных по расширенной ЭСИР и относящихся к ней значений  $r_{Sh-76}$  для УСИР [10] представляет интерес, поскольку в основе этих СИР лежат одинаковые межатомные расстояния в структурах соединений. Различная обработка исходных структурных данных приводит в двум типам СИР: ЭСИР без поправок и УСИР с многими поправками.

Для получения расширенной ЭСИР нужны всего два эмпирических параметра: единственное межатомное расстояние  $(F-F)_{min}$  для 24  $MF_m$  и 24  $(M-F)_{min}$  для каждого из 24  $MF_m$ .

Причины “размытия” радиусов  $R^{3+}$  обсуждены на конкретных примерах в [2]. Они вызваны механизмом возникновения ЛС: взаимодействием в атомной подсистеме “ядро  $Ln-4f$ -электроны”. Подсистема экранирована не полностью и вносит вклад в химическую связь (взаимодействие с валентными электронами).

Результирующий эффект ЛС оказывается зависимым от химической связи до такой степени, что авторы [60] пришли к выводу: радиусы  $Ln^{3+}$  переменны и не являются константами.

По их мнению, статистически обоснованному, вычисление  $r_{Ln}$  с точностью  $\pm(0.001-0.002)$  Å не имеет смысла. Корректировка негативного вывода [34], сделанного на основе анализа ЛС в больших массивах соединений  $Ln$  с разной связью, выполнена в [2]. Ограничение одним гомологическим рядом  $LnF_3$  прецизионных исследований ЛС [2] снимает запрещающий ЭСИР вывод [34]. Такой подход сохранен и для расширенной ЭСИР для 24  $MF_m$ .

С высокой относительной точностью рассчитаны полностью ЭСИР для  $R^{3+}$  [2] и расширенная ЭСИР (эта работа).

Для современного фторидного материаловедения ограничение 24  $MF_m$  нельзя рассматривать как негативное. Оно коррелирует с потребностями этого раздела материаловедения как в выборе тугоплавких фторидов  $MF_m$ , так и в расширенной ЭСИР на основе ЭСИР для  $R^{3+}$  [2] — части фотоники.

Радиусы 7 катионов, не принадлежащих РЗЭ, достаточно хорошо совпадают в нашей СИР и УСИР [10] (рис. 3а). Мы полагаем, что такое совпадение — результат общего химического свойства 24  $MF_m$ , включая 17  $RF_3$ . Им является принадлежность к солям фтористоводородной кислоты (химическое родство) и высокая ионность химической связи.

На рис. 4 показана разница  $\Delta r$  ионных радиусов в расширенной ЭСИР ( $r_M$ ) и УСИР [10] ( $r_{Sh-76}$ ) для катионов. В  $\Delta r_F$  собраны поправки для каждого  $MF_m$ , вносимые УСИР. Эта разница  $\Delta r$  отчетливо делится по группам I–III периодической таблицы.

В интервал точности УСИР [10], выделенный на рис. 4 двумя пунктирными горизонталями, попадают 6  $M^{m+}$ . Большинство из них принадлежат главной ( $Ca, Sr, Ba$ ) и побочной ( $Cd$ ) подгруппам группы II. К ним близки ионы  $Li^+$  из группы I и  $Sc^{3+}$  из группы III с наименьшими размерами.

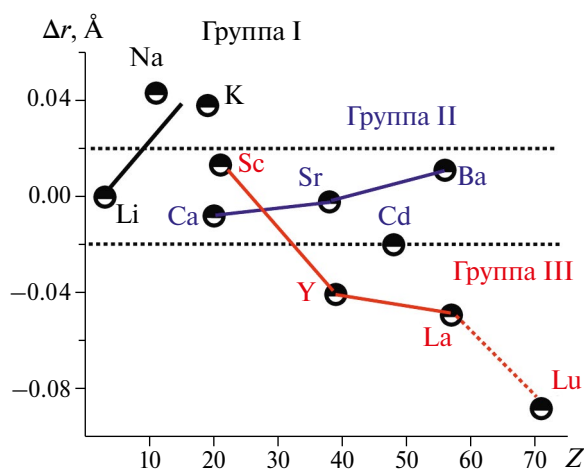


Рис. 4. Разница  $\Delta r = r_M - r_{Sh-76}$  между  $r_M$  (настоящая работа) и  $r_{Sh-76}$ .

