

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

---

На правах рукописи

ИРИСОВА Ирина Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ  
ПОРОШКОВ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:  
д.ф.-м.н., профессор  
Таюрский Д. А.,  
к.ф.-м.н., доцент  
Юсупов Р. В.

Казань – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. МЕХАНОАКТИВАЦИЯ. ФЛЮОРИТЫ И ПРИМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В НИХ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	13
1.1. Механическая активация твердых тел .....	13
1.2. Свойства флюоритов и дефекты в них.....	17
1.3. Примесные центры ионов $\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}$ в кристаллах со структурой флюорита по данным электронного парамагнитного резонанса.....	27
ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА....	32
2.1. Приготовление и паспортизация образцов.....	32
2.2. Техника эксперимента и методика измерений.....	38
2.3. Применение рентгеноструктурного анализа для исследования образования дефектов и процессов замещения в кристаллических порошках .....	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА ИОНАМИ $\text{Er}^{3+}$ ПО СПЕКТРАМ ЭПР .....	48
3.1. Спектроскопия ЭПР механолегированных ионами $\text{Er}^{3+}$ порошков $\text{MF}_2$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) .....	48
3.2. Механизмы механолегирования частиц $\text{MF}_2$ ионами $\text{Er}^{3+}$ .....	55
3.3. Исследование концентрационной зависимости механолегированных ионами $\text{Er}^{3+}$ порошков $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$ .....	59
3.4. Заключение по главе .....	63
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ ИОНОВ $\text{Er}^{3+}$ В НАНОПОРОШКАХ $\text{CaF}_2$ И $\text{SrF}_2$ .....	65

4.1. Исследование механоактивированной диффузии ионов $\text{Er}^{3+}$ в нанопорошках $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$ методом рентгеноструктурного анализа .....	65
4.2. Метастабильность и структурная перестройка примесных центров $\text{Er}^{3+}$ в порошках $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$ .....	72
4.3. Заключение по главе .....	75
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ $\text{PbF}_2$ И ДРУГИХ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ.....	77
5.1. Исследование механосинтеза порошков $\text{PbF}_2$ , легированных ионами $\text{Er}^{3+}$ .	77
5.2. Исследование механолегирования редкоземельными ионами фторидов со структурой флюорита .....	85
5.3. Заключение по главе .....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	91
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последнее время исследования механоактивированных процессов в твердых телах стремительно развиваются. Термин “механическая активация” или, кратко, “механоактивация” используется для обозначения сложного многоступенчатого процесса изменения состояния твердого тела в условиях подвода механической энергии. Интерес к данной области вызван тем, что с задействованием механической активации могут быть решены самые разнообразные задачи, такие как разложение и синтез веществ, повышение реакционной способности твердых тел, ускорение твердофазных реакций, изменение структуры и физико-химических свойств веществ, диффузия одного вещества в другое, получение продукта в метастабильном состоянии, которое сложно (или даже невозможно) получить с использованием традиционных способов синтеза. Более того, механическая активация твердых тел является удобным в технологическом отношении подходом, позволяющим осуществлять импульсный подвод механической энергии к обрабатываемым веществам. Такой подвод энергии позволяет реализовать условия, которые положительно отличают этот метод от воздействия на твердые тела высоких статических давлений или температур [1]. Низкие температуры, присущие механосинтезу, снимают многие ограничения связанные, например, с различными точками плавления компонентов, давлением паров, термическим разложением и другими факторами.

В последние годы нанопорошки фторидов со структурой флюорита привлекают к себе внимание ученых из-за специфических свойств наноразмерных материалов, с одной стороны, и уникального набора физических и химических свойств фторидов, с другой [2, 3]. Значительный интерес связан с большой величиной анионной проводимости фторидов при высоких температурах [4]. Так, в работах [4-6] показано, что ионная проводимость нанокристаллических порошков  $\text{CaF}_2$  на несколько порядков выше, чем микрокристаллических. Более того, наноструктурные фториды металлов  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и  $\text{Pb}$ ) с сильно

развитой поверхностью важны в таких областях, как гетерогенный катализ [7, 8], тонкие пленки [9-11], нанокерамика [12], биокерамика [13] и стеклокерамика [3]. Однако, существует не так много работ по механической активации и механохимическим реакциям твердых фторидов. Это обусловлено такими свойствами фторидов, как высокоионный характер связей, сравнительно низкая твердость, сопровождаемая некоторой эластичностью, и высокая чувствительность к влаге некоторых из них.

Первые публикации затрагивают механосинтез соединений  $AZnF_3$  ( $A=K, Na, NH_4$ ) со структурой перовскита [14], синтез тетрафторидов  $ARF_4$  ( $A=Li, Na, K; R =$  редкоземельные элементы) [15], а также механосинтез оксифторида  $LaOF$  с использованием  $LaF_3$  и  $La_2O_3$  [16]. Были опубликованы работы по ионной проводимости в ионных проводниках  $SnF_2-PbF_2$  и  $2SnF_2-NH_4F$ , приготовленных путем механического перемалывания [17-19]. Работа [20] посвящена возможному использованию электрохимической активности  $BiF_3$  в нанокompозитах  $BiF_3/C$ . Актуальными являются исследования композитов  $NaMF_3$  ( $M = Fe, Mn, Ni$ ) и их электрохимических свойств для применения в качестве материалов электродов в натриевых батареях [21]. В недавних работах [22, 23] показано, что метод механосинтеза является весьма эффективным для получения нестехиометрических нанокристаллических флюоритовых фаз  $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$  и  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  с электрофизическими характеристиками не хуже тех, что известны для монокристаллических образцов.

На сегодняшний день, флуоресцентное маркирование становится важным методом, как для лабораторных исследований, так и для клинических испытаний в различных областях биологии, фармацевтики и медицины [24-26]. Исследователей интересует разработка неорганических люминесцентных наночастиц фторидов на основе редкоземельных (РЗ) ионов [27, 28]. В частности, наночастицы гидроксиапатита, легированные РЗ ионами, изучаются как перспективный материал для биологических флуоресцентных меток [29, 30]. Это может быть реализовано благодаря замещению в гидроксиапатите  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  ионов  $Ca^{2+}$  РЗ ионами, обладающими интенсивной

люминесценцией в видимой области спектра [31]. Например, в работах [29, 32] показано, что гидроксипатит, легированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , в потенциале может быть использован как биологическая метка.

Другим перспективным направлением является приготовление оптически прозрачной стеклокерамики с использованием фторидов  $\text{MF}_2$ , в том числе на основе  $\beta\text{-PbF}_2$ , легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  [33-35]. Наночастицы  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  изучаются как перспективный материал, проявляющий апконверсионные свойства [36, 37]. Таким образом, актуальность применения порошков фторидов  $\text{MF}_2$ , легированных РЗ ионами, не вызывает сомнений. Однако, во всех работах по механосинтезу, приведенных выше, в качестве методов исследования использовались, в основном, методы рентгеноструктурного анализа (РСА), дифференциальный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, трансмиссионная или сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

На сегодняшний день существует лишь несколько работ по применению магнитно-резонансных методов изучения механически активированных процессов в твердых телах и, в частности, в активированных твердых фторидах [2, 18, 22, 38-45]. Исследованиям механоактивации фторидов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) посвящены единичные работы [40, 41]. В тоже время, метод ЭПР является информативным для исследования механосинтезированных порошков фторидов, легированных РЗ ионами. Отличительной чертой спектроскопии ЭПР является избирательность, заключающаяся в том, что в спектрах ЭПР проявляются по сути только одиночные парамагнитные ионы, диффундировавшие в частицы  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и  $\text{Pb}$ ). В то же время ионы, находящиеся в частицах магнитоцентрированного  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ), неизбежно присутствующих в порошках, вследствие диполь-дипольного и обменного взаимодействий сильно уширены и в спектрах ЭПР практически не проявляются. Методы оптической спектроскопии оказываются неприменимы для исследований механосинтезированных порошков  $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$ , поскольку спектры одиночных РЗ ионов и ионов в составе концентрированных частиц перекрываются и

практически неотделимы друг от друга. Большинство исследований было проведено с использованием ионов  $\text{Er}^{3+}$  благодаря простому и характерному спектру ЭПР, не позволяющему спутать их в спектрах ЭПР с другими парамагнитными примесями. Высокая эффективность механоактивированного легирования была верифицирована на ионах  $\text{Yb}^{3+}$ . Хорошо известно, что кристаллохимические свойства ионов редкоземельных металлов подобны друг другу, поскольку основные отличия между ними заключаются в структуре внутренних электронных оболочек.

Другим информативным, комплементарным ЭПР методом для исследования процессов замещения одних ионов другими в кристаллических порошках оказался метод РСА. Чувствительность метода обусловлена тем, что ионы соединения-основы и примеси имеют различные атомные факторы рассеяния. Это приводит к предсказуемой зависимости интенсивности дифракционных пиков от замещаемой примесью ионом кристаллографической позиции и от концентрации примеси. Также, интенсивности дифракционных максимумов зависят от числа вакансий и несут информацию о том, вакансии в каких позициях доминируют в исследуемых образцах.

В большинстве упомянутых выше работ по механоактивации фторидов исследователи ограничиваются получением материала с желаемыми химическими и физическими свойствами. Однако механизмы и модели процессов, которые происходят при механической активации вообще, и смесей фторидов, в частности, пока до конца не установлены. Особенностью твердофазного синтеза являются очень высокие скорости диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой фазе. В отличие от обычной диффузии, определяемой градиентами концентраций компонентов, этот вид диффузии получил специальное название “деформационного атомного перемешивания” или “баллистической диффузии”. Относительно механизма этого процесса были высказаны различные предположения [46, 47]. Так, одни авторы считают [46], что диффузия осуществляется через междоузельные позиции в решетке, другие полагают [47], что каналами диффузии служат дислокации. Однако единого мнения о механизме

деформационного атомного перемешивания пока не существует и ответ на этот вопрос остается на сегодняшний день открытым. Частично это обусловлено сложностью изучаемых процессов, но главная причина заключается в том, что изучение этих механизмов часто и не ставится как цель. Однако чтобы управлять процессами, следует знать их механизмы. Поэтому настоящая работа направлена на то, чтобы дать ответ на один из ключевых открытых вопросов в области механоактивации твердых веществ – механизма механоактивированной диффузии, пусть и на ограниченном ряде объектов.

**Целью диссертационной работы** являлось экспериментальное исследование механоактивированного легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$  и  $Pb$ ) редкоземельными ионами методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа, а также установление механизма механоактивированной диффузии редкоземельных ионов во флюоритах.

**Задачами диссертационной работы были:**

1. Отработка методики приготовления мелкодисперсных порошков фторидов со структурой флюорита, механохимически легированных РЗ ионами.
2. Исследование синтезированных образцов методами ЭПР и РСА, интерпретация полученных данных.
3. Поиск модели, объясняющей различие в результатах механоактивированного легирования порошков  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$ .
4. Исследование результатов термической обработки (отжига) полученных образцов методами ЭПР и РСА.
5. Исследование особенностей механоактивированного легирования РЗ ионами порошков  $PbF_2$  с учетом возможности фазового перехода между кубической  $\beta$ - $PbF_2$  фазой и орторомбической  $\alpha$ - $PbF_2$ .

**Научная новизна**

1. Установлено, что в мелкодисперсных порошках фторидов со структурой флюорита  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), механохимически легированных



ионами эрбия, вплоть до концентрации 10 вес. %  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси доминируют центры ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии.

2. Определен механизм механоактивированной диффузии РЗ ионов в частицы флюорита. Предложена модель, объясняющая различие в результатах механосинтеза частиц фторидов со структурой флюорита, легированных РЗ ионами.

3. Установлен механизм нелокальной зарядовой компенсации избыточного положительного заряда примесных РЗ ионов в порошках  $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$ , полученных методом механосинтеза, связанный с высокой концентрацией неравновесных дефектов – катионных вакансий.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Показано, что метод механической активации может служить эффективным способом внедрения РЗ ионов внутрь кристаллической структуры. В зависимости от свойств матрицы-основы  $\text{MF}_2$  (постоянной решетки, упругой константы, особенностей структуры) результат механолегирования РЗ ионами может быть различным. Установленные механизмы и модели процессов, происходящих во время механической активации смесей фторидов, открывают новые возможности в приготовлении порошков  $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$  с заранее заданными свойствами для таких областей применения, как нанокерамика, биокерамика, стеклокерамика и флуоресцентное маркирование.

### **Методы исследования**

В данной диссертации основными методами являлись спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурный анализ и электронная сканирующая микроскопия.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Порошки фторидов со структурой флюорита  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) характеризуются высокой эффективностью механоактивированного легирования РЗ ионами.

2. Мелкодисперсные порошки фторидов со структурой флюорита, механолегированные РЗ ионами, находятся в метастабильном, годами живущем

состоянии, отличительными чертами которого являются высокая концентрация катионных вакансий и доминирование примесных центров РЗ ионов кубической симметрии.

3. Процесс механоактивированного легирования РЗ ионами реализуется различным образом для матриц  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . В случае  $\text{CaF}_2$  примесные центры локализуются в очень тонком приповерхностном слое частиц; в  $\text{SrF}_2$  примесь распределяется по объему частиц, а в  $\text{BaF}_2$  существует слой конечной толщины, для которого вероятность легирования в процессе механосинтеза очень мала, и примесь РЗ элемента локализуется в ядре крупных частиц.

4. Предложена модель, объясняющая различие результатов механосинтеза частиц  $\text{MF}_2:\text{Er}^{3+}$ ; в основе модели лежит наличие в последних ядра и двух оболочек, толщины которых определяются глубиной механоактивированной диффузии и толщиной слоя, примесь из которого сегрегируется на поверхность. Величины этих двух параметров значительно различаются для соединений  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

5. При механоактивированном легировании порошка  $\beta\text{-PbF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  дислокации, возникающие при пластической деформации частиц, с одной стороны, служат центрами образования равновесной  $\alpha\text{-PbF}_2$  фазы, с другой – источником вакансий, посредством которых осуществляется механоактивированная диффузия. В результате в частицах  $\text{PbF}_2$  сосуществуют  $\alpha$  и  $\beta$  фазы, причем примесь ионов  $\text{Er}^{3+}$  сконцентрирована преимущественно в  $\alpha$ -фазе.

**Степень достоверности результатов** является высокой, так как определяется их многократным воспроизведением, а также согласованностью результатов двух взаимно дополняющих существенно различающихся методов исследования – спектроскопии ЭПР и рентгеноструктурного анализа.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на следующих конференциях: 7-я, 9-ая, 10-ая Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения” (Санкт – Петербург, Россия, 2010, 2012, 2013), 34<sup>th</sup> Annual discussion meeting “Advanced

magnetic resonance for the study of dynamics in biomolecules and materials” (Halle, Germany, 2012), XV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Kazan, Russia, 2012), The 6<sup>th</sup> EFEP Winter school on Advanced EPR Spectroscopy (Rehovot, Israel, 2013), XV<sup>th</sup> International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Kazan, Russia, 2013), Magnetic resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70) (Kazan, Russia, 2014), European Congress on Magnetic Resonance 2014 (Zurich, Switzerland, 2014), Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2014 (Nara, Japan, 2014).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, из них 4 публикации в реферируемых научных журналах, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1 – A4] и 9 тезисов докладов [A5 - A13].

### **Личный вклад автора**

Диссертант непосредственно участвовал в проведении экспериментов, обсуждении результатов и формулировке выводов. Все использованные в диссертации образцы были приготовлены и охарактеризованы лично автором. Диссертантом выполнена основная часть анализа экспериментальных данных и внесен значительный вклад в написание и оформление статей.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 111 страниц, включая 36 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 139 наименований.

В **первой главе** приведен литературный обзор по механической активации твердых тел, флюоритам и примесям редкоземельных ионов в них. Во **второй главе** описана методика приготовления образцов, использованная техника и условия экспериментов. В **третьей главе** приведены основные результаты по механохимическому легированию фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами  $\text{Er}^{3+}$ , полученные по спектрам ЭПР. Предложена модель,

объясняющая различие результатов механосинтеза частиц  $MF_2:Er^{3+}$ . **Четвертая глава** посвящена исследованию механоактивированной диффузии ионов  $Er^{3+}$  в нанопорошках  $CaF_2$  и  $SrF_2$  методом РСА, а также исследованию влияния термической обработки образцов методами ЭПР и РСА. В **пятой главе** представлены результаты исследования механоактивированного легирования порошков  $PbF_2$  ионами  $Er^{3+}$ , полученные методами ЭПР и РСА.

Диссертационная работа выполнена на кафедрах общей физики и квантовой электроники и радиоспектроскопии, в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С. А. Альтшулера и Центре квантовых технологий Казанского федерального университета. В работе активно использовалось оборудование Федерального центра коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов.

## **ГЛАВА 1. МЕХАНОАКТИВАЦИЯ. ФЛЮОРИТЫ И ПРИМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В НИХ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

### **1.1. Механическая активация твердых тел**

Интенсивные механические воздействия на твердые тела приводят к физическим и химическим изменениям, затрагивающим как приповерхностные, так и глубинные области частиц. Эти механически инициированные изменения составляют класс механохимических эффектов [48]. Исследования физико-химических трансформаций веществ, вызванных подводом механической энергии, проводятся в течение нескольких десятилетий [49]. В последнее время данная область науки стала объектом значительного интереса как в отношении теории, так и практики, что связано, в частности, с возможностью синтеза новых, высокоэффективных и недорогих композитных материалов с новыми свойствами [50]. Очевидно, что исследования механически-индуцированных физико-химических процессов являются междисциплинарными, лежащими на стыке физики и химии твердого тела, материаловедения и нанотехнологий.

Механическая обработка твердых тел с использованием импульсов высокой энергии может вызывать три типа механохимических процессов: механическую активацию, механическое сплавление и перемалывание с протеканием твердотельной реакции. В последних двух типах механохимических процессов могут инициироваться твердофазные реакции, сопровождающиеся образованием одной или более фаз продукта [51]. Общим для этих трех процессов является разрушение множественных частиц, которое приводит к уменьшению их размера и одновременному увеличению удельной поверхности и поверхностной энергии внутри системы. Если при подводе механической энергии происходит хотя бы один из следующих процессов: накопление дефектов, аморфизация, образование метастабильных полиморфных форм, изменения в структуре материала, его составе и реакционной способности, то говорят о механической активации [50,

52]. Таким образом, термин “механическая активация” или, кратко, “механоактивация”, означает весьма сложный, многоступенчатый процесс изменения состояния твердого тела в условиях подвода механической энергии [53]. Механическое сплавление, предложенное Бенджамином в 1970 году [54, 55] является процессом, в котором смеси порошков перемалываются для достижения сплава на атомном уровне. Перемалывание с протеканием реакции относится к процессу, в котором происходят химические реакции [50, 56, 57].

Особый интерес представляет механическая активация твердых тел и реакций с их участием, так как установлено, что часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, реализуется на прирост поверхности, образование линейных и точечных дефектов. Путем механической активации удастся решить множество задач и исследовать ряд физических явлений, происходящих в твердых телах при больших скоростях и величинах деформации. К таким явлениям относятся: изменение структуры твердых тел, ускорение процессов диффузии при пластической деформации, ускорение твердофазных реакций, образование активных центров на свежесформированной поверхности, возникновение импульсов высоких локальных температур и давлений.

Метод механической активации имеет как положительные стороны, так и недостатки. К положительным сторонам относятся:

- сравнительная простота технологии;
- уменьшение числа технологических этапов;
- экологическая безопасность метода вследствие отсутствия действий, которые вовлекают использование растворителей, промежуточного плавления и т.д.;
- возможность получения продукта в метастабильном состоянии, которое сложно (или невозможно) получить с использованием традиционных технологических способов;
- универсальность, возможность получения порошков, сплавов, интерметаллидов, композитов.

Недостатками являются:

- сложность в получении порошков с одинаковым размером частиц заданной формы;
- отсутствие возможности изготавливать особо чистые материалы, так как в процессе дробления возможно загрязнение материала продуктами истирания мелющих тел [58].