Максимальными превышениями радиусов  $r_M$  над  $r_{Sh-76}$  характеризуются крупные катионы из группы I:  $Na^+$  и  $K^+$ . Наибольшие отклонения в сторону понижения имеют  $r_M$  почти всей группы III:  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и 14  $Ln^{3+}$  (кроме  $Sc^{3+}$ ).

Наблюдаемая на рис. 4 близость  $r_M$  УСИР и расширенной ЭСИР может быть связана с высокой степенью ионности химической связи в  $MF_m$ .

Расширенная специализированная ЭСИР — первая СИР для неорганических фторидов 24 элементов групп I–III периодической таблицы, включая 17 РЗЭ. Она охватывает фториды элементов, составляющие основу массива наиболее востребованных материалов фторидного материаловедения.

**Применение расширенной ЭСИР для 24  $MF_m$ .** Создание расширенной ЭСИР, специализированной для 24  $MF_m$  преследует цель обеспечить эмпирическими радиусами  $r_M$  и  $r_F$  высокой точности  $\pm(0.001–0.002)$  Å достаточно широкий круг неорганических фторидов 24  $MF_m$  (включая 17  $RF_3$ ) и образуемых ими двухкомпонентных кристаллов в 325 системах  $MF_m–RF_n$ .

Насколько представителен этот круг объектов, чтобы претендовать на собственный “мир” размеров составляющих его ионов? В совокупности 24  $MF_m$  составляют основу многокомпонентных кристаллических материалов во фторидном разделе материаловедения.

Расширенная ЭСИР впервые позволит проводить сравнительный анализ структуры и свойств фторидных многокомпонентных кристаллических материалов, не прибегая к системе много-

численных и часто неопределенных поправок в УСИР [10] или других аналогичных СИР.

Представление о широте охвата областей современного применения фторидных материалов дает краткий перечень в [2, 26] свойств полученных нами и изученных до 2012 г. фторидных кристаллов. В последние годы этот перечень имеет отчетливую тенденцию к быстрому увеличению.

Ниже приведены современные направления фторидного материаловедения.

1. Оптические (пассивные) кристаллические конструкционные материалы. Они обладают высокой прозрачностью в широком диапазоне спектра, низкими (или высокими) показателями преломления, их низкой дисперсией. Особенно важно повышение в несколько раз твердости и снятие совершенной спайности кристаллов  $MF_m$  для защитных (пленочных) покрытий и оптики для фото- и кинотехники.

2. Низкопороговые лазеры: локация и передача информации, оптические усилители для 1.28–1.32 мкм для волоконно-оптической связи.

3. Фтор-ионная проводимость (коммерческий комплекс из химического сенсора на  $F_2$  и  $HF$  в газах и ион  $F^-$  в растворах с твердотельным электрохимическим генератором фтора для калибровки), твердые электролиты для фтор-ионных источников тока следующего поколения.

4. Новое поколение сцинтилляторов (высоко поглощающих, радиационно-стойких, с высоким временным разрешением) для физики высоких энергий (Большой адронный коллайдер и аналогичные установки).

5. Сцинтилляторы для ядерной физики и ядерной медицины (позитронная эмиссионная томография).

6. Селективные фильтры в разных диапазонах (ряд применений).

7. УФ-, фото-, рентген- и гамма-люминесценция, ап-конверсия (преобразование ИК- в видимое излучение).

8. Оптические среды с бистабильными примесными центрами с гигантским фоторефрактивным эффектом (динамическая 3D-голография для коррекции изображений, динамические зеркала).

9. Подложки с регулируемыми в диапазоне 5.39–6.20 Å параметрами элементарной ячейки (повышение качества полупроводниковых пленок).

10. Акустооптические материалы с управляемой скоростью потока.