Во время обработки механическое воздействие вызывает появление поля деформаций в твердом теле. Поле напряжений может быть вызвано сдвигом атомов из равновесных положений в узлах решетки, изменением углов и длин связей, и, в некоторых случаях, возбуждением электронной подсистемы [59]. Релаксация поля напряжений может происходить через различные каналы и сопровождаться разными процессами, такими как выделение тепла, формирование новой поверхности, пластическая деформация, аморфизация твердого вещества, агрегация, адсорбция и прочее. Так как доля каждого канала зависит от условий механического воздействия (подведенной энергии, скорости воздействия), физических свойств вещества, температуры обработки и т.д., скорость релаксации является довольно изменчивой величиной [52, 60].

В работе [61] изложена схема, в которой обозначены факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные пути его релаксации. По мнению авторов, к факторам относятся: изменение формы частиц, их размеров, наличие дефектов, скорость и сила механического воздействия. Одними из главных путей релаксации, обуславливающих механическую активацию являются аморфизация и пластическая деформация.

Осуществление активационных процессов происходит за счет энергии напряженного состояния измельчаемого материала, энергии упругих и пластических деформаций. При подводе механической энергии происходит фрагментация твердых тел и формирование новых поверхностей. Генерация различных дефектов в материалах может вести к изменению реакционной способности. Кроме того, формирование дефектов – один из путей реализации неравновесного состояния, поэтому твердые тела после механической обработки оказываются метастабильными. Пластическая деформация может

рассматриваться как один из способов релаксации энергии в напряженных твердых телах и, как следствие, служит ещё одним путем создания метастабильных состояний. Отсюда следует, что обработка твердого тела короткими, но мощными механическими импульсами является способом создания “активных” и “метастабильных” состояний твердых тел. Механическая активация отличается от других способов создания метастабильных состояний (таких как замораживание, плавление, химическая реакция и излучение), в которых она может приводить к любым из трех основных типов метастабильности: морфологической, структурной и композиционной [62].

При движении твердых тел, находящихся в контакте друг с другом, большая часть работы, совершаемой против сил трения, освобождается в виде тепла. В локально ограниченных точках поверхности температура может достигать весьма больших значений. В работах Боудена с сотрудниками [63-65] показано, что при трении скольжения температура в местах контактов повышается до точки плавления одного из веществ, но никогда не поднимается выше нее. Для тугоплавких веществ в поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное возрастание температуры до 1300 К. Основная масса вещества в это время остается холодной. Время существования таких температурных всплесков на площади  $10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}^2$  - порядка  $10^{-4} \text{ с}$  [1]. Более того, на контакте трущихся частиц развиваются достаточно высокие давления и происходят сдвиговые деформации. Из работы [66] следует, что давления, развивающиеся на контактирующих участках частиц ( $\text{MnF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  и другие) могут составлять  $(15 - 18) \times 10^8 \text{ Па}$ . На протяжении 20 века происходило интенсивное накопление знаний в области механохимии твердых тел, в том числе изучение влияния высокого давления и деформации сдвига на фазовые переходы в кристаллах и на скорость химических твердофазных реакций. История исследований в этой области детально описана в работах [52, 61, 67, 68].



## 1.2. Свойства флюоритов и дефекты в них

Химической формулой флюорита является  $MF_2$ , где  $M = Ca, Sr, Ba, Cd$  или  $Pb$ . Мы ограничимся рассмотрением наиболее известного представителя флюоритовой структуры, а именно  $CaF_2$ , имея в виду близкое родство свойств других представителей семейства  $MF_2$  к свойствам  $CaF_2$ . Это кристалл кубической сингонии, пространственная группа симметрии  $Fm\bar{3}m$ . На рисунке 1 представлена кристаллическая структура флюорита  $MF_2$ . В ее основе лежит гранецентрированная кубическая решетка из атомов  $Ca$ , располагающихся в позициях  $(0, 0, 0)$ ; атомы  $F$  занимают позиции  $(1/4, 1/4, 1/4)$  и  $(1/4, 3/4, 1/4)$ . На элементарную ячейку этой структуры приходится четыре формульные единицы. Координационное число атомов  $Ca$  равно 8; ближайшие соседи (атомы фтора) располагаются в вершинах куба. Атомы  $F$  лежат в узлах простой кубической решетки (период которой вдвое меньше периода структуры  $CaF_2$ ) и имеют тетраэдрическую координацию (четыре атома  $Ca$  в вершинах правильного тетраэдра) [69].

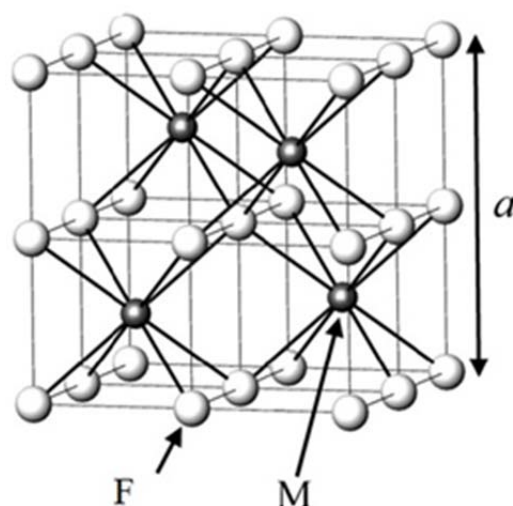


Рисунок 1 - Кристаллическая структура кубического флюорита  $MF_2$ , где  $M$  – атом катиона ( $Ca, Sr, Ba, Cd$  или  $Pb$ ),  $a$  – параметр кубической решетки [70].

В таблице 1 приведены значения постоянной решетки для всех используемых в данной работе кристаллов-матриц со структурой флюорита.

Таблица 1 - Постоянная решетки исследуемых кристаллов со структурой флюорита при  $T = 300 \text{ K}$  [69-71].

Соединение	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	$\beta$ -PbF <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
Постоянная решетки, Å	5.46	5.80	6.20	5.94	5.39	5.41

Сходство химических свойств лантаноидов и катионов во флюоритах позволяет редкоземельным ионам легко замещать ионы  $M^{2+}$ . По этой причине, большое количество работ посвящено исследованиям монокристаллов  $MF_2$  с примесными ионами, в том числе РЗ. Подробнее о примесных центрах РЗ ионов во фторидных кристаллах со структурой флюорита будет говориться в следующем параграфе.

При механической активации твердых тел включаются специфические механизмы. Возникновение локальных разогревов может быть не только результатом трения частиц, но и результатом неоднородной пластической деформации в объеме. При выходе за предел упругости в кристаллических структурах происходит образование различных дефектов. Дефекты могут быть точечными, линейными (одномерными), поверхностными (двумерными) и объемными (трехмерными) [72]. В данном параграфе сконцентрируемся на тех видах дефектов, которые актуальны в настоящей работе.

К точечным дефектам относятся вакансии, междоузельные атомы, центры окраски, примесные атомы (ионы), разорванные связи и их сочетания [72]. Вакансии являются наиболее распространенным типом дефектов. Возникновение вакансий в реальных твердых телах обусловлено тем, что при определенных условиях переход от идеальной к дефектной кристаллической структуре сопровождается уменьшением её свободной энергии. Каждой температуре при

тепловом равновесии соответствует определенное число собственных вакансий. Их равновесное число определяется выражением:

$$n = NF \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (1),$$

где  $N$  – число атомов в  $1 \text{ см}^3$  кристалла;  $E_v$  – энергия образования вакансии;  $F$  – некоторая функция, зависящая от температуры и физических постоянных кристалла. Энергия активации  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  составляет 4.15 эВ [73], энергия активации  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{SrF}_2$  равна 4.3 эВ [74].

Существует два типа равновесных точечных дефектов, связанных с вакансиями: по Френкелю и по Шоттки. Дефект по Френкелю – это пара из вакансии и противоположно заряженного атома в междоузлии. Дефект Шоттки – это пара из катионной и анионной вакансий; в случае кристаллов  $\text{MF}_2$  – это одна катионная вакансия и две анионные вакансии, перешедшие на поверхность [75]. Отметим, что кристаллы  $\text{MF}_2$  имеют плоскости спайности (111) и при механическом воздействии идеально колются по ним между двумя соседствующими плоскостями ионов фтора, приводя к терминируемой фтором поверхности [69, 76-79].

Пластическая деформация кристалла может происходить путем скольжения или путем двойникования [1]. Остановимся на наиболее важном для нас типе – скольжении. Под скольжением в кристаллах понимают сдвиговое перемещение двух частей кристалла в определенной кристаллографической плоскости под действием сильных деформирующих напряжений без изменения объема. Эти плоскости называют плоскостями скольжения, а направления – направлениями скольжения. Плоскость скольжения и лежащее в ней направление скольжения вместе образуют систему скольжения. В кристаллах со структурой флюорита плоскостью скольжения, в основном, является плоскость (001), а направлением скольжения [110] [69, 76, 77, 80, 81]. При высоких температурах скольжение может также возникать в плоскостях (111) и (110) [69, 82]. Установлено, что сдвиг не происходит одновременно по всей плоскости скольжения, а зарождается сначала в каком-либо месте [72].

К линейным дефектам относятся дислокации, микротрещины, цепочки вакансий или междоузельных атомов [83, 84]. В данной работе дислокации имеют ключевое значение, поэтому остановимся на них подробнее. Линии в плоскости скольжения, отделяющие области, в которых скольжение произошло, от областей, где его еще не было, называются дислокациями [69]. Когда дислокация движется по кристаллу, неизменным остается характеризующий ее вектор смещения. Эта характеристическая величина называется вектором Бюргерса. Вектор Бюргерса замыкает начальную и конечную точки контура, построенного в совершенном кристалле при последовательном обходе от атома к атому. В зависимости от того, параллелен или перпендикулярен вектор Бюргерса оси дислокации, различают винтовую и краевую дислокации, соответственно. Как правило, дислокация не является чисто краевой или винтовой, а вектор Бюргерса может составлять произвольный угол с осью дислокации (смешанные дислокации) [72]. По вектору Бюргерса, дислокации подразделяются на различные типы. Дислокация, имеющая вектор Бюргерса, равный вектору решетки, называется единичной, и совершенной, если вектор Бюргерса кратен вектору решетки. Несовершенные дислокации, у которых вектор Бюргерса меньше вектора решетки, называются частичными [1]. Дислокации не могут обрываться внутри кристалла, а могут лишь выходить на его поверхность и на границы зерен. Внутри кристалла дислокации образуют либо замкнутые петли, либо разветвляются на другие дислокации [85].

Способность твердых тел к пластическому деформированию определяется наличием в их структуре дислокаций, которые могут перемещаться в кристалле под действием малых напряжений непосредственно в момент механического воздействия и генерировать другие дислокации в процессе деформации. В работе [86] показано, что перемещения дислокаций в кристалле являются элементарными актами пластической деформации. Скорость деформации описывается соотношением

$$\varepsilon = b\rho v \quad (2)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса,  $\rho$  и  $v$  – плотность и средняя скорость движения дислокаций, соответственно.

Однако в реальном твердом теле для движения дислокаций существуют разного рода препятствия. Это могут быть, например, линейные барьеры, обусловленные периодическим полем кристаллической решетки. К локальным барьерам относятся разнообразные точечные дефекты, ступеньки на дислокациях и другие. Скопление дислокаций у препятствий имеет свой предел. Когда деформация достигает предела прочности, первые дислокации, остановившиеся у границы зерна, подвергаются действию настолько мощного поля, что происходит своеобразная “ядерная реакция”, при которой несколько дислокаций сливаются в одну. Заряды их складываются, и образуется микротрещина. Достаточно нагрузке немного превзойти предел прочности, как такая трещина раскалывает кристалл [1].

В рамках концепции дислокаций, стоит обсудить один из главных механизмов образования точечных дефектов при пластической деформации, а именно *аннигиляцию дислокаций*. Две краевые дислокации с противоположно направленными векторами Бюргерса  $b_1 = -b_2$ , находящиеся в соседних плоскостях скольжения, под действием напряжения движутся навстречу друг другу, и, соединяясь, образуют сплошной ряд либо вакансий, либо междоузельных атомов. При наложении внешней силы, градиент упругих напряжений вызывает дрейфовую подвижность вакансий и междоузельных ионов. Вакансии стремятся в область сжатия, а междоузельные ионы в область растяжения, и возникают их направленные потоки [1]. Таким образом, в поле напряжений возрастает электронная и ионная проводимость, а также ускоряются процессы диффузии.

Дислокации, возникшие при деформации, влияют со своей стороны на внутреннее строение кристаллов, в частности, притягивают примесные атомы и образуют облако примесей вокруг дислокации [87].

При рассмотрении поведения дислокаций необходимо учитывать упругое и электростатическое взаимодействие, которые определяют передвижение

дислокаций, формирование и расположение точечных дефектов и сторонних примесей. Упругое взаимодействие определяется распространяющимся на большие расстояния полем напряжений, возникающим вблизи дислокаций. Для средних и больших расстояний, напряжения и деформации обратно пропорциональны расстоянию от оси дислокации. Стоит отметить, что поле напряжения точечного дефекта, изменяющееся обратно пропорционально кубу расстояния, менее протяженное, чем поле дислокации.

В таблице 2 приведены упругие постоянные для изучаемых в данной работе кристаллических матриц. Как видно из таблицы 2, среди всех кубических кристаллов наибольшие значения упругих постоянных имеют кристаллы  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Таким образом, для создания пластических деформаций в кристаллах  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CeO}_2$  требуются значительно большие напряжения, чем в других фторидах со структурой флюорита. Как будет показано в главе 3, этот факт является одним из важных критериев возможности механоактивированного легирования РЗ ионами порошков  $\text{MF}_2$ .

Таблица 2 – Постоянные упругой жесткости для  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\beta\text{-PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CeO}_2$  [71, 88-90].

Постоянные упругой жесткости ( $\times 10^6 \text{ Н/см}^2$ , 300 К)	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaF}_2$	$\beta\text{-PbF}_2$	$\text{CdF}_2$	$\text{CeO}_2$
$C_{11}$	16.49	12.35	8.92	9.6	18.4	40.3
$C_{12}$	4.46	4.31	4.00	4.7	6.7	10.5
$C_{44}$	3.38	3.13	2.54	2.1	2.18	6

Большое количество работ посвящено исследованиям различных видов дислокаций на плоскостях спайности (111) флюорита  $\text{CaF}_2$  [82, 91-98]. Как правило, выход дислокаций на исследуемую поверхность выявляется путем травления различными химическими реагентами. Наблюдая в микроскоп за ямками травления, возникающими в местах пересечения плоскостей скольжения с поверхностью кристалла, можно проследить за пластической деформацией кристалла. Так, в работе [93] показано, что при малых значениях пластической

деформации дислокационные ямки травления находятся в разрозненных зонах поверхности, а после деформации кристалла, их количество значительно увеличивается. Под действием приложенного напряжения, ямки травления перемещаются на довольно большие расстояния вдоль плоскости скольжения (001). Найденная плотность дислокаций свежеработанного кристалла составила примерно  $10^4$  дислокаций/см<sup>2</sup>. Более того, показано, что дислокации, пересекающие поверхность (111) кристалла CaF<sub>2</sub> могут быть как краевыми, так и винтовыми [92]. Экспериментально было обнаружено, что скорость передвижения краевых дислокаций при большом напряжении зависит от температуры, и увеличивается от  $\sim 10^{-4}$  см/сек при 25°С до  $\sim 10^{-2}$  см/сек при 100°С.

В работах [82, 97, 98] с помощью различных реагентов травления, селективных к дислокациям, исследовалась поверхность флюорита CaF<sub>2</sub>, параллельная плоскости спайности (111). На поверхности (111) кристалла CaF<sub>2</sub> обнаружены два типа ступенек в направлении [110], связанных с дислокациями, а именно, нанограненные ступеньки А-типа в плоскости (001), составляющие угол 54.74° с поверхностью (111), и нанограненные ступеньки В-типа в плоскости (110), заключающие угол 70.53° с поверхностью (111). Обычно ступеньки В-типа не проявляются на фигурах травления, т.к. они являются менее стабильными, чем ступеньки А-типа. Поэтому, как следует из работы [97], большинство ямок травления имеют треугольную форму; однако в некоторых случаях, ступеньки В-типа появляются и приводят к формированию битригональных ямок травления. Ступеньки В-типа имеют более высокую реакционную способность, чем ступеньки А-типа, и могут существовать только вследствие перемещения краев ступенек. В работе [97] обнаружены также границы зерен, которые проявляются на поверхности (111), либо в виде последовательности одиночных ямок травления, либо, при большой плотности дислокаций, в виде фигур травления, сливающихся в борозды.

Интересными представляются работы [95, 96], где впервые экспериментально исследовались локализация и распределение пластической

сдвиговой деформации в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  после испытания их на сжатие вдоль направлений  $[110]$  и  $[112]$  с постоянной скоростью деформации в диапазоне температур от  $100 - 1000^\circ\text{C}$ . Микроскопические исследования поверхности деформированных образцов показали, что деформация в них после нагружения при повышенных температурах распределена неоднородно, т.е. наблюдается сильная локализация сдвиговой деформации в узких зонах шириной примерно несколько микрометров. Показано, что при высокотемпературном деформировании кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  происходят явные изменения поверхности образцов. Уже при малых величинах деформации локальные сдвиги (микроросы) проходят через весь объем образца и ориентированы вдоль систем активного скольжения  $(001) [110]$ . Следы указанных сдвигов проявляются в виде небольших ступенек (складок), ширина которых соответствует ширине полос локализованного сдвига, на боковых сторонах, параллельных вектору Бюргерса подвижных дислокаций. На гранях, содержащих выходы винтовых дислокаций, макроскопические ступени, соответствующие этим сдвигам, имеют разветвляющую, волнистую и расщепляющуюся форму. Обычно наблюдается одна система полос локализованного сдвига или две непересекающиеся ортогональные системы, сдвиги по которым происходят в разных частях образца независимо друг от друга [95]. Иногда деформация локализуется в пересекающихся ортогональных системах скольжения. Увеличение деформации приводит к появлению новых микросдвигов и развитию сдвигов, уже имеющихся в образце. На протяжении всей деформации в зоне локализованного течения сохраняются свойства скольжения по вполне определенным для флюоритовой структуры плоскостям. Ансамбль микросдвигов образуется посредством коррелированного лавинообразного движения дислокаций, движущихся самосогласованно во времени и пространстве. В результате образуется система стационарных пространственно-упорядоченных локальных сдвигов с характерным масштабом периодичности. Образование больших кристаллографических сдвигов в деформированных кристаллах представляет собой пример динамической



диссипативной системы сильно взаимодействующих дислокаций, в развитии которой проявляются эффекты пространственной и временной самоорганизации [99]. В работе [95] предложен механизм зарождения и развития огромных кристаллографических сдвигов, который включает в себя: 1) движение дислокаций; 2) быстрый автокаталитический процесс размножения дислокаций и образования неравновесных точечных дефектов (вакансий); 3) коррелированное движение больших групп дислокаций, самоорганизация ансамбля микросдвигов; 4) драматическое разупорядочение; 5) деформационное расслоение, образование укрупненных “грубых” полос скольжения; 6) вязкое разрушение.

При взаимодействии частичных дислокаций, возникающих в результате деления дислокации на две и более частей, образуются дефекты упаковки и двойники, которые являются двумерными поверхностными дефектами. К ним так же относятся: границы кристаллических зерен и двойников, блоков мозаичных кристаллов, межфазные границы, а так же поверхность кристалла [83]. При механическом двойниковании деформация кристалла происходит таким образом, что две его части оказываются зеркально-симметричными или повернутыми друг относительно друга вокруг оси второго порядка. Иногда к двойникованию приводит скопление дислокаций в кристалле. В общем случае, все виды поверхностных дефектов можно интерпретировать в рамках дислокационных представлений.

Пластическая деформация путем двойникования свойственна для металлов Fe, V, Nb, Cu, Zn, Ag, Co и др. [69]. В работах [91, 100] расчёты энергии дефектов упаковки для плоскостей (100), (110) и (111) в  $\text{CaF}_2$  показали, что во всех случаях величины энергии весьма высоки. Поэтому при пластической деформации кристаллов со структурой флюорита ожидается в основном их насыщение точечными и линейными дефектами.

К объемным (трехмерным) дефектам можно отнести нарушения структуры, включающие в себя макроскопические ассоциаты точечных дефектов, такие как поры, пустоты, включения группировок частиц другой фазы, кристаллические и жидкие включения [83]. Интересной в этом отношении является работа [101], где

исследуются образование и рост фазы  $\alpha\text{-PbF}_2$  при пластической деформации кристаллов  $\beta\text{-PbF}_2$ . Установлено, что орторомбическая фаза ( $\alpha\text{-PbF}_2$ ), возникающая в процессе деформации кубического  $\text{PbF}_2$  ( $\beta\text{-PbF}_2$ ), зарождается преимущественно на дефектах структуры типа линий и полос скольжения. Как будет показано в главе 5, при механолегировании  $\beta\text{-PbF}_2$  РЗ ионами также наблюдается образование орторомбической фазы  $\text{PbF}_2$ .

И, наконец, нельзя оставить без внимания результаты ЭПР-исследований примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллических частицах  $\text{MgO}$ , полученных дроблением кристаллов на воздухе, согласно которым предложена идеализированная модель частицы, описывающая распределение дефектов, возникающих при измельчении монокристаллов (рисунок 2) [102]. По мнению авторов, она состоит из трех слоев: поверхностного, сильно разупорядоченного слоя (III), приповерхностного пластически деформированного слоя, содержащего микротрещины (II), и слабо искаженного ядра частицы (I).

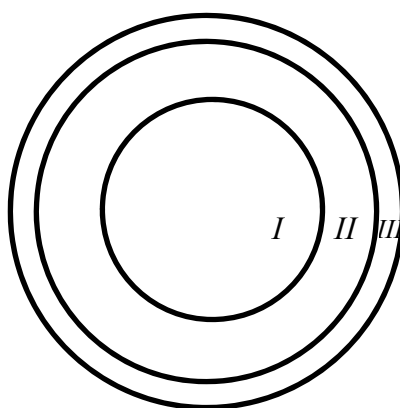


Рисунок 2 - Идеализированная модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков. (III) - поверхностный аморфный слой, (II) – приповерхностный пластически-деформированный слой, содержащий микротрещины, и (I) – слабо искаженное ядро частицы [102].

Согласно данной модели, в частицах после механической обработки пластические деформации распределены по глубине. Возникающая при механической активации кристаллических частиц направленная деформация вызывает нарушение равновесной концентрации дефектов в каком-либо месте

приповерхностного слоя и последующее образование объемной микротрещины или других объемных дефектов. Поскольку различные методы механической обработки порошков приводят к неодинаковым воздействиям на частицу, естественно ожидать видоизмененной картины дефектной структуры кристаллической частицы в зависимости от способа ее получения.

В настоящей работе, в частности, будет показано, что при одинаковом механическом воздействии на частицы  $MF_2$ , процесс механолегирования РЗ ионами реализуется различным образом для частиц фторидов со структурой флюорита. При этом, характерные толщины слоев, представленных в модели выше, значительно различаются для каждого из изучаемых фторидов.

### **1.3. Примесные центры ионов $Er^{3+}$ и $Yb^{3+}$ в кристаллах со структурой флюорита по данным электронного парамагнитного резонанса**

Как для прикладных, так и теоретических исследований кристаллических материалов, легированных РЗ ионами, первостепенной задачей является знание локальной структуры образованных РЗ ионами примесных центров. В равной мере это относится и к микро- и нанопорошкам, механохимически легированным РЗ ионами. РЗ ионы выступают как в роли легируемой примеси, так и зондов происходящих процессов.

Принимая во внимание, что:

- ионы  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  однозначно идентифицируются в спектрах ЭПР по характерной сверхтонкой структуре;
- понижение симметрии вызывает существенную перестройку спектра, характеризуемую большой анизотропией;
- имеется большое количество систематизированных экспериментальных данных по спектроскопическим характеристикам примесных центров  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в кристаллах со структурой флюорита,

в данной диссертации в качестве примеси для легирования порошков  $MF_2$  использовались именно эти РЗ ионы.

Вслед за высказанным Блини [103] предположением о том, что ионы РЗ элементов с нечетным числом электронов в кубическом окружении могут быть использованы в качестве активной среды для мазеров, если их основным состоянием является квадруплет  $\Gamma_8$ , появилось много как теоретических, так и экспериментальных работ, в которых исследовались свойства этих ионов в кристаллах кубической симметрии [104-107]. Поэтому на протяжении многих лет известно, что РЗ ионы могут замещать ионы щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) в монокристаллах фторидов, таких, как  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$  и  $PbF_2$ . При малых концентрациях РЗ ионов ( $\approx 0.001$  ат. %), в кристаллах образуются одиночные центры. Точечная симметрия в позициях, замещаемых РЗ ионами во флюоритах, может быть кубической, тетрагональной либо тригональной [108-115]. Это связано с необходимостью компенсации избыточного положительного заряда трехвалентного РЗ иона по отношению к замещаемым ионам.

Рассмотрим зарядовую компенсацию на примере замещения ионами  $Er^{3+}$  позиций  $Ca^{2+}$  в кристалле  $CaF_2$ . При образовании кубических центров ионов  $Er^{3+}$  имеет место нелокальная зарядовая компенсация. Тетрагональные центры ионов  $Er^{3+}$  обусловлены локальной зарядовой компенсацией и образуются по схеме  $Ca^{2+} \rightarrow Er^{3+} + F^-$ , образуя координационный комплекс  $[ErF_9]^{6-}$ . Компенсация лишних положительных зарядов, вносимых ионами  $Er^{3+}$ , обеспечивается внедрением дополнительных анионов фтора в междоузлие – любой из ближайших к  $Er^{3+}$  вакантный куб. Сформированные таким образом координационные комплексы  $[ErF_9]^{6-}$  являются тетрагональными с выделенным направлением  $Er^{3+} - F_i^-$  ( $F_i^-$  - междоузельный), совпадающим с осью  $C_4$  кристалла [116].

На сегодняшний день, относительно природы тригональных примесных центров РЗ ионов в кристаллах  $MF_2$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$ ), предложены две основные модели. Первая модель предполагает замещение одного из восьми ближайших ионов фтора ионом  $O^{2-}$  [117, 118]. В рамках второй модели [119-121] зарядовая компенсация осуществляется междоузельным ионом  $F^-$

расположенным по оси [111] куба с ближайшим к зарядовому компенсатору лиганду, смещенному по направлению к центральному иону на 0.042 Å и 0.026 Å в  $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ , соответственно. Как будет показано в главе 4, вторая модель, согласно нашим результатам, является более вероятной.

При увеличении концентрации РЗ ионов (свыше 0.01 ат.%) в кристаллах  $\text{MF}_2$  может наблюдаться тенденция образования протяженных структурных дефектов, кластеров РЗ ионов и компенсирующих ионов фтора [122, 123]. Кроме этого, в кристаллах со структурой флюорита прослеживается зависимость долей разных типов центров от концентрации РЗ примеси. Так, в работе [112], посвященной исследованию ЭПР монокристаллов  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ , показано, что с увеличением общей концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  (от 0.001 до 0.1 ат. %) доля кубических центров по отношению к тригональным уменьшается. В работе сообщается [123], что при увеличении концентрации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{BaF}_2$  от 0.01 до 0.5 ат. % концентрация тригональных центров увеличивается. При этом следует учитывать, что доли эти являются сложными функциями исходной концентрации и условий синтеза образцов.

Электронной конфигурацией иона  $\text{Er}^{3+}$  в основном состоянии является  $4f^{11}$ , нижайшим по энергии мультиплетом -  $^4I_{15/2}$ . В естественных условиях, эрбий имеет 6 стабильных изотопов: один из них -  $^{167}\text{Er}$  - имеет ненулевой ядерный магнитный момент, ядерный спин  $I = 7/2$  (распространённость в природе 22.9%). В кристаллическом поле кубической симметрии, уровень  $J = 15/2$  расщепляется на три квартета  $\Gamma_8$  и два дублета  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ . Низшим штарковским уровнем в 8-кратно координированной кубической позиции может быть либо  $\Gamma_6$ , либо  $\Gamma_7$ , в зависимости от отношения потенциалов кристаллического поля четвертого и шестого порядков. В кристаллических полях аксиальной симметрии квартеты  $\Gamma_8$  расщепляются на дублеты. Спиновый гамильтониан для зеемановского и сверхтонкого взаимодействий может быть записан в виде:

$$\hat{H} = \beta(g_{xx}B_x\hat{S}_x + g_{yy}B_y\hat{S}_y + g_{zz}B_z\hat{S}_z) + A_{xx}\hat{S}_xI_x + A_{yy}\hat{S}_yI_y + A_{zz}\hat{S}_zI_z, \quad (3)$$

где тензор  $g$  имеет компоненты  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  и  $g_{zz}$ , которые отражают деформацию основной кубической симметрии решетки. В случае кубической симметрии  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ ,  $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$ , так что гамильтониан может быть записан в виде:

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{B}\hat{S} + A\hat{S}I \quad (4)$$

В случае аксиальной симметрии,  $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$ ,  $g_{zz}=g_{\parallel}$  и гамильтониан может быть записан в виде:

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta B_z\hat{S}_z + g_{\perp}\beta(B_x\hat{S}_x + B_y\hat{S}_y) + A_{\parallel}\hat{S}_z\hat{I}_z + A_{\perp}(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y) + P[\hat{I}_z^2 - 1/3 \cdot I(I+1)], \quad (5)$$

где  $S$  - эффективный спин, равный  $1/2$ , а ось  $z$  сонаправлена с осью искажения. Первые два слагаемых отвечают зеемановскому взаимодействию, третье и четвертое – сверхтонкому взаимодействию, а последнее слагаемое описывает ядерное квадрупольное взаимодействие. В работе [124] показано, что до тех пор, пока аксиальные искажения малы их вклады малы по сравнению с расщеплениями за счет кубического кристаллического поля), шпур  $g$  тензора должен сохраняться, т.е.  $g_{\parallel} + 2g_{\perp} = 3g_c$ , где  $g_c$  является значением  $g$  в кубическом поле. При произвольной ориентации магнитного поля  $g$ -фактор описывается как

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (6)$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $z$ .

Таким образом, спектр ЭПР ионов  $Er^{3+}$  в  $MF_2$  состоит из одной интенсивной линии от четных изотопов  $Er^{3+}$  и восьми линий, происходящих от нечётного изотопа  $^{167}Er$ . Учитывая, что спектр ЭПР ионов  $Er^{3+}$  имеет наиболее простую сверхтонкую структуру, даже в случае образования низкосимметричных центров, в данной работе в качестве основной легируемой примеси был выбран именно этот ион. Для оценки общности наблюдаемого нами явления, были выбраны ионы  $Yb^{3+}$ .

Ион  $Yb^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^{13}$ , основное состояние – мультиплет  $^2F_{7/2}$ . В кристаллическом поле кубической симметрии основной ( $^2F_{7/2}$ ) и возбужденный ( $^2F_{5/2}$ ) мультиплеты расщепляются на три ( $^1\Gamma_7$ ,  $^1\Gamma_8$ ,  $\Gamma_6$ ) и два ( $^2\Gamma_7$ ,  $^2\Gamma_8$ ) энергетических уровня, соответственно [104]. При этом дублет  $\Gamma_7$  с

изотропным g-фактором имеет наименьшую энергию и является основным состоянием. Иттербий имеет 5 стабильных изотопов; изотопы  $^{171}\text{Yb}$  и  $^{173}\text{Yb}$  имеют ядерные спины  $I = 1/2$  и  $I = 5/2$  (распространённость в природе 14.4 % и 16.2 %, соответственно) [104, 106, 125]. В связи с этим, в спектре ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  наблюдается богатая и сравнительно сложная, особенно в низкосимметричных случаях, сверхтонкая структура (две линии от  $^{171}\text{Yb}$  и шесть линий от  $^{173}\text{Yb}$ ).

## ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Приготовление и паспортизация образцов

На сегодняшний день для проведения механической активации твердых тел, как правило, используются шаровые мельницы. Однако основным назначением мельницы является обработка материала, направленная на получение как можно большей поверхности при минимальных затратах энергии на процесс измельчения. Назначение же аппарата для механической активации иное – он должен обеспечивать возможность “закачки” в обрабатываемое твердое тело максимального количества энергии путем создания дефектов, благодаря которым ускоряются физические и химические процессы. Для этого требуется высокая энергонапряженность (т.е. большое количество энергии, которое рабочее тело передает обрабатываемому веществу в ходе механической обработки), достичь которой, используя простые измельчительные аппараты, невозможно. Кроме того, большинство конструкций мельниц и входящих в них рабочих тел выполнены из материалов, которые могут существенно загрязнять вещество, подвергаемое механической активации. И эти источники загрязнения тем более существенны, чем выше энергонапряженность. Для борьбы с загрязнениями, как правило, используют твердые материалы, например, карбид вольфрама или нитрид кремния, покрытые тефлоном и иными инертными веществами. При механической обработке смесей возникает ещё больше проблем. Чтобы провести твердофазный процесс, необходимо, во-первых, измельчить компоненты смеси; во-вторых, смешать их так, чтобы получить максимальное число контактов частиц компонентов; в-третьих, создать условия на контакте для обеспечения взаимной диффузии атомов или ионов компонентов. Для этого, по мнению автора работы [61], необходимо создать если не три различных аппарата, то, как минимум, рабочий сосуд, в котором подобное разделение было бы предусмотрено.



Прежде чем перейти к описанию методики приготовления образцов, отметим, что нами были предприняты попытки механолегирования флюоритов PЗ ионами с использованием шаровой мельницы Pulverisette 23 компании Fritsch. Однако, результат оказался отрицательным: описываемого ниже механолегирования обнаружено не было. Мы вернемся к этому факту позже, при обсуждении механизма механоактивированной диффузии.

В представленных в настоящей диссертации исследованиях образцы приготавливались с использованием агатовой ступки и пестика. Процесс механолегирования соединений  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$  PЗ ионами при таком подходе чрезвычайно эффективен: перемалывание смеси  $\text{MF}_2$  с 1 вес. %  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ) оказывается достаточным для уверенного наблюдения примесных центров PЗ ионов в спектрах ЭПР.

Процесс приготовления образцов должен был обеспечивать:

- максимальную эффективность механолегирования;
- минимальное загрязнение синтеза продуктами и компонентами предшествующих смесей, особенно при приготовлении концентрационных серий;
- идентичные условия механосинтеза для образцов, представленных размерными сериями;
- характеризацию образцов в сериях по размерам зерен;

Порошки соединений со структурой флюорита  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ) и  $\text{CeO}_2$ , механолегированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ), были получены путем перемалывания смесей кристаллических солей высокой степени чистоты  $\text{CaF}_2$  ( $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  или  $\text{CeO}_2$ ) и  $\text{ErF}_3$  ( $\text{YbF}_3$ ) в агатовой ступке в изопропиловом спирте марки «ос.ч.» (концентрация PЗ солей в смесях варьировалась в зависимости от эксперимента). Порошок  $\text{CaF}_2$ , одновременно легированный ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  был приготовлен из исходной смеси (90 вес %  $\text{CaF}_2$  + 1 вес %  $\text{ErF}_3$  + 9 вес %  $\text{YbF}_3$ ). Для эффективного процесса механолегирования, размер частиц исходных компонент должен быть близок друг к другу. Для краткости изложения диссертации, в таблице 3 приведены обозначения исследуемых образцов. К примеру, название образца CA3ER означает, что порошок флюорита

$\text{CaF}_2$ , механолегированный ионами  $\text{Er}^{3+}$ , был приготовлен из исходной смеси (97 вес %  $\text{CaF}_2$  + 3 вес %  $\text{ErF}_3$ ).

Выбор в качестве буферной среды изопропилового спирта обусловлен его наименьшей химической активностью в ряду спиртов. Перемалывание веществ в изопропаноле исключало длительный контакт с воздухом и, соответственно, исключались взаимодействия с кислородом и парами воды, которые могли бы значительно осложнить интерпретацию полученных результатов. Для того, чтобы исключить некорректности в концентрациях РЗ примесей, перед началом приготовления образцов ступка очищалась абразивом на основе корунда с последующим двухразовым применением метода самофутеровки с использованием базовой матрицы  $\text{MF}_2$ . Самофутеровка – это метод, когда защитным покрытием мелющих поверхностей служит само обрабатываемое вещество [61]. Приготовление концентрационных серий велось в последовательности от низких концентраций к высоким.

Изначально фториды РЗ элементов находились в орторомбической фазе (пространственная группа симметрии  $\text{Pnma}$  [126]), а компоненты  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$ ) и  $\text{CeO}_2$  в кубической фазе, что было показано методом порошкового рентгеноструктурного анализа (РСА).

Поскольку соединение  $\text{PbF}_2$  существует при комнатной температуре в двух модификациях – орторомбической  $\alpha\text{-PbF}_2$  и кубической  $\beta\text{-PbF}_2$  [127] – необходимо было осуществлять контроль наличествовавших фаз, как в исходной смеси, так и в полученных мелкодисперсных порошках. Как показали результаты РСА, подавляющая часть имевшегося в нашем распоряжении порошка  $\text{PbF}_2$  находилась в орторомбической  $\alpha\text{-PbF}_2$  фазе. Перевод из орторомбической фазы в кубическую ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) возможен путем отжига при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Последующее понижение температуры обратно до комнатной при атмосферном давлении не приводит к обратному превращению, т.е. переходу кубической фазы в орторомбическую.  $\beta\text{-PbF}_2$  является метастабильной фазой, и согласно работе [101], при деформировании  $\beta\text{-PbF}_2$ ,  $\alpha\text{-PbF}_2$  зарождается преимущественно на

дефектах структуры типа линий и полос скольжения. Иными словами, отжиг порошка  $\alpha\text{-PbF}_2$  в течение 12 часов приводит к получению фторида свинца с долей кубической  $\beta\text{-PbF}_2$  фазы более 90 %.

Таблица 3 – Основные образцы, используемые в диссертации.

<b><math>MF_2</math></b>	<b>РЗ ион</b>	<b><math>\eta</math> РЗ иона</b>	<b>Образец</b>
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	0.1 %	CA0.1ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	0.3 %	CA0.3ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1 %	CA1ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	3 %	CA3ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	10 %	CA10ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	30 %	CA30ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	0.1 %	SR0.1ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	0.3 %	SR0.3ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1 %	SR1ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	3 %	SR3ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	10 %	SR10ER
SrF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	30 %	SR30ER
BaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1 %	BA1ER
PbF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	3 %	PB3ER
CaF <sub>2</sub>	Yb <sup>3+</sup>	1 %	CA1YB
SrF <sub>2</sub>	Yb <sup>3+</sup>	1 %	SR1YB
BaF <sub>2</sub>	Yb <sup>3+</sup>	1 %	BA1YB
CaF <sub>2</sub>	Gd <sup>3+</sup>	1 %	CA1GD
CdF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1 %	CD1ER
CeO <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup>	1 %	CE1ER
CaF <sub>2</sub>	Er <sup>3+</sup> и Yb <sup>3+</sup>	1 % и 9 %	CA1ER9YB

Серии мелкодисперсных порошков с различными средними размерами частиц  $\langle d \rangle$  были приготовлены для образцов беспримесного CaF<sub>2</sub>, образцов CA3ER, SR3ER, BA3ER и PB3ER. путем перемалывания в течение 12 часов в агатовой ступке. Полученные порошки содержали зерна в широком диапазоне

размеров. Разделение частиц по размерам осуществлялось путем диспергирования полученного порошка в изопропанолe ультразвуком и дальнейшего последовательного осаждения в изопропиловом спирте в мерном цилиндре объемом 150 мл. Таким образом, изучаемые серии, отличающиеся только размерами зерен, состояли из мелкодисперсных порошков, полученных после 48, 17, 6 и 2 часов осаждения.