11. Материалы с магнетокалорическим эффектом — рабочие тела магнитных холодильников криогенного диапазона <20 К. Эксплуатационные параметры фторидов РЗЭ сравнимы с редкоземельными оксидными гранатами, но фториды технологичнее в производстве.

12. Новый класс фторидных материалов с регулируемыми параметрами отрицательного теплового расширения, связанного с полиморфным превращением (тип II).

В последнее десятилетие диморфное соединение  $\text{NaYF}_4$  и твердые растворы на его основе привлекают особое внимание. Обе модификации  $\text{NaYF}_4$  (высокотемпературная  $\alpha\text{-NaYF}_4$  типа флюорита и низкотемпературная  $\beta\text{-NaYF}_4$  типа гагаринита (идеализированный состав  $\text{NaCaYF}_6$ ) [54]) оказались одними из лучших кристаллических матриц для антистоксовой люминесценции (ап-конверсии), совместимых с биологическими тканями. Эффективная визуализация теплового излучения дала им высокий потенциал применения во многих направлениях биомедицины [55–60].

Значительно меньше работ по материалам для биомедицины, образующимся в системах  $\text{RF}_3\text{—R}'\text{F}_3$  [61–64] и др. Изовалентные твердые растворы  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$  относительно редко используются во фторидном материаловедении. Это не оправдано, так как они обладают теми же эффектами генерации лазерного излучения, ап-конверсии, в том числе и для материалов биомедицинского использования [39, 65–68].

Самостоятельная область использования расширенной специализированной ЭСИР — анализ дефектного строения сильно нестехиометрических кристаллов с флюоритовой структурой. Эти фазы доминируют по численности (~50%) среди нестехиометрических фаз, установленных в системах  $\text{MF}_m\text{—RF}_n$  ( $m < n \leq 4$ ). Их монокристаллы являются одними из наиболее используемых в разных областях применения фторидных РЗЭ-содержащих материалов. На сильно нестехиометрических флюоритах разрабатываются структурные модели наноструктурированных кристаллов с когерентными подрешетками базовой и наноразмерной составляющих и представления о блочном изоморфизме.

Для всех названных и родственных областей фторидного материаловедения детальный анализ экспериментальных данных, прогноз свойств и структуры неизученных нестехиометрических кристаллов требует расширенной ЭСИР.

В настоящей работе не рассматриваются гомологические ряды стехиометрических соединений  $\text{MRF}_4$  ( $\text{M}^+ = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ),  $\text{MR}_2\text{F}_7$  ( $\text{M}^{2+} = \text{K, Rb, Cs}$ ),  $\text{MR}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{M}^+ = \text{K, Rb, Cs}$ ), образующихся в системах  $\text{MF}_m\text{—RF}_n$ . Отдельные соединения получены в системах  $\text{MF}_m\text{—RF}_2$ ,  $\text{MF}_2\text{—RF}_2$ ,  $\text{RF}_2\text{—MF}_3$ ,  $\text{RF}_2\text{—MF}_4$ ,  $\text{RF}_3\text{—MF}_4$  и  $\text{MF—RF}_4$ . Обзоры рентгенографических характеристик этих соединений содержатся в [69, 70]. Они не нашли, за редким исключением, практического применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена первая полная (для катионов и аниона) расширенная специализированная ЭСИР. Она включает 24 тугоплавких фторида ( $\text{M, R}$ )  $\text{F}_{(m,n)}$  с катионами элементов главной и побочной подгрупп I–III групп Периодической таблицы ( $\text{M}^+ = \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba, Cd}$ ;  $\text{R}^{3+} = \text{Sc, Y, La}$ ) и 6-го периода ( $\text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ), а также базовым анионом  $\text{F}^-$  с эмпирическим  $r_{\text{F}}$ , согласованным с радиусами катионов РЗЭ. Точность определения радиусов  $r_+ = [(\text{M, R})^{(m,n)+}]_{\min} - \frac{1}{2}(\text{F—F})_{\min}$  составляет  $\pm 0.0017 \text{ \AA}$ , что на порядок лучше точностей в УСИР.