Паспортизация полученных образцов проводилась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки Philips XL30. Для примера, на рисунке 3 представлено изображение СЭМ образца СА3ЕР, полученного после 2 часов осаждения.

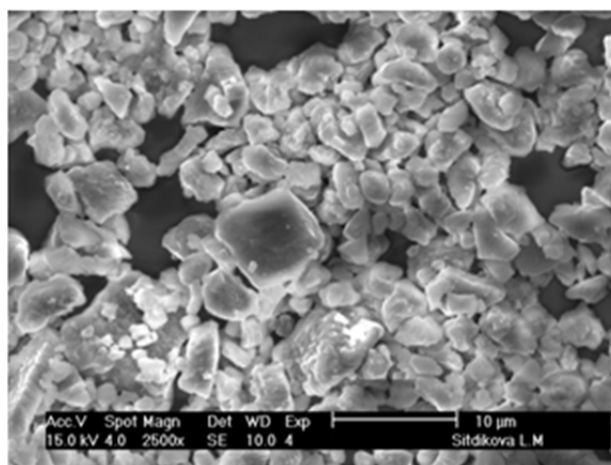


Рисунок 3 – Изображение СЭМ образца СА3ЕР, полученного после 2 ч осаждения.

Для определения среднего размера частиц в образце  $\langle d \rangle$ , набиралась статистика из приблизительно ста частиц. Размер частицы определялся как среднее значение максимальной и минимальной длины с учетом увеличения микроскопа. По полученным результатам были построены распределения по размеру частиц, представленные для образца СА3ЕР гистограммами на рисунке 4. Далее, данные аппроксимировались функцией логнормального распределения:

$$f(x) = A \exp \left( - \frac{[\ln x - \ln \langle d \rangle]^2}{2w^2} \right) \quad (7)$$

Результаты анализа для всех образцов обобщены в таблице 4.

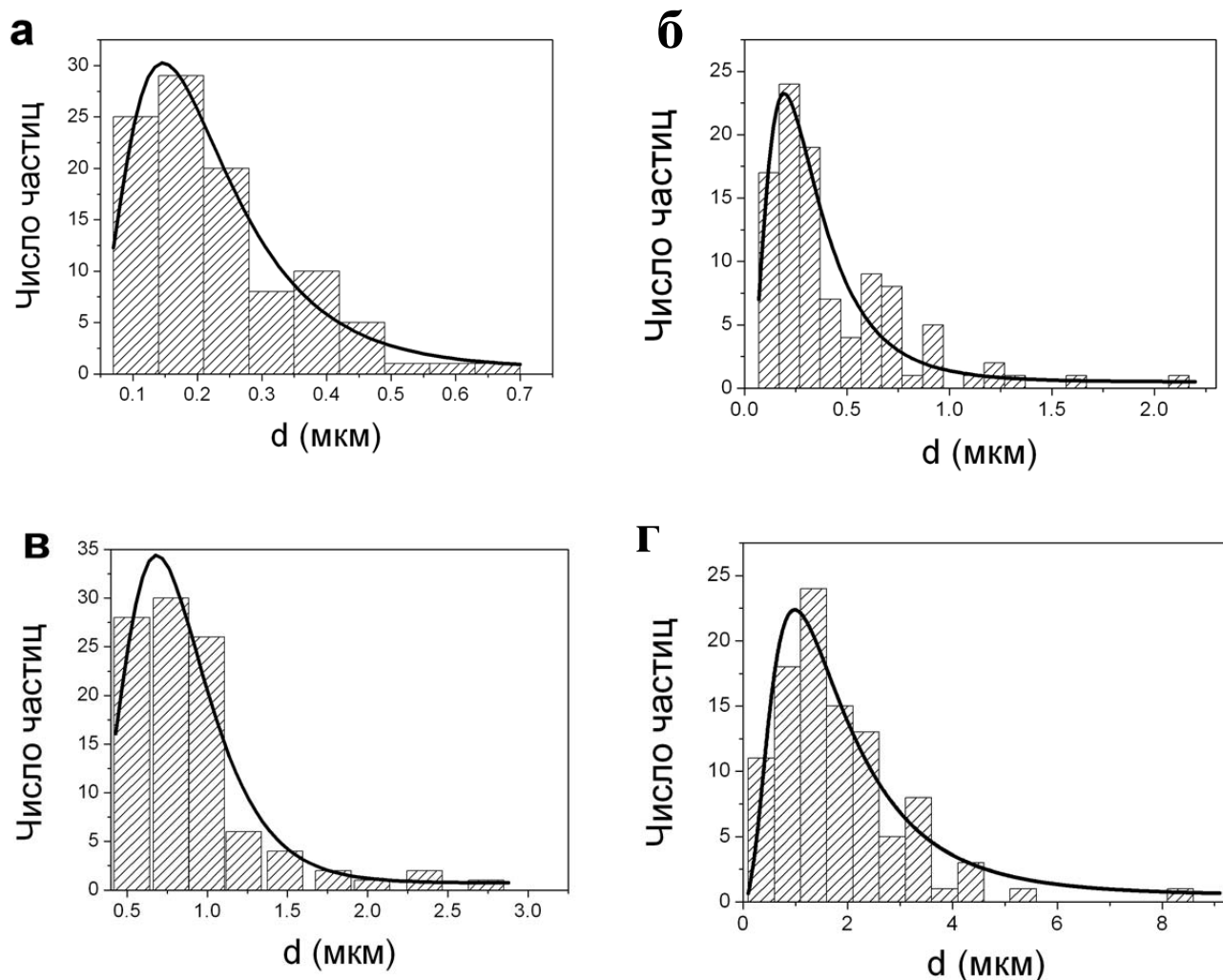


Рисунок 4 - Распределения по размеру частиц образцов CA3ER, полученных путем 48 ч (а), 17 ч (б), 6 ч (в) и 2 ч (г) осаждения.

Таблица 4 - Средние размеры частиц для серий изучаемых образцов.

Осаждение (ч)	Размер (мкм)				
	CaF <sub>2</sub>	CA3ER	SR3ER	BA3ER	PB3ER
48	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.01
17	0.28 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.23 ± 0.02
6	0.75 ± 0.09	0.78 ± 0.09	0.68 ± 0.09	0.62 ± 0.09	0.66 ± 0.09
2	1.39 ± 0.12	1.61 ± 0.12	1.52 ± 0.12	1.71 ± 0.12	1.49 ± 0.12

Концентрационные серии образцов для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  приготавливались при последовательном увеличении содержания соли  $\text{ErF}_3$ . В случае  $\text{CaF}_2$ , были приготовлены две серии образцов. Первая серия отличалась от второй лишь предварительным перемалыванием соли  $\text{CaF}_2$  в течение 20 минут. В дальнейшем эти две серии обозначены как  $\text{CaF}_2$  (I) и  $\text{CaF}_2$  (II). Две серии для  $\text{CaF}_2$  и одна для  $\text{SrF}_2$  состояли из образцов CA(SR)0.1ER, CA(SR)0.3ER, CA(SR)1ER, CA(SR)3ER, CA(SR)10ER и CA(SR)30ER. Время перемалывания образцов было одним и тем же и составляло 1 час.

Отжиг порошка  $\text{CaF}_2$ , а также образцов CA1ER, SR1ER и BA1ER проводился в течение 12 часов при температуре  $500^\circ\text{C}$  на воздухе. Отжиг образца SR1ER проводился также во фторированной атмосфере в течение 12 часов при  $1000^\circ\text{C}$ . Температуры плавления соединений  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  составляют  $1418^\circ\text{C}$ ,  $1463^\circ\text{C}$  и  $1355^\circ\text{C}$ , соответственно [128].

## 2.2. Техника эксперимента и методика измерений

Спектры ЭПР полученных образцов измерялись на спектрометре ЭПР марки ESP300 производства компании Bruker с частотой СВЧ-излучения  $\sim 9.6$  ГГц (X-диапазон, длина волны 3 см). Измерения проводились в стандартном прямоугольном резонаторе с конфигурацией СВЧ-поля  $\text{TEM}_{012}$ .

Для увеличения отношения сигнал/шум в спектрометре используется модуляция постоянного магнитного поля и синхронное детектирование на частоте модуляции. В наших экспериментах частота модуляции была равна 100 кГц.

Амплитуда модуляции постоянного магнитного поля ( $\delta H$ ) лежала в пределах 1 - 5 Гс. Ширина линии ЭПР ( $\Delta H$ ) была порядка 10 Гс и более. Следствием такого подхода, как известно, является форма измеряемого сигнала, отвечающая приблизительно первой производной спектра поглощения. Такое соответствие, однако, выполняется лишь при условии, что амплитуда модуляции  $\delta H$  удовлетворяет неравенству  $\delta H \leq 0.2 \Delta H$ , где  $\Delta H$  – ширина спектра,

определяемая как расстояние между максимумом и минимумом измеряемого спектра ЭПР (при заведомом выполнении вышеупомянутого неравенства).

При больших временах продольной релаксации  $T_1$  возможно наступление насыщения поглощения. Чтобы насыщение не наступало, мощность СВЧ-поля должна быть достаточно мала. В данной работе она составляла от 2 мВт до 20 мВт в зависимости от эксперимента. Отметим, что даже при повышении СВЧ-мощности до 50 мВт насыщения не наблюдалось для образцов, легированных как эрбием, так и иттербием и гадолинием.

Так как при повышении температуры от гелиевой время спин-решеточной релаксации  $T_1$  для ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{MF}_2$  резко укорачивается, то происходит уширение линии ЭПР вплоть до того, что линия практически исчезает, сливаясь с фоном. Поэтому в данной работе эксперименты проводили при температуре 15 К. Контроль температуры осуществлялся с помощью проточной гелиевой системы термостатирования Oxford Instruments ESR-9.

Приготовленный образец помещался в тонкостенную трубку из кварца высокой степени чистоты с внешним диаметром 4 мм. Поскольку необходимо было отделять полезный сигнал ЭПР от сигнала, исходящего от самой трубки, перед началом измерения спектра ЭПР основного образца, измерялась базовая линия пустой кварцевой трубки и затем вычиталась из основного спектра ЭПР. Кроме того, в основной матрице  $\text{MF}_2$  присутствовали нежелательные для нас примеси, такие как марганец и железо. Чтобы упростить анализ измеряемых спектров ЭПР, вначале измерялся спектр ЭПР беспримесного порошка  $\text{MF}_2$ . Интенсивность этого спектра нормировалась на массу образца, и полученный спектр вычитался из основного спектра ЭПР.

Поскольку масса образцов в каждом эксперименте варьировалась, то для корректного сравнения спектров ЭПР их амплитуда нормировалась на соответствующую массу образца. Для оценки концентрации механолегированных центров РЗ ионов осуществлялось восстановление спектра поглощения с последующим его интегрированием. В результате двойного интегрирования получали величину концентрации РЗ ионов в образце.

### 2.3. Применение рентгеноструктурного анализа для исследования образования дефектов и процессов замещения в кристаллических порошках

Существует довольно много техник изучения дефектности образцов и процессов легирования методами рентгеноструктурного анализа (РСА). Одна из таких техник основана на исследовании уширения пиков рентгеновской дифракции. Данная техника широко применяется в материаловедении для оценки размеров микроблоков и плотности дислокаций. Однако, применение этого подхода связано с определенными сложностями, поскольку ширина дифракционного максимума определяется как инструментальной компонентой, так и свойствами исследуемого объекта (физическая компонента). Исследуя полученную в ходе эксперимента ширину дифракционного пика, бывает сложно разделить вклады этих компонент. Обычно вклад, обусловленный свойствами образца, выделяют путем сопоставления рефлексов образца, прошедшего механическую обработку, и необработанного, служащего в качестве эталона. Тем не менее, такой подход не всегда работает [129]. В свою очередь, физическая компонента ширины дифракционного максимума определяется несколькими факторами, такими как, например, дефекты и размеры кристаллитов. Вклад в ширину дифракционного максимума  $B_s$ , связанный с уменьшением размеров кристаллитов, определяется по формуле Шеррера:

$$B_s = K\lambda/D\cos\theta, \quad (8)$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  - угол между падающим рентгеновским излучением и отражающими плоскостями,  $D$  - область когерентного рассеяния (ОКР) и  $K$  - фактор формы. Размер ОКР обычно отождествляют со средним размером кристаллитов [129]. Размеры кристаллитов порошков, подвергнутых длительному перемалыванию, могут достигать нанометров. Таким образом, ширина рефлексов, обусловленная размерами кристаллитов, может превысить инструментальную. Соответственно, при исследовании мелкодисперсных порошков на предмет присутствия вакансий и



замещающих атомов возникает задача выделения из ширины пика вклада, не связанного с условиями проведения эксперимента и малыми размерами кристаллитов. Ошибка в определении размерного уширения пиков может перекрыть вклад, обусловленный наличием дефектов, особенно при их малой концентрации. Следовательно, можно заключить, что при изучении наноразмерных порошков с малой концентрацией дефектов, техника, основанная на исследовании ширины дифракционных максимумов, оказывается малоприменимой.

Кроме исследования ширины рефлексов, изучать процессы легирования и образования вакансий позволяет техника, основанная на исследовании положения дифракционных пиков в дифрактограмме. Как известно, положение дифракционных пиков задается углом дифракции, который, в свою очередь, определяется условием Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (9)$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $d$  - межплоскостное расстояние,  $\theta$  - угол между падающим рентгеновским излучением и отражающими плоскостями,  $n$  - порядок дифракции. Из уравнения Вульфа-Брэгга видно, что в случае изменения межплоскостного расстояния меняется угол  $\theta$ , и, следовательно, угол дифракции  $2\theta$ , определяющий положение дифракционного максимума на дифрактограмме. Таким образом, зная зависимость межплоскостных расстояний от концентрации вакансий или легирующих ионов, можно по положению дифракционных максимумов делать оценки степени легирования и концентрации вакансий. Тем не менее, в случае малых концентраций вакансий и легирующих ионов, ошибка измерения угла дифракции может превосходить по величине сдвиги дифракционных пиков, обусловленные изменениями межплоскостных расстояний, возникших из-за искажения решетки вакансиями или легирующими ионами. Таким образом, данная техника также не позволяет изучать дефекты и вакансии в кристаллических частицах в случае их малых концентраций.

Помимо положения и ширины, дифракционный пик характеризуется интенсивностью, которая, в свою очередь, определяется многими факторами. Эта зависимость может быть выражена следующим образом:

$$I_{hkl} = I_0 \times p_{hkl} \times A \times \text{LPG} \times T(hkl) \times |F_{hkl}|^2, \quad (10)$$

где  $I_0$  - интенсивность падающего излучения,  $(hkl)$  - индексы отражающей плоскости,  $p_{hkl}$  - фактор повторяемости, LPG - фактор, объединяющий поляризационный, геометрический и Лоренц-факторы,  $T(hkl)$  - текстурный фактор,  $|F_{hkl}|^2$  - структурный фактор,  $A$  - фактор, учитывающий поглощение рентгеновского излучения. Фактор повторяемости учитывает совпадение углов дифракции рефлексов с разными индексами. Это может быть как следствием случайного совпадения (например, рефлексы (430) и (500) в кубической сингонии), так и симметрической эквивалентности рефлексов (например, рефлексы (420) и (4-20) в кубической сингонии). Например,  $p_{100} = 6$  для кубической сингонии. LPG фактор объединяет в себе факторы, определяемые условиями эксперимента. Текстурный фактор учитывает текстурирование - явление преимущественной ориентации кристаллитов в образце. Структурный фактор представляет собой квадрат структурной амплитуды, которая является амплитудой волны, рассеянной элементарной ячейкой в конкретном направлении. Она обычно выражается в электронных единицах, т.е. по отношению к амплитуде рассеяния одним электроном. С другой стороны, структурная амплитуда определяется как сумма атомных множителей рассеяния, с учетом имеющихся пространственных сдвигов фаз между волнами, рассеянными разными атомами ячейки:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N g_j f_i \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (11)$$

где  $g_j$  - заселенность ( $0 < g_j < 1$ ), равная вероятности обнаружения атома,  $N$  - число атомов в элементарной ячейке,  $f_i(\sin\theta/\lambda)$  - атомный фактор рассеяния, представляющий собой амплитуду рассеянной атомом волны рентгеновского излучения в электронных единицах,  $x_j, y_j, z_j$  - координаты в ячейке  $j$ -го атома. Также можно сказать, что структурная амплитуда представляет собой Фурье -

образ распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла [130].

Атомные факторы рассеяния быстро растут с увеличением номера элемента и могут отличаться в разы. Например, фактор равен 6 у атомов углерода и 82 – у свинца. Таким образом, из уравнения (11) видно, что замещения одних ионов другими оказывают влияние на структурную амплитуду, причем, если факторы рассеяния атомов соединения-основы и примесного атома отличаются в разы, к существенному изменению структурного фактора приводят даже небольшие концентрации легирующих атомов. При этом структурная амплитуда изменяется в зависимости от позиций примесного атома в элементарной ячейке. Вакансии, в свою очередь, могут рассматриваться как атомы с нулевым фактором рассеяния, что также приводит к изменению структурной амплитуды. В таблице 5 приведены факторы рассеяния для атомов, представляющих интерес в данной работе, с диапазонами значений, отвечающих всевозможным углам дифракции.

Таблица 5 – Факторы рассеяния для атомов Ca, Sr, Ba, Pb и Er [131].

Атом	Ca	Sr	Ba	Pb	Er
фактор рассеяния	17.33 - 9.64	35.06 - 21.96	52.23 - 34.51	76.5 - 51.9	63.75 - 43.19

Таким образом, исследуя интегральные интенсивности дифракционных пиков, можно делать выводы о позиции и концентрации примесных атомов и вакансий. В данной диссертации исследование механосинтеза наночастиц фторидов, легированных РЗ ионами, выполнялось именно с использованием данной техники.

В ходе реального эксперимента по исследованию рентгеновской дифракции достаточно сложно контролировать зондируемое количество образца. Поэтому не имеет смысла сравнивать между собой интегральные интенсивности определенных пиков двух разных образцов. Учет вклада инструментальной составляющей в интенсивность пиков можно произвести выдерживанием одинаковых условий проведения эксперимента. В этом случае, более корректным

является сравнение между собой отношений интегральных интенсивностей пиков в каждой из сравниваемых дифрактограмм, поскольку соотношения не зависят от массы, а инструментальная поправка в обоих случаях одна и та же.

Интенсивность ( $I$ ) рентгеновского излучения (потока рентгеновских квантов) является случайной величиной, имеющей распределение Пуассона (в единицах, зарегистрированных детектором квантов рентгеновского излучения). Тогда при математическом ожидании интенсивности, равном  $\langle I \rangle$  [импульсов], дисперсия случайной величины также равна  $\sigma^2 = \langle I \rangle$ , и можно принять стандартное отклонение равным корню квадратному из дисперсии (в приближении бесконечной выборки). Тогда относительное стандартное отклонение равно:

$$S_{\text{отн}} = 1 / \sqrt{\langle I \rangle} \quad (12)$$

В таком случае точность измерения интенсивности может быть улучшена путем увеличения времени накопления сигнала – времени экспозиции. При детектируемой интенсивности в один миллион импульсов относительная ошибка составит 0.001, или одну десятую долю процента. Таким образом, можно достоверно наблюдать даже незначительные изменения в отношениях интенсивностей. Используя выражение для структурной амплитуды, можно рассчитать зависимость соотношения интегральных интенсивностей рефлексов в зависимости от концентрации примесных атомов и вакансий, от их положения в элементарной ячейке. Для подобных расчетов в диссертации использовалась стандартная для таких целей программа PowderCell [132]. Сравнивая экспериментальные соотношения интегральных интенсивностей с рассчитанными, можно делать вывод о концентрации и положении примесных атомов, а также о характере и концентрации вакансий. Стоит отметить, что, поскольку структурная амплитуда зависит не только от атомных факторов рассеяния, но и от размеров ячейки (межплоскостных расстояний), данный метод применим только при малых концентрациях вакансий и примесных атомов, когда можно пренебречь изменением размеров ячейки. Отсюда следует необходимость

существенного (в разы) различия между факторами рассеяния атомов основной матрицы и примесного атома, и, чем больше эта разница, тем больше точность определения концентрации рассматриваемых точечных дефектов. Как видно из таблицы 5, большая разница между атомными факторами рассеяния имеется для Ca и Sr, с одной стороны, и Er, с другой. Поэтому в данной диссертации методом РСА исследовались, кроме образцов  $\text{CaF}_2$ , образцы CA3ER и SR3ER с различными размерами частиц. Поскольку атомные факторы рассеяния для Ba, Pb и Er почти идентичны, данный метод неприменим для изучения механолегирования флюоритов  $\text{BaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$ .