Предлагаемая расширенная специализированная ЭСИР является первой (пока единственной) СИР для тугоплавких неорганических фторидов, включая 17  $\text{RF}_3$ . Она не может рассматриваться как “фторидное” дополнение к УСИР [10], так как имеет другой базовый  $r_{\text{F}}$ .

Радиусы  $r_{\text{F}}$  и  $r_{\text{M}}$  расширенной ЭСИР аддитивны, не зависят от типа структуры, не требуют поправок на КЧ, ковалентность химической связи. Расширенная ЭСИР применима к 6 типам (по сочетанию валентностей) 325 систем — основе фторидного материаловедения.

Ядром расширенной ЭСИР является полученная ранее [4] ЭСИР, специализированная для 16  $\text{RF}_3$  (без  $\text{ScF}_3$ ). На ее примере показана применимость для самого маленького по размеру аниона  $\text{F}^-$  подхода “сфер влияния” А. Ланде для крупных анионов к кратчайшим расстояниям  $(\text{F—F})_{\min}$  и  $(\text{R}^{3+}\text{—F})_{\min}$ . Из 18 изученных  $\text{RF}_3$  в  $\text{HoF}_3\text{—LuF}_3$  определен базовый  $r_{\text{F}} = 1.2539(16) \text{ \AA}$ , одинаковый для обеих СИР.

Список катионов  $\text{M}^{m+}$  и  $\text{R}^{3+}$  расширенной ЭСИР коррелирует с областями практического использования фторидных материалов.



Создание расширенной ЭСИР говорит о достаточной степени ионности химической связи в выбранных 24  $\text{MF}_m$  для использования эмпирических межатомных расстояний для вычисления ионных радиусов.

Поправки к радиусам, вводимые в УСИР [10], в расширенной ЭСИР отражают два простейших эмпирических параметра:  $(\text{M}-\text{F})_{\min}$  в 24  $\text{MF}_m$  и  $(\text{F}-\text{F})_{\min}$  во всех  $\text{MF}_m$ .

Рост областей практического применения расширяет число  $(\text{M}, \text{R})\text{F}_{(m,n)}$ . Используя изложенный здесь прием получения расширенной ЭСИР, к ней можно добавить отсутствующие в нашем списке  $\text{MF}_m$ , если изучена их структура и достаточно высока степень ионности химической связи.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P., Sulyanova E.A. Lanthanide contraction in  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$ ) and its chemical and structural consequences: part 1: location of  $\text{YF}_3$  in the  $\text{LnF}_3$  series according to its chemical and structural characteristics // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 17013. <https://doi.org/10.3390/ijms242317013>
2. Sobolev B.P., Sulyanova E.A. Lanthanide contraction in  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$ ) and its chemical and structural consequences: part 2: specialized empirical system of  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Y, La, and 14 Ln}$ ) and  $\text{F}^{1-}$  ionic radii for  $\text{RF}_3$  series // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 17080. <https://doi.org/10.3390/ijms242317080>
3. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005. The Royal Society of Chemistry: UK. 2005. 366 p. <https://old.iupac.org/publications/books/author/connelly.html>
4. Lande A. Über die Größe der Atome // *Z. Phys.* 1920. V. 1. № 3. P. 191–197.
5. Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Part VII. Die Gesetze der Chrysollochemie; Jacob Dybwad: Oslo. 1926. V. 7. P. 1–117.
6. Pauling L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 1927. V. 49. № 3. P. 765–790. <https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
7. Zachariasen W.H. A set of empirical crystal radii for ions with inert gas configuration // *Z. Kristallogr.* 1931. V. 80. № 10. P. 137–153. <https://doi.org/10.1524/zkri.1931.80.1.137>
8. Kordes E. Ionenradien und Periodisches System. II. Mitteilung. Berechnung der Ionenradien mit Hilfe Atomphysikalischer Größen // *Z. Phys. Chem. B.* 1941. V. 48. № 1. P. 91–107. <https://doi.org/10.1515/zpch-1941-4811>
9. Arhens L.H. The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements // *Geochem. Cosmochem. Acta.* 1952. V. 2. № 3. P. 155–169. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(52\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(52)90004-5)
10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. № 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. № 5. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
12. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to structural chemistry. N.Y.: Springer, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4771-5>
13. Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 230 с.
14. Sobolev B.P. High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in  $\text{RF}_3-\text{R}'\text{F}_3$  systems. Part 2. Phase diagrams of the studied systems // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 298. P. 122078. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122078>
15. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Part 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. Barcelona: Inst. d'Estudis Catalans, 2000.
16. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Part 2. Introduction to material science of multicomponent fluoride crystals. Barcelona: Inst. d'Estudis Catalans, 2001.
17. Kaminskii A.A. Laser crystals, their physics and properties. 2nd ed. Berlin: Springer, 1991. 457 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3>
18. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 270 с.
19. Barton C.J., Redman J.D., Strehlow R.A. Phase equilibria in the systems  $\text{NaF}-\text{PuF}_3$  and  $\text{NaF}-\text{CeF}_3$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 20. № 1. P. 45–52. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80456-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80456-9)
20. Thoma R.E., Herbert G.M., Insley H. et al. Phase equilibria in the system sodium fluoride — yttrium fluoride // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 5. P. 1005–1012. <https://doi.org/10.1021/ic50009a030>



21. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Brunton G.D. et al.* Phase relations in the system  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33. № 2. P. 53–58.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80372-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80372-X)
22. *Thoma R.E.* Binary systems of the lanthanide trifluorides with the alkali fluorides // *Rev. Chim. Miner.* 1973. V. 10. № 1–2. P. 363–382.
23. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Insley H.* Phase equilibria in the systems  $\text{BeF}_2 - \text{CeF}_3$ ,  $\text{LiF} - \text{CeF}_3$  and  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{CeF}_3$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. № 6. P. 1271–1275.  
[https://doi.org/10.1016/00221902\(74\)80063-1](https://doi.org/10.1016/00221902(74)80063-1)
24. *Barton C.J., Friedman H.A., Grimes W.R. et al.* Phase equilibria in the alkali fluoride — uranium tetrafluoride fused salt systems: 1. The systems  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  and  $\text{NaF} - \text{UF}_4$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1958. V. 41. № 2. P. 63–69.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13520.x>
25. *Thoma R.E., Insley H., Brunton G.D.* Condensed equilibria in the uranium (III) — uranium (IV) fluoride system // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. № 5. P. 1095–1098.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80219-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80219-8)
26. *Соболев Б.П.* Нестехиометрия в неорганических фторидах: I. Нестехиометрия в системах  $\text{MF}_m - \text{RF}_n$  ( $m < n \leq 4$ ) // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 3. С. 490–511.
27. *Tantardini C., Oganov A.R.* Thermochemical electronegativities of the elements // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2087.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>
28. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 250 с.
29. *Соболев Б.П.* Нестехиометрия в неорганических фторидах: IV. Начальная стадия анионной нестехиометрии в  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Y, La, Ln}$ ) // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 3. С. 369–380.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476121030243>
30. *Sobolev B.P.* High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in  $\text{RF}_3 - \text{R}'\text{F}_3$  systems. Part 1. Chemical classification of systems // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 298. P. 122079.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122079>
31. *Sobolev B.P.* High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in  $\text{RF}_3 - \text{R}'\text{F}_3$  systems. Part 3. Phase composition of studied systems // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 298. P. 122080.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122080>
32. *Соболев Б.П., Сидоров В.С., Федоров П.П. и др.* Стабилизация структуры типа ромбического  $\text{b-YF}_3$  в системах  $\text{GdF}_3 - \text{LnF}_3$  // *Кристаллография.* 1977. Т. 22. № 5. С. 1009–1014.
33. *Templeton D.H., Dauben C.H.* Lattice parameters of some rare earth compounds and a set of crystal radii // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 20. P. 5237–5239.  
<https://doi.org/10.1021/ja01649a087>
34. *Greis O., Petzel T.* Ein Beitrag zur Strukturchemie der Seltenerd-Trifluoride // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. V. 403. № 1. P. 1–22.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19744030102>
35. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 250 с.
36. *Каминский А.А., Осико В.В.* Неорганические лазерные материалы с ионной структурой // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1967. Т. 3. № 3. С. 441–443.
37. *Воронько Ю.К., Осико В.В., Щербаков И.А.* Исследование взаимодействия ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  (тип I) // *ЖЭТФ.* 1969. Т. 55. № 5. С. 1598–1604.
38. *Kaminskii A.A., Li L.* Spectroscopic investigations of stimulated emission from a laser based on  $\text{SrF}_2 - \text{Nd}^{3+}$  crystals (type I) // *J. Appl. Spectrosc.* 1970. V. 12. P. 29–34.  
<https://doi.org/10.1007/BF00605752>
39. *Kaminskii A.A.* Achievements in the field of physics and spectroscopy of activated laser crystals // *Phys. Status Solidi A.* 1985. V. 87. № 1. P. 11–57.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210870102>
40. *Kaminskii A.A., Agamaljan N.R., Denisenko G.A. et al.* Spectroscopy and laser emission of disordered  $\text{GdF}_3 - \text{CaF}_2 : \text{Nd}^{3+}$  trigonal crystals // *Phys. Status Solidi A.* 1982. V. 70. № 2. P. 397–406.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210700206>
41. *Kaminskii A.A., Kurbanov K., Sarkisov S.E. et al.* Stimulated emission of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in nonstoichiometric  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$  and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  fluorides with fluorite structure // *Phys. Status Solidi A.* 1985. V. 90. № 1. P. K55–K60.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210900156>
42. *Bagdasarov Kh. S., Voronko Yu.K., Kaminskii A.A. et al.* Modification of the optical properties of  $\text{CaF}_2 - \text{TR}^{3+}$  crystals by yttrium impurities // *Phys. Status Solidi.* 1965. V. 12. № 2. P. 905–912.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.19650120233>
43. *Zachariasen W.H.* Crystal chemical studies of the *5f*-series of elements. XII. New compounds representing known structure types // *Acta Crystallogr.* 1949. V. 2. № 6. P. 388–390.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X49001016>
44. *Соболев Б.П.* Трифториды иттрия, лантана и лантаноидов: внутренняя периодичность фазовых переходов // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 5. С. 701–711.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050199>
45. *Соболев Б.П.* Трифториды иттрия, лантана и лантаноидов: Лантаноидное сжатие и объем аниона фтора // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 2. С. 173–179.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020228>
46. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б. и др.* О кристаллохимии фторидов редкоземельных элементов // *Кристаллография.* 1980. Т. 25. № 2. С. 294–300.