При изучении изменения отношения интегральных интенсивностей дифракционных пиков удобно исследовать отношения наиболее интенсивных рефлексов, поскольку в этом случае погрешность минимальна. Для  $\text{CaF}_2$  наиболее интенсивными рефлексами в порядке убывания являются (220), (111) и (311). Тем не менее, обработка экспериментальных дифрактограмм беспримесного  $\text{CaF}_2$  показала, что интенсивность дифракционного максимума (111) превышала интенсивность рефлекса (220). Завышенное значение интегральной интенсивности рефлекса (111) могло быть обусловлено текстурой образца – преимущественной ориентации кристаллитов. В свою очередь, образование текстуры могло быть следствием существования у  $\text{CaF}_2$  плоскостей спайности (111). Поскольку текстура образца не позволяла получать достоверные значения интегральной интенсивности дифракционного максимума (111), рефлекс (111) был исключен из рассмотрения. Следующими по интенсивности пиками в дифракционной картине  $\text{CaF}_2$  являются рефлексы (422) и (400). Однако, как было выяснено в результате моделирования дифракционной картины, интенсивности рефлексов (422) и (400) более чем в пять раз менее чувствительны к замещению позиций  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  по сравнению с рефлексом (311). Поэтому максимумы (422) и (400) также нами не рассматривались. Рефлексы (331) и (531) имеют примерно одинаковые с рефлексом (400) значения интенсивностей для исходной структуры, достаточно чувствительны к замещению  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  и подходят для исследования процессов легирования  $\text{CaF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Рефлекс (531),

однако, характеризуется углом дифракции примерно  $113^\circ$ . При таких больших углах инструментальное уширение пиков оказывается столь сильным, что может осложнить расчет их интегральных интенсивностей. Таким образом, для исследования процессов механолегирования  $\text{CaF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  разумным представляется рассматривать соотношения интенсивностей пиков (220), (311) и (331), а именно  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$ .

При исследовании механолегирования  $\text{SrF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  рассматриваются отношения рефлексов (111), (200) и (220), а именно  $I_{200}/I_{111}$  и  $I_{220}/I_{111}$ . Такой выбор обусловлен разным влиянием замещения позиций  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  на отношения рефлексов:  $I_{200}/I_{111}$  с увеличением концентрации растет, а  $I_{220}/I_{111}$  падает. Подобное поведение рефлексов позволяет более надежно исследовать процессы легирования  $\text{SrF}_2$  РЗ ионами, поскольку большинство других возможных факторов, таких, например, как нарушение фокусировки, влияют на интенсивности рефлексов одинаковым образом. Кроме того, рефлексы (111), (200) и (220) наиболее чувствительны к замещению позиций  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ . При исследовании беспримесных образцов  $\text{SrF}_2$  значения отношений  $I_{200}/I_{111}$  и  $I_{220}/I_{111}$  совпадали с расчетными, что позволяет утверждать, что образцы  $\text{SrF}_2$  не обладали текстурой.

Все порошковые дифрактограммы были получены в результате симметричной съемки на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с рентгеновской трубкой с медным анодом в геометрии Брэгга-Брентано со скоростью съемки 0.002 градуса в секунду в диапазоне углов  $2\Theta$  5 – 100 градусов с шагом 0.015 градуса.

Наиболее интенсивными пиками характеристического спектра рентгеновской трубки с медным анодом являются пики  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ) и  $K_\beta$  ( $\lambda = 1.392 \text{ \AA}$ ). Для исключения из спектра  $K_\beta$ -пика применялся никелевый фильтр с границей поглощения  $1.488 \text{ \AA}$ , который входит в стандартное оснащение дифрактометра Bruker D8 Advance. Однако, ввиду того, что  $K_\alpha$ -пик представляет собой дублет пиков  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) и  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.544426 \text{ \AA}$ ) фильтрация никелевым фильтром не приводит к полной монохроматизации излучения. В

соответствии с формулой (9) разным длинам волн соответствуют разные углы дифракции, поэтому экспериментальная дифрактограмма представляет собой сумму двух дифрактограмм, образованных компонентами  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ . Можно сказать, что использование квазимонохроматического излучения приводит к дублетной структуре дифракционных максимумов. Взаимные положения  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  рефлексов, соответствующих одному межплоскостному расстоянию, не являются независимыми, тем не менее, разница углов дифракции  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  пиков не является постоянной и возрастает с ростом угла дифракции. Поскольку все теоретические дифрактограммы рассчитываются для монохроматического  $K_{\alpha 1}$  излучения, в данной работе при обработке экспериментальных данных из каждого рассматриваемого дифракционного максимума выделялась  $K_{\alpha 1}$  составляющая, интегральная интенсивность которой использовалась для дальнейшего анализа.

Ввиду того, что в ходе приготовления образцов не исключено образование новых фаз либо загрязнение образцов, помимо наблюдения за изменением отношения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов, стояла задача контроля фазового состава каждого образца. Поскольку надежность проведения фазового анализа растет с увеличением числа рефлексов каждой фазы, для увеличения количества наблюдаемых рефлексов выбирался достаточно широкий диапазон углов дифракции.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА ИОНАМИ $\text{Er}^{3+}$ ПО СПЕКТРАМ ЭПР

В данной главе методом ЭПР будут изучены частицы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , механохимически легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Исследованы зависимости интенсивности линий ЭПР от размера зерен и от концентрации  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси для данных соединений-матриц.

#### 3.1. Спектроскопия ЭПР механолегируемых ионами $\text{Er}^{3+}$ порошков $\text{MF}_2$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Факт механолегирувания частиц  $\text{CaF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$  наглядно иллюстрируется рисунком 5, где представлены спектры ЭПР смеси  $(0.99 \cdot \text{CaF}_2 + 0.01 \cdot \text{ErF}_3)$  до и после перемалывания, а также спектр ЭПР перемолотого  $\text{ErF}_3$ . Время перемалывания было одинаковым и составляло один час. Спектр ЭПР порошка  $\text{ErF}_3$  не изменяется при перемалывании в течение одного часа. Он представляет собой очень сильно уширенную за счет диполь-дипольного взаимодействия линию с максимумом на  $\sim 250$  мТ. Спектр ЭПР смеси  $(0.99 \cdot \text{CaF}_2 + 0.01 \cdot \text{ErF}_3)$  до перемалывания представлен суперпозицией спектров ЭПР составляющих  $\text{CaF}_2$  и  $\text{ErF}_3$ .

Вклад в сигнал от  $\text{ErF}_3$  для смеси в 100 раз меньше, чем для чистого  $\text{ErF}_3$  и поэтому практически незаметен. Не вызывает сомнений, что после перемалывания смеси в области магнитных полей  $\sim 100$  мТ ( $g = 6.785$ ) проявляется спектр, характерный для кубических центров ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Об этом свидетельствует и совпадение по величине эффективного  $g$  – фактора [108, 110], и форма линии, не проявляющая никакой специфической для анизотропных центров «порошковой» структуры. Компонента в полях  $\sim 340$  мТ ( $g = 1.97$ ) также интересна и важна. Её происхождение будет изложено чуть ниже.



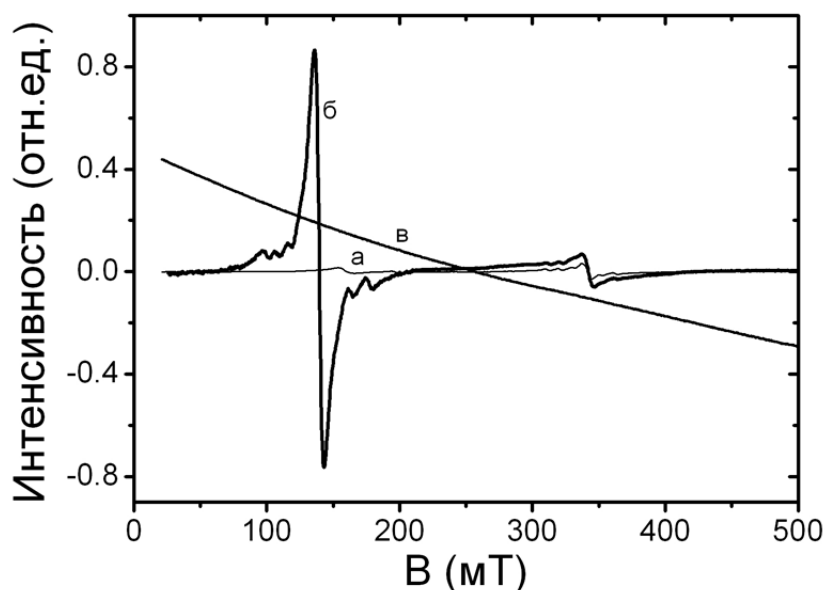


Рисунок 5 - Спектры ЭПР смеси  $(0.99 \cdot \text{CaF}_2 + 0.01 \cdot \text{ErF}_3)$  до (а), после (б) перемалывания и перемолотого  $\text{ErF}_3$  (в).  $T = 15 \text{ K}$ .

В спектрах ЭПР смеси до и после перемалывания есть два сигнала, связанных с присутствием примесей в соли  $\text{CaF}_2$ . Первый, наблюдаемый в области  $g \sim 2$  и проявляющий сверхтонкую структуру из 6 линий, наиболее вероятно, происходит от ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Второй сигнал в полях примерно  $\sim 160 \text{ мТ}$  ( $g \sim 4.3$ ) происходит от небольшой примеси ионов  $\text{Fe}^+$  ( $S = 1$ ) в соли  $\text{CaF}_2$  и в дальнейшем при анализе будет вычтен из спектров ЭПР.

На предмет возможности механолегирования, нами также были исследованы изоструктурные  $\text{CaF}_2$  фториды  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Результаты экспериментов представлены на рисунке 6. Для каждого из этих соединений после перемалывания в смеси с 1 вес. %  $\text{ErF}_3$  в спектре ЭПР проявляется сигнал с максимумом в области  $100 \text{ мТ}$ , имеющий характерную структуру кубических центров ионов  $\text{Er}^{3+}$ : спектр представлен суперпозицией интенсивной бесструктурной линии и восьмерки, присущей единственному нечётному изотопу  $^{167}\text{Er}$ , имеющему ядерный спин  $I = 7/2$  и естественную распространенность 22.95%. Ширина центрального пика для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  идентична в пределах экспериментальной погрешности и равна  $4 \text{ мТ}$ . Ширина для  $\text{BaF}_2$  заметно больше и составляет  $\sim 7 \text{ мТ}$ . На основании полученных результатов можно утверждать,

что фторидные кристаллы со структурой флюорита  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr$  и  $Ba$ ) характеризуются высокой склонностью к механолегированию ионами  $Er^{3+}$  с образованием примесных центров кубической симметрии.

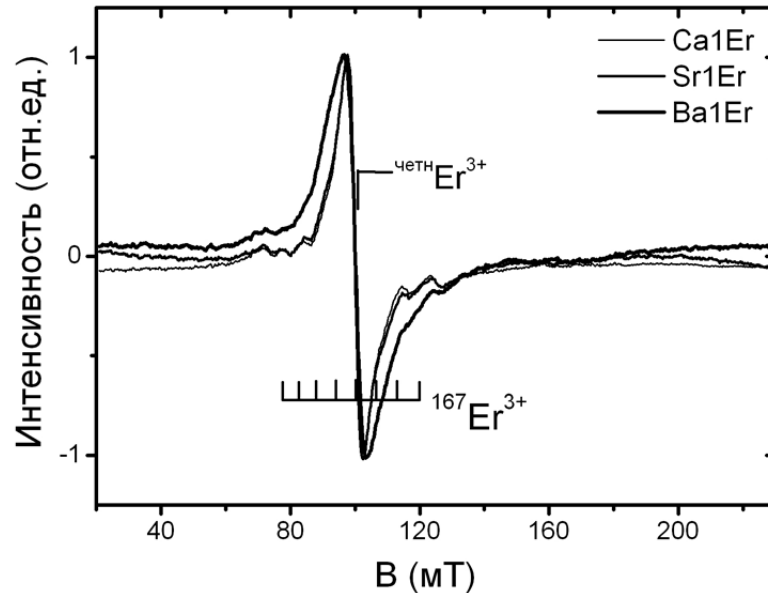


Рисунок 6 - Спектры ЭПР образцов CA1ER, SR1ER и BA1ER;  $T = 15$  K.

Для лучшего понимания процессов механолегирования фторидов ионами  $Er^{3+}$ , нами были исследованы зависимости интенсивности спектров ЭПР от размера частиц для серий образцов CA3ER, SR3ER и BA3ER. Спектры ЭПР образцов CA3ER, измеренные в одинаковых условиях с интенсивностью, нормированной на массу образца, показаны на рисунке 7. Видно, что интенсивность линий уменьшается с увеличением размера частиц. На рисунке 8 изображены зависимости интенсивностей линий (амплитуда от максимума до минимума) для компонент, наблюдаемых на  $g = 6.785$  и  $g = 1.97$  от среднего размера частиц  $\langle d \rangle$  с  $\langle d \rangle^{-1}$  по оси абсцисс и их аппроксимации прямыми. Следование линейной зависимости (коэффициент корреляции  $R = 0.975$  для линии на  $g = 6.785$  и  $R = 0.997$  для линии на  $g = 1.97$ ) явно указывает, что интенсивности компонент на  $g = 6.785$  и  $g = 1.97$ , преобладающих в спектрах, пропорциональны  $\langle d \rangle^{-1}$ , где  $\langle d \rangle$  - средний размер частицы в образце. Объем и поверхность частицы связаны как  $S/V \propto \langle d \rangle^{-1}$ . Объем частиц достаточно большого размера (наш случай) строго

пропорционален массе. Поэтому при нормировке интенсивности спектров на массу образца площадь поверхности частиц оказывается пропорциональной  $\langle d \rangle^{-1}$ .

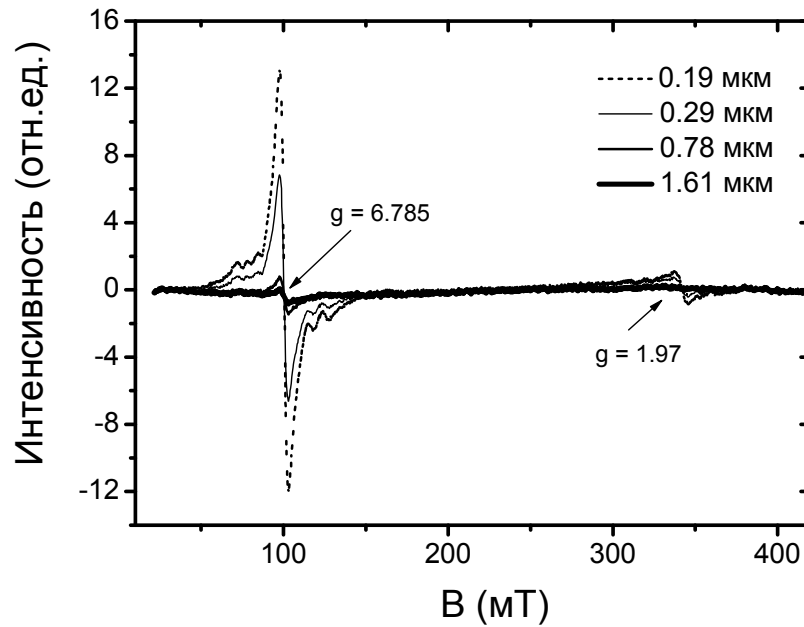


Рисунок 7 - Спектры ЭПР серии образцов САЗЕР с различными размерами зерен, нормированные на массу образца;  $T = 15$  К.

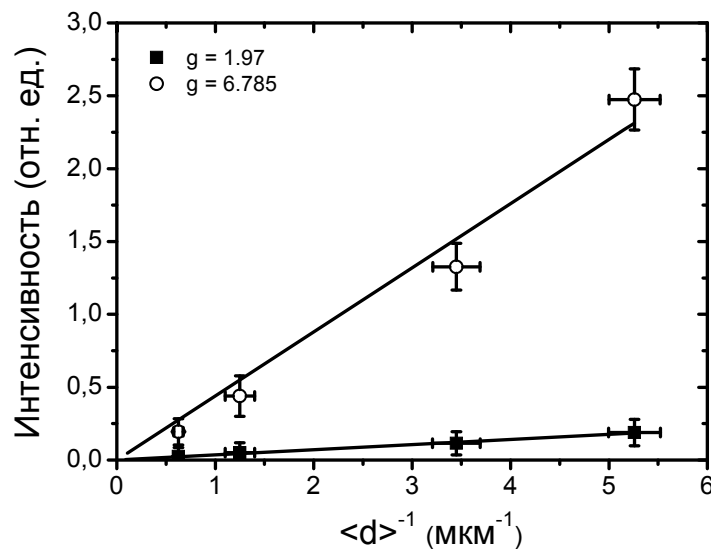


Рисунок 8 - Зависимости интенсивностей линий ЭПР на  $g = 6.785$  и  $g = 1.97$  от размера зерен и их линейные аппроксимации.

Описанное наблюдение показывает, что центры, ответственные за сигналы на  $g = 6.785$  и  $g = 1.97$ , локализованы в тонком (по сравнению с размером частицы)

приповерхностном слое частиц  $\text{CaF}_2$ . Сигнал на  $g = 1.97$ , наиболее вероятно, отвечает собственным поверхностным дефектам  $\text{CaF}_2$ . В этом случае, спектральная компонента на  $g = 1.97$  может использоваться для оценки среднего размера частиц  $\text{CaF}_2$ , приготовленных путем перемалывания.

Сигнал на  $g = 6.785$  явно относится к одиночным ионам  $\text{Er}^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле. Приповерхностный слой толщиной в несколько постоянных решетки обычно является сильно искаженным и содержит много дефектов. Как следствие, примесь, попадающая в такой слой, оказывается в кристаллическом поле, существенно отличающемся от характерного для монокристалла. Поэтому естественно ожидать, что спектры ЭПР примесных ионов, локализованных в приповерхностном слое частиц, будут сильно уширенными. Однако, как показано далее, наблюдаемый спектр ионов  $\text{Er}^{3+}$  был практически идентичен спектру центров  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии в монокристалле  $\text{CaF}_2$ .

Абсолютное значение поглощения в СВЧ-диапазоне, регистрируемое для образца СА1ЕР и монокристалла  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$  с 0.8 вес %  $\text{ErF}_3$  в исходной шихте, позволило нам оценить поверхностную плотность механолегированных центров  $\text{Er}^{3+}$ . Мы обнаружили, что перемалывание смеси  $(0.99 \cdot \text{CaF}_2 + 0.01 \cdot \text{ErF}_3)$  в течение 12 часов дает поверхностную плотность ионов  $\text{Er}^{3+} \sim 0.1 \text{ нм}^{-2}$ , или  $\sim 10^4$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  на 1 частицу размером 190 нм.

Анализируя спектры ЭПР для серий образцов SR3ER (рисунок 9) и ВА3ER (рисунок 10) с различными размерами частиц, можно утверждать, что ситуации, аналогичной наблюдаемой для СА3ER, не реализуется. На рисунке 11 представлены зависимости интенсивности линий ЭПР на  $g = 6.785$  от размера зерен для изучаемых СА3ER, SR3ER и ВА3ER и их аппроксимации линейными функциями. Какой-либо выраженной, а, тем более, систематической, зависимости интенсивности линий от размера зерен в образце SR3ER не обнаружено. Более того, концентрация ионов  $\text{Er}^{3+}$  во всех образцах примерно одинакова.

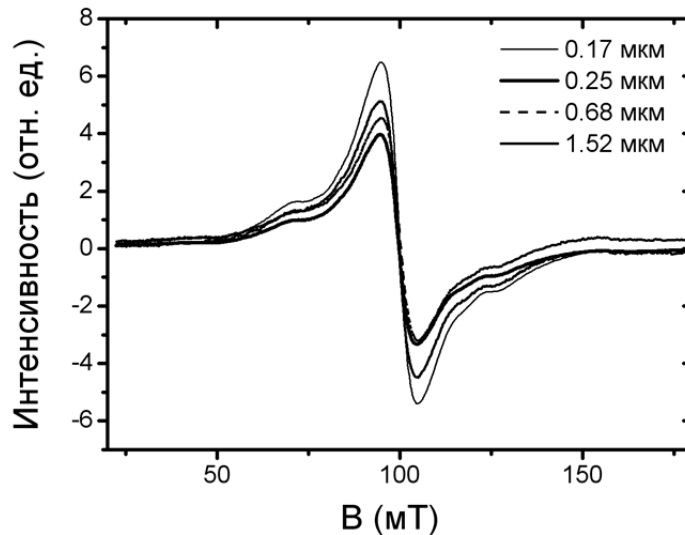


Рисунок 9 - Спектры ЭПР серии образцов SR3ER с различными размерами зерен, нормированные на массу образца;  $T = 15$  К.

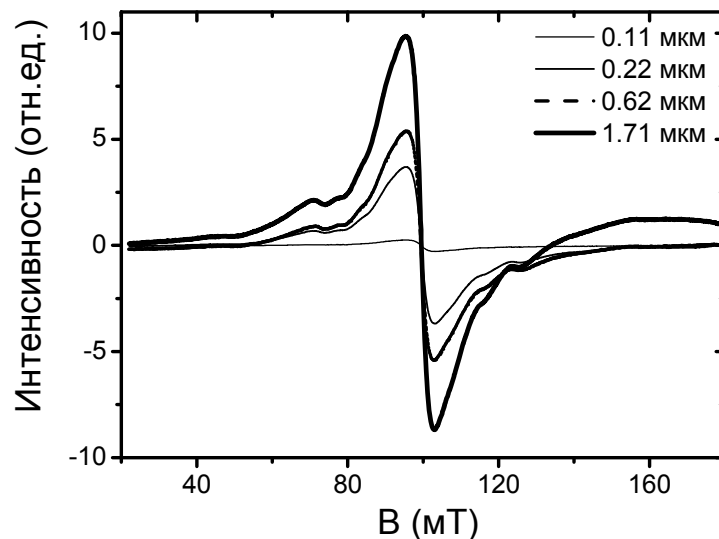


Рисунок 10 - Спектры ЭПР серии образцов VA3ER с различными размерами зерен нормированные на массу образца;  $T = 15$  К.

Некоторый разброс в интенсивностях спектров может быть связан с погрешностью в определении массы образца, связанной с небольшим его количеством и плохо контролируемой долей, остающейся на внутренней поверхности трубки, в которую образец помещался для измерения спектра ЭПР. Отсутствие зависимости интенсивности от размера частиц, на наш взгляд,

указывает на тот факт, что частицы  $\text{SrF}_2$  оказываются практически однородно легированными ионами  $\text{Er}^{3+}$ .

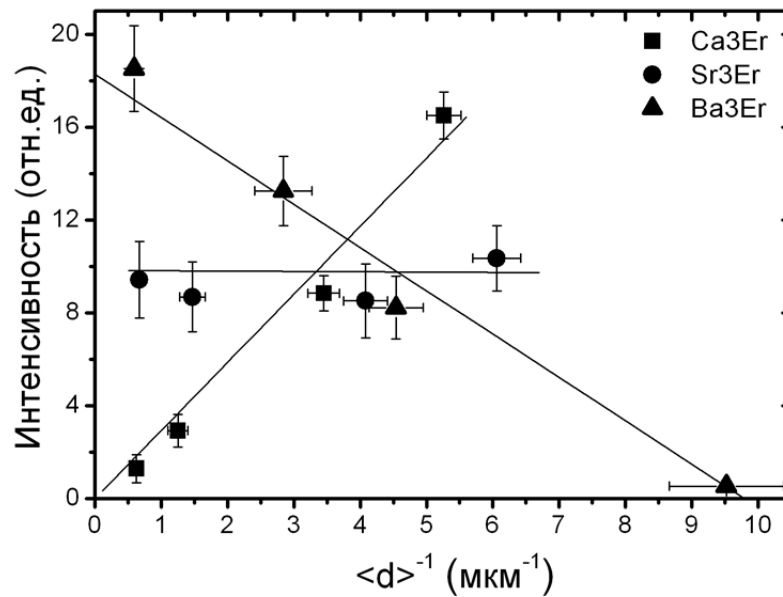


Рисунок 11 - Зависимости интенсивности линий ЭПР на  $g = 6.785$  от размера зерен для CA3ER (квадрат), SR3ER (круг) и BA3ER (треугольник) и их аппроксимации линейными функциями.

Аппроксимация зависимости интенсивности спектра ЭПР от размера зерен линейной функцией для BA3ER также неплохо описывает экспериментальные данные, однако наклон прямой, в отличие от CA3ER, отрицателен. Такой факт можно объяснить тем, что существует приповерхностный слой, который не вносит вклада в наблюдаемый сигнал примесных центров  $\text{Er}^{3+}$ . В этом случае при уменьшении размера частиц рост объемной доли обедненной примесью поверхности приводит к линейному по  $\langle d \rangle^{-1}$  ослаблению сигнала ЭПР. Более того, при достижении определенного (малого) размера «поверхность» может занять весь объем частицы. В самом деле, сигнал от самой мелкой фракции механосинтезированного образца BA3ER оказывается весьма слабым (рисунок 10).

Таким образом, результат механосинтеза существенно различается для образцов CA3ER, SR3ER и BA3ER: все три вещества-матрицы демонстрируют разную зависимость интенсивности спектра ЭПР от размера частиц. Также представляется очевидным, что случаи SR3ER и BA3ER невозможно описать в

рамках модели, предложенной нами в [133] несмотря на наличие идеальных плоскостей спайности в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , примесные центры  $\text{Er}^{3+}$  не локализованы на поверхности. Таким образом, либо ситуации в каждом из трех соединений ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) уникальны, либо требуется иная модель, которая была бы способна объяснить наблюдения для  $\text{MF}_2$ .

### 3.2. Механизмы механолегирования частиц $\text{MF}_2$ ионами $\text{Er}^{3+}$

Настоящий параграф посвящен поиску эмпирической модели, которая позволила бы универсальным способом описать результаты экспериментов по механолегированию порошков  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ , а именно:

1. природу образования примесных центров РЗ ионов кубической симметрии;
2. локализацию примесей в тонком приповерхностном слое в случае  $\text{CaF}_2$  и в объеме частиц для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ;
3. наличие приповерхностного слоя, обедненного примесными РЗ ионами, как минимум, в  $\text{BaF}_2$ .

Такая универсальная модель, на наш взгляд, может быть основана на модели “ядро + две оболочки”, привлекаемой, например, для описания свойств порошков  $\text{LiTmF}_4$  [41] и  $\text{MgO}$  [102].

Кристаллическая структура соединений  $\text{MF}_2$  идентична, различие между соединениями заключается лишь в значениях ионных радиусов катионов, равных для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в восьмикратном окружении 1.12 Å, 1.26 Å и 1.42 Å, и, соответственно [134], в значениях постоянной решетки (таблица 1). При этом ионный радиус  $\text{Er}^{3+}$  равен 1.004 Å. Во всех случаях  $R_i(\text{Er}^{3+}) < R_i(\text{M})$ , однако различие в ионных радиусах возрастает примерно в 1.2 и 1.4 раза при переходе от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , соответственно. Кроме того, поскольку в процессе механосинтеза осуществляется интенсивное механическое воздействие на частицы, отметим значительную разницу в величинах постоянных упругой жесткости для всех  $\text{MF}_2$  (таблица 2). Поскольку воздействие на частицы

(создаваемое напряжение) можно считать одинаковым для разных образцов, деформации, возникающие при перемалывании, будут заметно различаться вследствие различий в постоянных упругой жесткости.

В случаях SR3ER и BA3ER, примесь ионов  $\text{Er}^{3+}$  присутствует в самых “глубоких” областях частиц. Это позволяет предположить, что основным механизмом легирования частиц ионами  $\text{Er}^{3+}$  является механоактивированная диффузия. Соответственно, можно выделить в качестве параметра модели глубину механоактивированной диффузии  $L_D^{MA}$ , разделяющей беспримесное ядро и легированную оболочку.

Однако, в частицах BA3ER, судя по зависимости интенсивности сигнала ЭПР от размера зерен, имеется внешняя оболочка, обеднённая ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Данный факт можно связать с хорошо известным для керамических материалов явлением сегрегации примесей на границы зерен [135, 136]. Ионы  $\text{Er}^{3+}$  являются чужеродными по отношению к замещаемым катионам решетки, как минимум, в отношении их заряда, и при внедрении повышают энергию частиц. Сегрегация примесей (при её возможности), таким образом, является реализацией стремления системы к минимуму потенциальной энергии.

Наличие обедненного примесью поверхностного слоя нельзя отрицать и для частиц CA3ER и SR3ER. Если толщина этого слоя мала по сравнению с размером частиц (случай SR3ER) либо с глубиной механоактивированной диффузии (случай CA3ER), его наличие не проявится в зависимостях от размера частиц. Если считать, что “исходным” состоянием непосредственно после окончания процедуры механосинтеза SR3ER и BA3ER является равномерно распределенная по всему объему частиц примесь  $\text{Er}^{3+}$ , то можно предположить, что толщина обеднённого примесью слоя  $L_{ce2}$  связана с величиной постоянной решетки: в более “рыхлом”  $\text{BaF}_2$ , величина  $L_{ce2}$  сопоставима с размером самых мелких частиц, а в  $\text{SrF}_2$  – намного меньше его. В частицах  $\text{CaF}_2$ , очевидно,  $L_{ce2} < L_D^{MA}$ .

На рисунке 12 схематически показано распределение примесных ионов  $\text{Er}^{3+}$



в механосинтезированных частицах CA3ER, SR3ER и BA3ER.

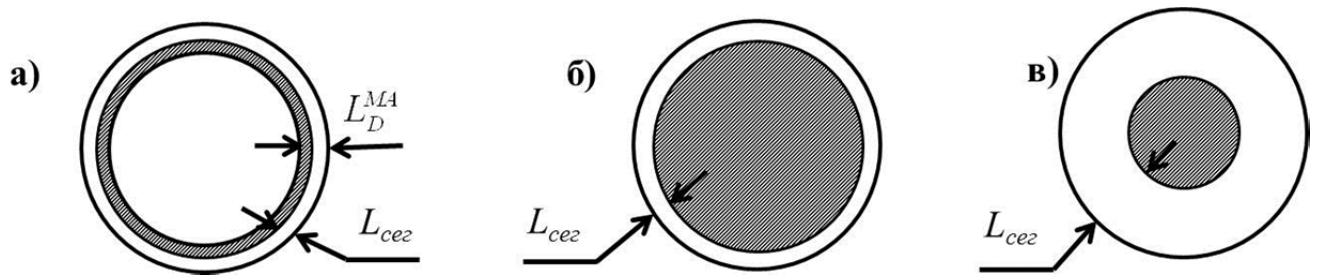


Рисунок 12 - Схематические модели механосинтезированных частиц CA3ER (а), SR3ER (б) и BA3ER (в). Заштрихованная область соответствует локализации ионов  $Er^{3+}$ .

Все три составляющих – ядро и две оболочки – наличествуют лишь в частицах CA3ER. В связи с большой эффективностью механоактивированной диффузии ионов  $Er^{3+}$  в соединениях  $SrF_2$  и  $BaF_2$ , свободное от примеси ядро в них отсутствует. Практически весь объем частиц  $SrF_2$  оказывается равномерно легированным, а частицы  $BaF_2$  характеризуются значительной толщиной слоя, примесь из которого сегрегируется на поверхность частиц. Отсутствие сигнала от сегрегированной примеси можно объяснить высокой концентрацией парамагнитных ионов  $Er^{3+}$  на поверхности, и, соответственно, сильного уширения сигнала за счет диполь - дипольного взаимодействия и плохо определенного окружения.

На основе имеющихся экспериментальных данных можно дать следующие оценки на характерные масштабы механоактивированной диффузии  $L_D^{MA}$  и толщины сегрегированного слоя  $L_{seg}$ . Итак,  $L_D^{MA} \ll 100$  нм для частиц CA3ER,  $L_D^{MA} \geq 0.75$  мкм и  $L_D^{MA} \geq 0.8$  мкм для SR3ER и BA3ER, соответственно. Глубина сегрегации примеси составляет  $L_{seg} \ll 20$  нм для CA3ER,  $L_{seg} \ll 80$  нм и  $L_{seg} \approx 50$  нм для SR3ER и BA3ER, соответственно. Проникновение примеси на глубину в несколько микрометров, вообще говоря, вызывает удивление. Каков механизм, обеспечивающий столь эффективную диффузию примеси в

кристаллическую матрицу при комнатной температуре? На наш взгляд, ответ на этот вопрос следует искать, исходя из рассмотрения неравновесных состояний матриц-флюоритов, возникающих и релаксирующих в ходе перемалывания. При перемалывании в частицах создаются деформации, превышающие предел прочности. Предел упругости, очевидно, также преодолевается. При пластической деформации флюоритов  $MF_2$  задействуются имеющиеся в них системы активного скольжения, о которых говорилось в параграфе 1.2. Как следствие, формируется большое число дислокаций, динамика которых, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества неравновесных дефектов - вакансий. Градиент упругих напряжений вызывает дрейфовую подвижность вакансий. Представляется, что генерация такого рода дефектов при наличии во флюоритах систем активного скольжения [69], определяющих предпочтительные направления сдвиговых пластических деформаций, и их последующая релаксация, могут лежать в основе процесса высокоэффективной механоактивированной диффузии в кристаллических соединениях ряда флюорита.

То есть, в зависимости от величин постоянных упругой жесткости, при идентичной интенсивности воздействия в разных соединениях будет создаваться разная неравновесная концентрация вакансий, необходимых для осуществления диффузии примеси внутрь частиц. Соответственно, глубина диффузии для разных матриц оказывается различной. Чем более жесток материал, тем при заданном напряжении меньше величина деформации, тем меньше вероятность выхода за предел упругости и, соответственно, меньше концентрация неравновесных вакансий. “Рыхлость” кристаллов определяет как глубину диффузии, так и толщину сегрегированного слоя. Упругие константы при заданной интенсивности воздействия определяют скорость генерации вакансий. Таким образом, согласно предложенной модели, глубина механоактивированной диффузии  $L_D^{MA}$  PЗ ионов внутрь кристаллических частиц флюоритов определяется, главным образом, постоянными упругой жесткости материала – матрицы и постоянными

кристаллической решетки. Толщина поверхностного слоя, из которого примесь сегрегируется, на наш взгляд, может быть связана с различием в ионных радиусах примесного РЗ иона и замещаемого им катиона решетки, т.е. также с постоянной решетки.

Как было сказано в параграфе 2.1, при приготовлении образцов с использованием шаровой мельницы, механолегирования флюоритов РЗ ионами обнаружено не было. Это связано с тем, что в шаровой мельнице возникновение деформаций типа сдвиг и скольжение маловероятны, так как основное ее назначение заключается в измельчении материала.

### **3.3. Исследование концентрационной зависимости механолегированных ионами $\text{Er}^{3+}$ порошков $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$**

Одной из интересовавших нас закономерностей являлась зависимость концентрации механолегированных центров, а также их качественного состава, от массовой доли  $\eta$  соли  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси  $[(1-\eta)\cdot M\text{F}_2 + \eta\cdot \text{ErF}_3]$ , где  $M = \text{Ca}$  и  $\text{Sr}$ . Спектры ЭПР образцов  $\text{CA}(0.1-30)\text{ER}$  (первая серия) и  $\text{SR}(0.1-30)\text{ER}$ , нормированные на массу образцов, приведены на рисунке 13 и 14, соответственно. Спектры ЭПР второй серии для образцов  $\text{CA}(0.1-30)\text{ER}$  были очень близки к спектрам, представленным на рисунке 13 как по структуре, так и по интенсивности. Первая серия отличалась от второй лишь предварительным перемалыванием соли  $\text{CaF}_2$  в течение 20 минут.

Все спектры ЭПР содержат компоненту, наблюдаемую на  $g \sim 6.785$ . Как было уже описано ранее, эта компонента хорошо согласуется со свойствами примесного центра иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . В области концентраций  $\eta \leq 1$  вес.%  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси спектр ионов  $\text{Er}^{3+}$  растет по интенсивности, оставаясь практически неизменным по форме. В образцах с концентрацией менее 3 вес.%  $\text{ErF}_3$  четко проявлен спектр изотопа  $^{167}\text{Er}$ , имеющий характерную сверхтонкую структуру из восьми компонент.

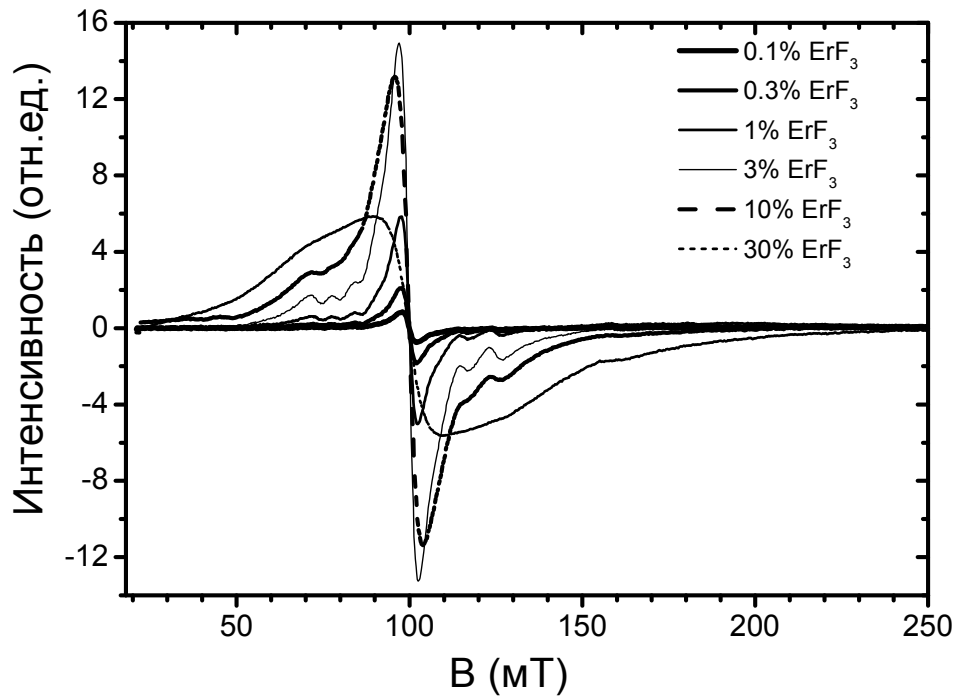


Рисунок 13 - Спектры ЭПР образцов CA0.1ER, CA0.3ER, CA1ER, CA3ER, CA10ER и CA30ER, перемолотых в течение одного часа;  $T = 15$  К. Интенсивности спектров нормированы на массы образцов.