47. *Recker K., Wallrafen F., Dupre K.* Directional solidification of the LiF–LiBaF<sub>3</sub> eutectic // *Naturwissenschaften*. 1988. V. 75. P. 156–157.  
<https://doi.org/10.1007/BF00405314>
48. *Deshpande V.P.* Thermal expansion of sodium fluoride and sodium bromide // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 794.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X61002357>
49. *Broch E., Oftedal I., Pabst A.* Neubestimmung der Gitterkonstanten von KF, CsCl und BaF<sub>2</sub> // *Z. Phys. Chem., Abt. B*. 1929. V. 3. P. 209–214.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1929-0314>
50. *Allen R.D.* Variations in chemical and physical properties of fluorite // *Am. Mineral.* 1952. V. 37. P. 910–930.  
[http://www.minsocam.org/ammin/AM37/AM37\\_910.pdf](http://www.minsocam.org/ammin/AM37/AM37_910.pdf)
51. *Loesch R., Hebecker C., Ranft Z.* Roentgenographische Untersuchungen an neuen ternären Fluoriden vom Typ Tl(III) MF<sub>6</sub> (M = Ga In Sc) sowie an Einkristallen von ScF<sub>3</sub> // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 491. P. 199–202.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19824910125>
52. *Forsyth J.B., Wilson C.C., Sabine T.M.* A Time-of-flight neutron diffraction study of anharmonic thermal vibrations in SrF<sub>2</sub>, at the spallation neutron source ISIS // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1989. V. 45. P. 244–247.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767388011353>
53. *Hund F., Lieck K.* Das Quinaere Fluorid NaCaCdYF<sub>8</sub> // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1952. V. 271. P. 17–28.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19522710105>
54. *Swanson A.H., Tatge E.* Standard X-ray diffraction powder patterns. National bureau of standards, 1953. Circular 539. P. 1–95.  
<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/circular/circular539v1.pdf>
55. *Степанов А.В., Северов Е.А.* Гагаринит — новый редкоземельный минерал // *Докл. АН СССР*. 1961. Т. 141. № 4. С. 954–957.
56. *Martin N., Boutinaud P., Mahiou R. et al.* Preparation of fluorides at 80°C in the NaF–(Y, Yb, Pr)F<sub>3</sub> system // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 125–128.  
<https://doi.org/10.1039/A804472D>
57. *Heer S., Kompe K., Gudel H.U. et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 2102–2105.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200400772>
58. *Zeng J. H., Su J., Li Z.H. et al.* Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er<sup>3+</sup> phosphors of controlled size and morphology // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 2119–2123.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200402046>
59. *Oleksa V., Macková H., Engstová H. et al.* Poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-coated upconverting NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er and NaYF<sub>4</sub>:Nd core–shell nanoparticles for fluorescent labeling of carcinoma cells // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 21373.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-00845-y>
60. *Zhu X., Zhang J., Liu J. et al.* Recent progress of rare-earth doped upconversion nanoparticles: synthesis, optimization, and applications // *Adv. Sci.* 2019. V. 6. P. 1901358.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201901358>
61. *Li H., Bai G., Lian Y. et al.* Advances in near-infrared-activated lanthanide-doped optical nanomaterials: imaging, sensing, and therapy // *Mater. Des.* 2023. V. 231. P. 112036.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112036>
62. *Chen F., Wang Z.-Y., Zhang Y.-Y. et al.* Synthesis of poly(acrylic acid)-functionalized La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>F<sub>3</sub> nanocrystals with high photoluminescence for cellular imaging // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2017. V. 33. P. 1446–1452.  
<http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201704102>
63. *Shen J., Sun L.-D., Yan C.-H.* Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications // *Dalton Trans.* 2008. V. 42. P. 5687–5697.  
<https://doi.org/10.1039/B805306E>
64. *Li F., Li C., Liu X. et al.* Microwave-assisted synthesis and up-down conversion luminescent properties of multicolor hydrophilic LaF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanocrystals // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 2015–2022.  
<https://doi.org/10.1039/C2DT32295A>
65. *Wang F., Zhang Y., Fan X. et al.* One-pot synthesis of chitosan/LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals for bio-applications // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. № 6. P. 1527–1532.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/060>
66. *Dmitruk M.V., Kaminskii A.A., Osiko V.V. et al.* Stimulated emission of hexagonal LaF<sub>3</sub>–SrF<sub>2</sub>–Nd<sup>3+</sup> crystals at room temperature // *Phys. Status Solidi B*. 1968. V. 25. № 2. P. K75–K78.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.19680250236>
67. *Glynn T.J., Laulicht I., Lou L. et al.* Trapping of optical excitation by two types of acceptors in La<sub>0.72</sub>Pr<sub>0.25</sub>Nd<sub>0.03</sub>F<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 29. P. 4852–4858.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.4852>
68. *Collings B.C., Silversmith A.J.* Avalanche up-conversion in LaF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> // *J. Lumin.* 1994. V. 62. P. 271–279.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90047-7)
69. *Pokhrel M., Gupta S.K., Perez A. et al.* Up- and down-convertible LaF<sub>3</sub>:Yb,Er nanocrystals with a broad emission window from 350 nm to 2.8 μm: implications for lighting applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. № 12. P. 13562–13572.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03023>
70. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. System Nummer 39: Seltenerdelemente. Teil C 3: Sc, Y, La und Lanthanide. Fluoride, Oxidfluoride und zugehörige Alkalidoppolverbindungen. N.-Y.: Springer, 1976.*
71. *Greis O., Haschke J.M.* Chapter 45 Rare earth fluorides // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / Eds. Gscheidner K.A., Eyring L.R. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 5. P. 387–460.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9)