Тенденция образования кубических центров  $\text{Er}^{3+}$  преобладает вплоть до концентрации 10 вес. %  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси. В кристаллическом  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$  уже при концентрации иона  $\text{Er}^{3+}$  не выше 0.1 вес. % образуются и начинают доминировать различные центры аксиальной симметрии (таблица 6) [112, 137]. Мы не обнаружили сигналов ЭПР на  $g$  – факторах, приведенных в таблице 6, а только типичный спектр кубических центров  $\text{Er}^{3+}$ .

С увеличением концентрации  $\text{ErF}_3$  в исходной смеси в спектре ЭПР образцов проявляется двойкий эффект. Во-первых, постепенно увеличивается ширина спектральных компонент, отвечающих кубическим центрам  $\text{Er}^{3+}$ . Во-вторых, наблюдается выраженное перераспределение интенсивности спектра от узких хорошо определенных сигналов кубических центров в пользу широких крыльев. Отметим, что широкая бесструктурная линия присутствует в спектрах ЭПР образцов даже при малых концентрациях  $\text{ErF}_3$  в перемалываемой смеси. Это

видно из сопоставления спектров ЭПР образца CA1ER и монокристалла  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ , представленных на рисунке 15. Её происхождение будет обсуждаться в главе 4.

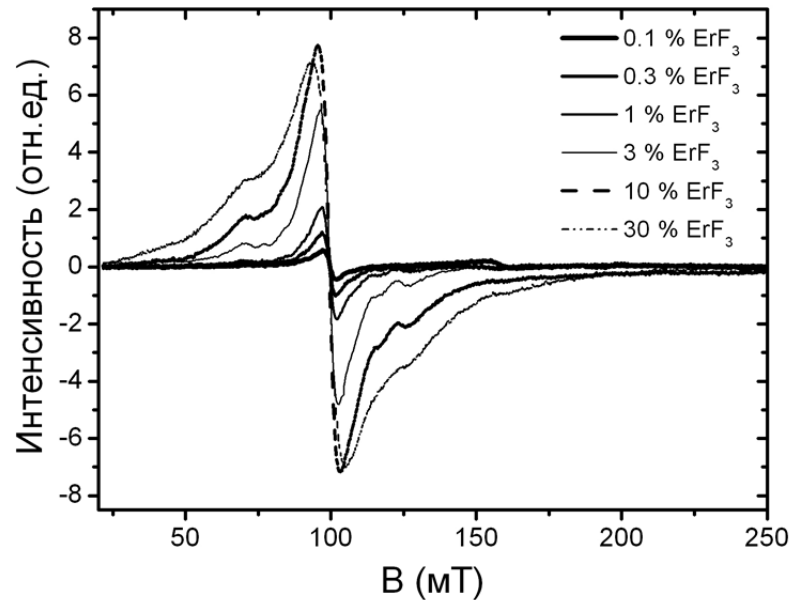


Рисунок 14 - Спектры ЭПР образцов SR0.1ER, SR0.3ER, SR1ER, SR3ER, SR10ER и SR30ER, перемолотых в течение одного часа;  $T = 15$  К. Интенсивности спектров нормированы на массы образцов.

На рисунке 16 представлены концентрационные зависимости линий ЭПР, наблюдаемых на  $g = 6.785$  для  $\text{CaF}_2$  (первая и вторая серии) и  $\text{SrF}_2$ . Зависимости хорошо описываются степенной функцией вида  $I_{\text{инт}} = A \cdot \eta^\alpha$ , где  $I_{\text{инт}}$  – интегральная интенсивность линии ЭПР. Полученные значения показателя степени для  $\text{CaF}_2(\text{I})$  и  $\text{CaF}_2(\text{II})$  равны  $0.87 \pm 0.04$  и  $0.79 \pm 0.04$ , соответственно. Для  $\text{SrF}_2$   $\alpha$  составляет  $0.84 \pm 0.04$ .

Таблица 6 - Значения g-факторов примесных центров  $\text{Er}^{3+}$  в монокристаллических  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [108, 124, 137].

Позиция	Кубич.		Тетрагон. $\text{CaF}_2$ (I)	Тетрагон. $\text{CaF}_2$ (II)	Триг. (I) $\text{CaF}_2$ (I)	Триг. (II) $\text{CaF}_2$ (II)	Триг. $\text{SrF}_2$
	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$					
$g_{\parallel}$	$6.785 \pm 0.002$	$6.803 \pm 0.020$	$7.78 \pm 0.02$	$1.746 \pm 0.002$	$3.30 \pm 0.01$	$2.206 \pm 0.007$	$6.179 \pm 0.010$
$g_{\perp}$			$6.254 \pm 0.005$	$9.16 \pm 0.01$	$8.54 \pm 0.02$	$8.843 \pm 0.010$	$7.054 \pm 0.010$

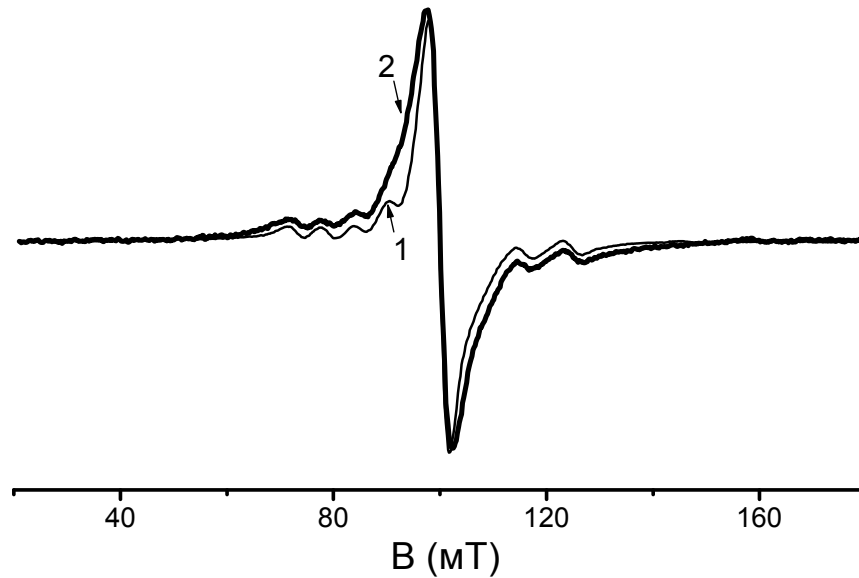


Рисунок 15 - Спектры ЭПР монокристалла  $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}$  с 0.8 вес %  $\text{ErF}_3$  при исходной загрузке (1) и образца CA1ER (2);  $T = 15 \text{ K}$ . Интенсивности пиков двух спектров подогнаны друг к другу.

Чтобы понять природу такого характера зависимостей, можно рассмотреть два предельных случая, которые могут быть реализованы в процессе механолегирования:

- первый случай отвечает “мягкому” по отношению к  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  активатору ( $\text{ErF}_3$ ). Подразумевается, что в этом пределе соединение примеси, используемое для механолегирования, полностью преобразуется в парамагнитные одиночные центры  $\text{Er}^{3+}$ . При этом, очевидно, интегральная интенсивность спектра ЭПР будет пропорциональна концентрации  $\eta$  и, соответственно,  $\alpha = 1$ ;

- второй предел отвечает «твердому» по отношению к  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  активатору. При этом лишь очень тонкий поверхностный слой частиц  $\text{ErF}_3$  перейдет в одиночные центры иона  $\text{Er}^{3+}$ . Тогда интенсивность спектра будет пропорциональна площади легируемых частиц:  $I_{\text{инт}} \propto S_{\text{нов}} \propto V^{2/3} \propto m^{2/3} \propto \eta^{2/3}$ , т.е.  $\alpha = 2/3$ .

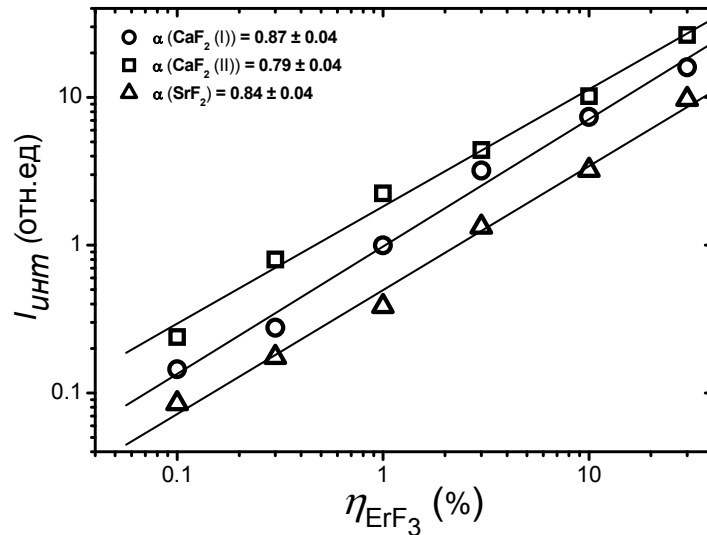


Рисунок 16 - Зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР ( $g = 6.785$ ) ионов  $\text{Er}^{3+}$  в механолегированных порошках  $\text{CaF}_2(\text{I})$  (круг),  $\text{CaF}_2(\text{II})$  (квадрат) и  $\text{SrF}_2$  (треугольник) и их аппроксимации степенными функциями.  $\alpha = 0.87 \pm 0.04$   $\text{CaF}_2(\text{I})$ ,  $0.79 \pm 0.04$   $\text{CaF}_2(\text{II})$  и  $0.84 \pm 0.04$  ( $\text{SrF}_2$ ).

Оба случая являются предельными и на практике, скорее всего, не реализуются. Поэтому вполне можно ожидать проявление неких промежуточных случаев, что мы и наблюдаем в эксперименте.

### 3.4. Заключение по главе

Результаты, представленные в данной главе, могут быть обобщены следующим образом. Фторидные кристаллы со структурой флюорита  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ ) характеризуются высокой эффективностью механолегирования ионами  $\text{Er}^{3+}$  с образованием примесных центров одиночных ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии. Исследования зависимостей интенсивности спектров ЭПР от размера частиц показывают, что процесс механолегирования ионами  $\text{Er}^{3+}$  реализуется различным образом для матриц  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . В случае  $\text{CaF}_2$  примесные центры локализуются в очень тонком приповерхностном слое частиц  $\text{CaF}_2$ , в  $\text{SrF}_2$  примесь распределяется по объему частиц, а в  $\text{BaF}_2$  образуется слой

конечной толщины, для которого вероятность легирования в процессе механосинтеза очень мала, и примесь РЗ элемента локализуется в ядре крупных частиц. Полученные данные объяснены в предположении, что результат механосинтеза частиц фторидов со структурой флюорита, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ , при комнатной температуре определяется двумя процессами – механоактивированной диффузией РЗ ионов внутрь частиц, осуществляемой благодаря образованию неравновесных дефектов – вакансий, и сегрегацией ионов примеси на границы зерен. При этом характерные масштабы для образцов САЗЕР, SRЗЕР и ВАЗЕР значительно различаются. Количество механолегированных центров РЗ ионов пропорционально  $\eta^\alpha$ , где  $\eta$  - массовая доля РЗ фторида в исходной смеси, а  $\alpha \sim 0.8$ . Одиночные центры ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии доминируют в спектрах ЭПР вплоть до  $\eta = 0.1$ .



## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ ИОНОВ $\text{Er}^{3+}$ В НАНОПОРОШКАХ $\text{CaF}_2$ И $\text{SrF}_2$

### 4.1. Исследование механоактивированной диффузии ионов $\text{Er}^{3+}$ в нанопорошках $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$ методом рентгеноструктурного анализа

Для определения замещаемой в частицах  $\text{MF}_2$  кристаллографической позиции и оценки концентрации примеси ионов  $\text{Er}^{3+}$  в полученных образцах был использован метод РСА. Поскольку атомные фактора рассеяния атомов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  отличаются примерно в 4-5 раз, а атомов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в 2-3 раза, данный подход оказывается применим. Процесс легирования проявится наиболее объективным образом в изменении отношений интегральных интенсивностей характерных дифракционных пиков, как описано в параграфе 2.3.

Для оценки ожидаемой величины эффекта с использованием программы PowderCell [132] были рассчитаны диффрактограммы изучаемых фторидов, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ . При этом предполагалось, что атомы  $\text{Er}^{3+}$  занимают позицию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , соответственно. Были исследованы зависимости от уровня легирования отношений интегральных интенсивностей дифракционных пиков  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$  в случае  $\text{CaF}_2$ , и  $I_{200}/I_{111}$  и  $I_{220}/I_{111}$  в случае  $\text{SrF}_2$  (рисунок 17). В обоих случаях рассматривалось отношение к наиболее интенсивному рефлексу. Отметим, что полученные из эксперимента значения отношений  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$  для  $\text{CaF}_2$  до перемалывания составили  $(31.5 \pm 0.2)\%$  и  $(11.4 \pm 0.2)\%$ , соответственно. Для  $\text{SrF}_2$  отношения  $I_{200}/I_{111}$  и  $I_{220}/I_{111}$  были равны  $(15.0 \pm 0.2)\%$  и  $(76.9 \pm 0.2)\%$ .

На рисунке 18 представлены диффрактограммы порошков  $\text{CaF}_2$  и смеси  $(0.97 \cdot \text{CaF}_2 + 0.03 \cdot \text{ErF}_3)$ , перемолотых в течение 12 часов. Видно, что, с одной стороны, положения дифракционных максимумов двух образцов не различаются. С другой, ширина дифракционного пика для смеси заметно больше, чем для беспримесного  $\text{CaF}_2$ . Первое наблюдение свидетельствует, что средние значения

межплоскостных расстояний при механохимическом легировании эрбием сохраняются. Увеличение ширины максимума говорит о нарастающем разбросе этих расстояний около среднего при внедрении ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

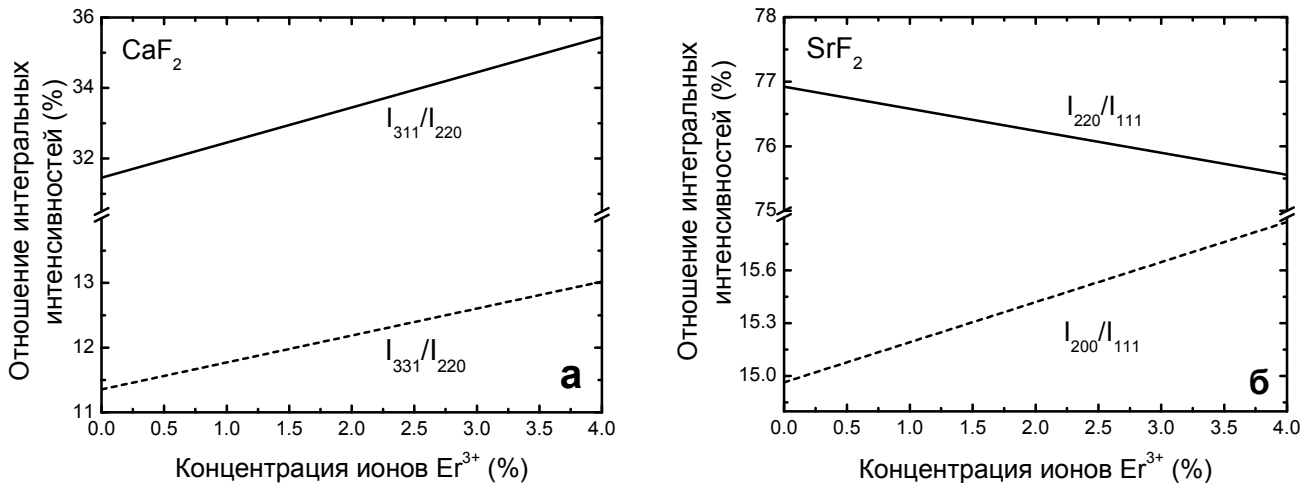


Рисунок 17 - Рассчитанные с помощью программы PowderCell отношения интегральных интенсивностей  $I_{311}/I_{220}$  (а) и  $I_{220}/I_{111}$  (б) (сплошные линии),  $I_{331}/I_{220}$  (а) и  $I_{200}/I_{111}$  (б) (пунктирные линии) пиков рентгеновской дифрактограммы как функции концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$ , замещающих катионные позиции.

На рисунке 19 представлены зависимости отношений интегральных интенсивностей рефлексов от размера частиц для образцов САЗЕР, полученных методом механосинтеза (сплошные символы).

Из зависимостей для САЗЕР видно, что:

- наблюдается выраженная зависимость обоих исследуемых отношений от размера частиц  $\langle d \rangle$ , причем близкая к пропорциональности  $\langle d \rangle^{-1}$ ;
- для самой мелкой фракции САЗЕР отношение  $I_{311}/I_{220}$  выросло на  $(1.5 \pm 0.2)\%$ , а  $I_{331}/I_{220}$  - на  $(1.1 \pm 0.2)\%$  по сравнению с величинами для беспримесного  $\text{CaF}_2$  до перемалывания;
- для фракций с  $\langle d \rangle \leq 1.61$  мкм отношения интенсивностей рефлексов принимают значения, большие характерных для кристаллического чистого  $\text{CaF}_2$ , а для фракций с крупными зернами ( $\langle d \rangle > 1.61$  мкм) – меньшие.

Пропорциональность отношений интенсивностей величине  $\langle d \rangle^{-1}$  по сути воспроизводит данные ЭПР, согласно которым концентрация примесных ионов  $\text{Er}^{3+}$  в порошках  $\text{CaF}_2$  росла как  $\langle d \rangle^{-1}$  (параграф 3.1). Подобная прямая корреляция между данными ЭПР и рентгеноструктурного анализа, во-первых, подтверждает локализацию примеси ионов  $\text{Er}^{3+}$  в тонком приповерхностном слое частиц  $\text{CaF}_2$ , а во-вторых, одновременное нарастание величин обоих исследуемых отношений, согласно рисунку 17 (а), отвечает замещению в процессе механосинтеза позиций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Для самой мелкодисперсной фракции наблюдаемые отклонения отношений интенсивностей отвечают доле ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\eta \sim 0.015$ . Тот факт, что для крупнозернистых фракций ( $\langle d \rangle \geq 1.61$  мкм) оба отношения становятся меньше, чем для беспримесного кристаллического порошка, в рамках простой модели катионного замещения объяснить невозможно.

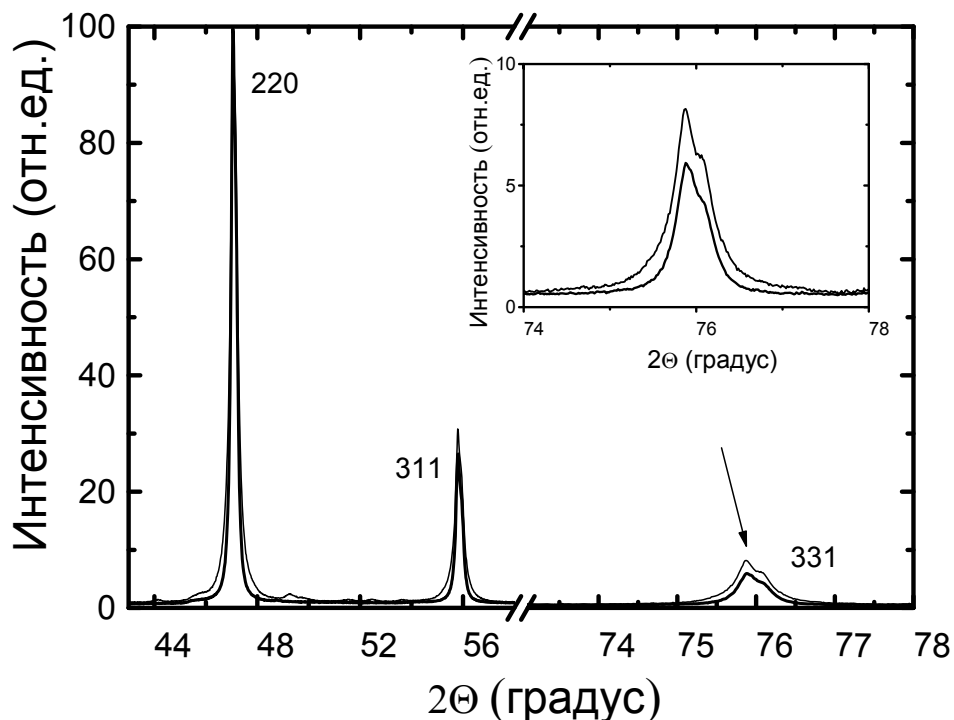


Рисунок 18 - Дифрактограммы мелкодисперсных порошков  $\text{CaF}_2$  (жирная линия) и смеси  $(0.97 \cdot \text{CaF}_2 + 0.03 \cdot \text{ErF}_3)$  (тонкая линия) после перемалывания в течение 12 часов;  $T = 300$  К. Дифрактограммы нормированы на интенсивность рефлекса 220.

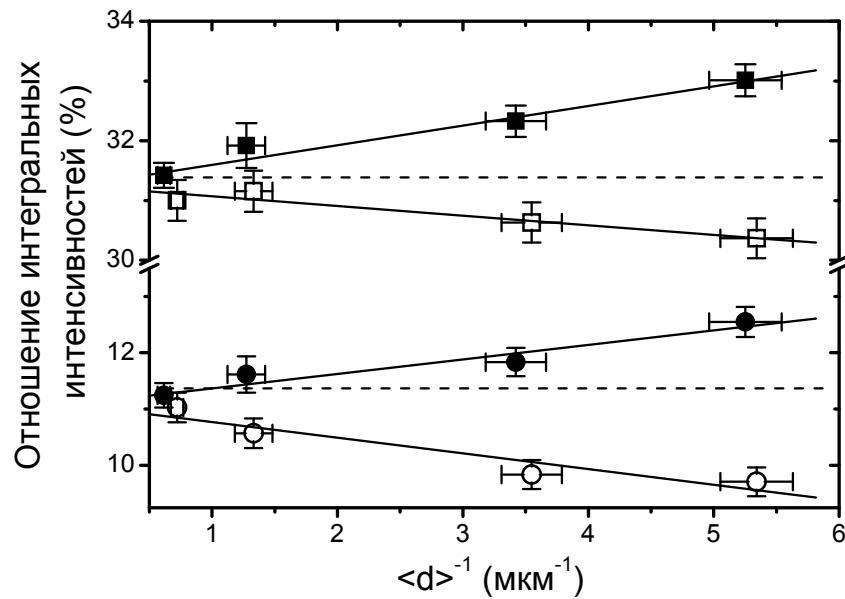


Рисунок 19 - Отношения интегральных интенсивностей  $I_{311}/I_{220}$  (квадраты) и  $I_{331}/I_{220}$  (круги) пиков рентгеновской дифрактограммы для образцов САЗЕР (сплошные символы) и беспримесного CaF<sub>2</sub> (пустые символы) и немолотого беспримесного CaF<sub>2</sub> (пунктирные линии). Линии получены методом наименьших квадратов.

Для выяснения причины такого хода зависимости нами была проделана следующая серия экспериментов. Во-первых, были приготовлены и исследованы методом РСА образцы беспримесных порошков CaF<sub>2</sub>, перемолотых в течение 2, 4, 8 и 12 часов. Результаты представлены на рисунке 20. Было обнаружено, что с увеличением времени перемалывания отношения интенсивностей рефлексов  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$  уменьшаются. Уменьшение обоих отношений относительно значений для кристаллического бездефектного CaF<sub>2</sub> может быть связано в общем случае либо с замещением катионных позиций атомом с меньшим атомным фактором рассеяния, чем у Ca<sup>2+</sup>, либо с замещением анионных позиций атомом с большим атомным фактором рассеяния, чем у F<sup>-</sup>, либо с образованием вакансий в позиции Ca<sup>2+</sup>. Первые два типа замещений представляются маловероятными. Определенно, в процессе приготовления образца не было какого-либо значимого источника катионных примесей. Замещение ионов фтора ионами кислорода в принципе могло происходить. Однако, поскольку атомные факторы рассеяния для O<sup>2-</sup> (8 - 2.7) и F<sup>-</sup> (8.73 - 3.57) практически идентичны, такое замещение не могло

заметно модифицировать отношений интегральных интенсивностей рефлексов. В результате расчетов исследуемых отношений интенсивностей дифракционных максимумов были получены зависимости от концентраций катионных и анионных вакансий для  $\text{CaF}_2$ , представленные на рисунке 21.

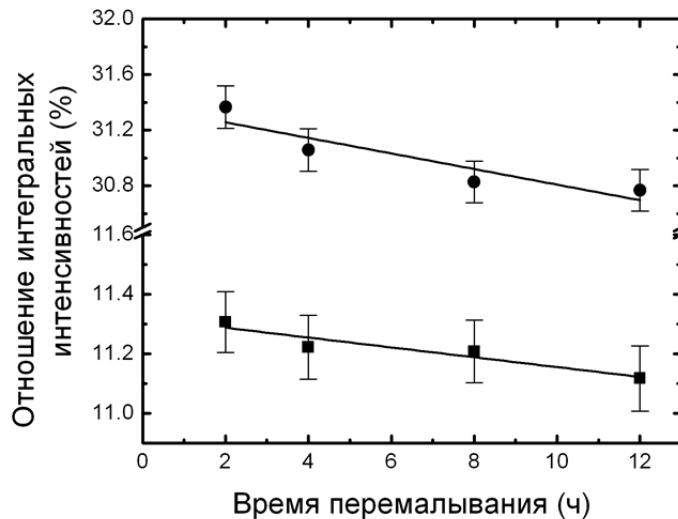


Рисунок 20 – Отношения интегральных интенсивностей  $I_{311}/I_{220}$  (круги) и  $I_{331}/I_{220}$  (квадраты) пиков рентгеновской дифрактограммы беспримесного порошка  $\text{CaF}_2$  как функция длительности перемалывания образца.

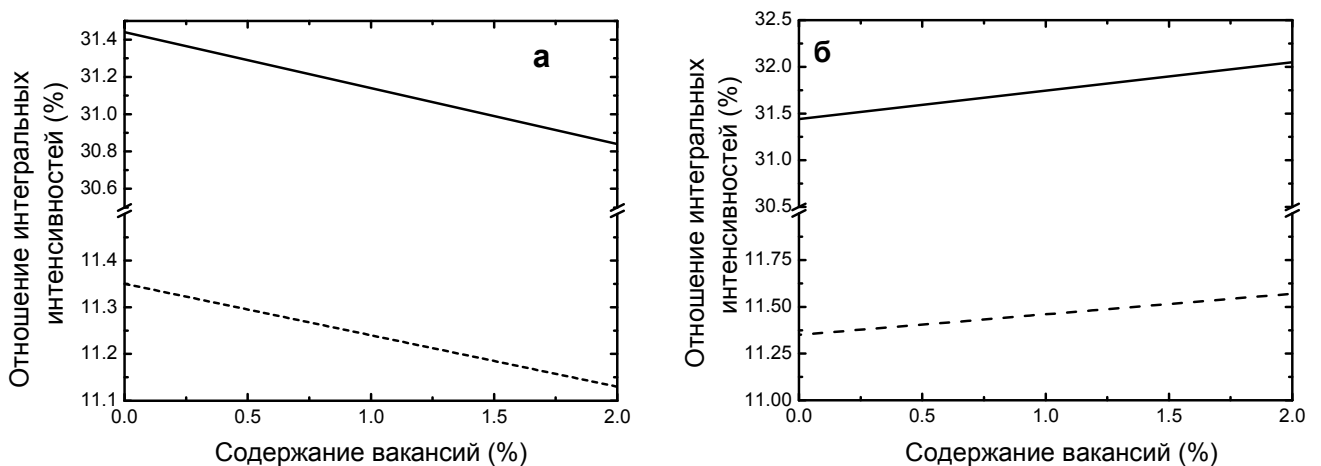


Рисунок 21 - Рассчитанные отношения интегральных интенсивностей  $I_{311}/I_{220}$  (сплошные линии) и  $I_{331}/I_{220}$  (пунктирные линии) пиков рентгеновской дифрактограммы как функции концентрации вакансий в позициях  $\text{Ca}^{2+}$  (а) и  $\text{F}^-$  (б) в  $\text{CaF}_2$ .

Таким образом, характер наблюдаемых отклонений интенсивностей однозначно свидетельствует о преимущественном образовании при механоактивации  $\text{CaF}_2$  катионных вакансий. Отклонение отношений  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$  для порошка  $\text{CaF}_2$ ,

перемолотого в течение 12 часов, от исходных значений составило  $(0.73 \pm 0.16)\%$  и  $(0.28 \pm 0.14)\%$ , соответственно. Отжиг данного образца в течение 12 часов при  $500^\circ\text{C}$  привел к восстановлению исходных значений исследуемых отношений. Следовательно, при отжиге происходит "залечивание" вакансий и восстановление кристаллической структуры.

Возвращаясь к результатам по размерной зависимости отношений интенсивностей дифракционных максимумов образцов САЗЕР, полученных методом механосинтеза, можно предположить, что для крупных зерен количество вакансий по кальцию начинает превалировать над замещенными ионами  $\text{Er}^{3+}$  катионными позициями. Как следствие, поправки к отношениям интенсивностей рефлексов меняют знак.

Экспериментально установленный факт образования катионных вакансий в значительных концентрациях при перемалывании флюорита является подтверждением нашего предположения о том, что основным механизмом внедрения редкоземельных ионов при механосинтезе является механоактивированная диффузия, поскольку необходимым условием осуществления диффузии является именно образование вакансий. Вакансии возникают при аннигиляции дислокаций, которые, в свою очередь, образуются в ходе механосинтеза при создании пластических сдвиговых деформаций по системам скольжения, известным для флюоритов (параграф 1.2).

Интересным было установить, насколько концентрация вакансий взаимосвязана с вхождением редкоземельной примеси. Для этого была исследована размерная серия перемолотого в течение 12 часов номинально чистого  $\text{CaF}_2$ . Результаты показаны на рисунке 19 пустыми символами. Оба отношения  $I_{311}/I_{220}$  и  $I_{331}/I_{220}$  падают по величине относительно значения до перемалывания, причем отклонение растет с уменьшением размера частиц. По характеру наблюдаемое отклонение близко к пропорциональности  $\langle d \rangle^{-1}$ . Аналогичную зависимость проявляли линии ЭПР примесных центров  $\text{Er}^{3+}$  в механосинтезированных порошках, а так же зависимости для САЗЕР,

представленные на этом же рисунке. Таким образом, распределения по объему частиц катионных вакансий и примесных центров РЗ ионов напрямую связаны друг с другом: те и другие локализованы в тонком приповерхностном слое зерен  $\text{CaF}_2$ .

Наличие вакансий позволяет объяснить преимущественное образование центров  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии. В кристаллах  $\text{MF}_2$  аксиальные центры образуются из-за необходимости зарядовой компенсации для удовлетворения условию электронейтральности образца в целом. В механосинтезированных порошках компенсация реализуется естественным образом, нелокально, за счет неравновесных катионных вакансий.

Обращаясь к рисунку 22, легко увидеть, что в образцах SR3ER отношение  $I_{200}/I_{111}$  увеличилось, а отношение  $I_{220}/I_{111}$  уменьшилось по отношению к исходному  $\text{SrF}_2$ . Этот факт находится в согласии с рисунком 17б, описывающим изменение интенсивностей дифракционных максимумов для  $\text{SrF}_2$  при замещении катионных позиций ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Отсутствие зависимости исследуемых отношений от размера частиц, в полном согласии с данными ЭПР (параграф 3.1) показывает, что примесь равномерно распределяется по объему частиц  $\text{SrF}_2$ .

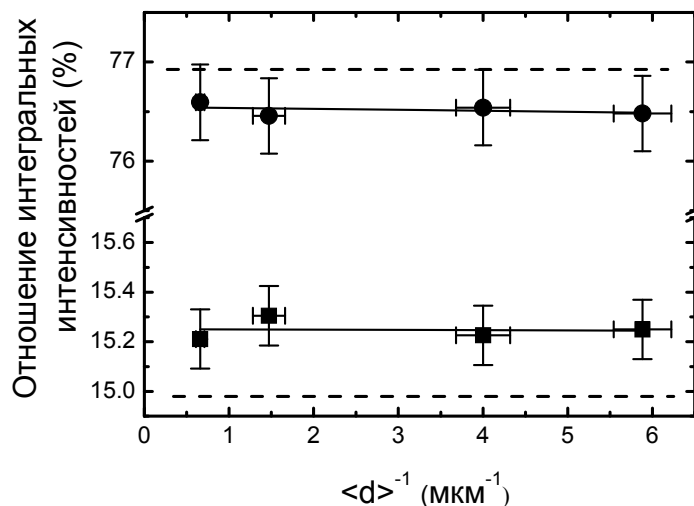


Рисунок 22 - Отношения интегральных интенсивностей  $I_{220}/I_{111}$  (кружки) и  $I_{200}/I_{111}$  (квадраты) пиков рентгеновской дифрактограммы для образцов SR3ER с различными размерами частиц и немолотого беспримесного  $\text{SrF}_2$  (пунктирные линии).

#### 4.2. Метастабильность и структурная перестройка примесных центров $\text{Er}^{3+}$ в порошках $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$

В спектрах ЭПР образцов CA1ER, SR1ER и BA1ER наблюдается существенное уширение линий по отношению к спектру монокристалла, легированного в достаточно высокой концентрации ( $\sim 1$  ат.%) ионами  $\text{Er}^{3+}$  (рисунок 15 в параграфе 3.3). С общей точки зрения, основными источниками наблюдаемого уширения линии ЭПР в данных образцах являются магнитное диполь-диполь взаимодействие и структурное разупорядочение. Дипольный вклад, главным образом связан с концентрацией парамагнитных центров. Термин разупорядочение возникает вследствие формирования большого числа дефектов в процессе перемалывания и значительной объемной доли “поверхности”. Для того, чтобы выяснить влияние этих двух вкладов в ширину линий ЭПР было проведено исследование влияния термической обработки (отжига) полученных образцов.

Изначально, отжиг проводился в относительно мягких условиях, при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 12 часов. Результаты для порошков CA1ER, SR1ER и BA1ER представлены на рисунках 23, 24 и 25, соответственно. Заметное уменьшение ширины линии после отжига наблюдается для всех трех образцов. Однако, эффект термической обработки различен для CA1ER, SR1ER и BA1ER. В образце CA1ER ширина линии с  $B_{\text{рез}} \sim 100$  мТ,  $\Delta B$ , определяемая по расстоянию между максимумом и минимумом регистрируемого сигнала а также ширина сверхтонких компонент изотопа  $^{167}\text{Er}$  уменьшились от 5.3 мТ до 2.2 мТ. Как было показано в параграфе 3.2, в образце CA3ER ионы  $\text{Er}^{3+}$  расположены в тонком приповерхностном слое частиц  $\text{CaF}_2$ . В этом случае сужение линии ЭПР может быть результатом либо восстановления структуры, либо следствием уменьшения локальной концентрации из-за увеличения подвижности примесных ионов при повышенных температурах и ее последующей гомогенизации по всему объему частиц.



В параграфе 3.2 для образца SR3ER было показано, что примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  равномерно распределены по объему частиц. Таким образом, вариант перераспределения ионов для частиц SR3ER неприменим. Так как сужение линии ЭПР кубических центров ионов  $\text{Er}^{3+}$  после отжига наблюдается также и в SR1ER, можно сделать вывод, что основным источником уширения линии ЭПР является структурный беспорядок, а именно катионные вакансии, образование которых в значительных концентрациях было показано в параграфе 4.1. Однако, было обнаружено, что существует значительное различие в результатах термической обработки образца CA1ER, с одной стороны, и SR1ER и BA1ER, с другой, проявляющееся в спектрах ЭПР. В CA1ER после отжига наблюдается только спектр центров ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии, в то время как в последних двух образцах легко идентифицируются спектральные компоненты, характерные для центров тригональной симметрии, отмеченные на рисунках 24 и 25. Значения  $g$  – факторов находятся в хорошем согласии с известными  $g_{\perp} = 7.053$  и  $g_{\parallel} = 6.3$  для  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллическом  $\text{SrF}_2$  [138];  $g_{\perp} = 7.13$  и  $g_{\parallel} = 6.01$  для  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$  [108]).

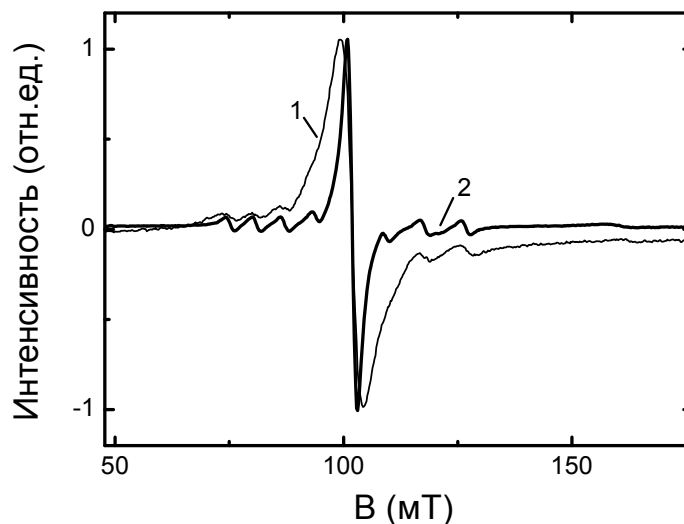


Рисунок 23 - Спектры ЭПР образца CA1ER до отжига (1) и после отжига в течение 12 часов при  $500^{\circ}\text{C}$  на воздухе (2);  $T = 15 \text{ K}$ . Спектры нормированы на максимум интенсивности.

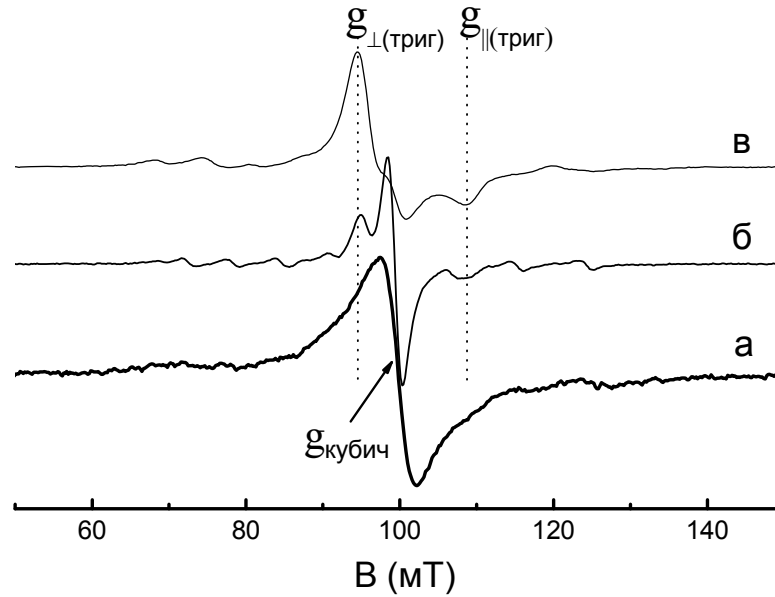


Рисунок 24 - Спектры ЭПР образца SR1ER: свежеприготовленный (а), после отжига в течение 12 часов при  $500^{\circ}\text{C}$  (б), и после отжига в течение 12 часов при  $1000^{\circ}\text{C}$  (в);  $T = 15\text{ K}$ .

Открытым остается вопрос, обнаруживаются ли центры  $\text{Er}^{3+}$  тригональной симметрии в спектре ЭПР вследствие сужения линии, либо вследствие структурной перестройки примесных центров. Чтобы выяснить это, мы выполнили термическую обработку образца SR1ER при  $1000^{\circ}\text{C}$  в откачанном объеме, фторированном продуктами пиролиза тефлона. Спектр отожжённого образца представлен на рисунке 24в.

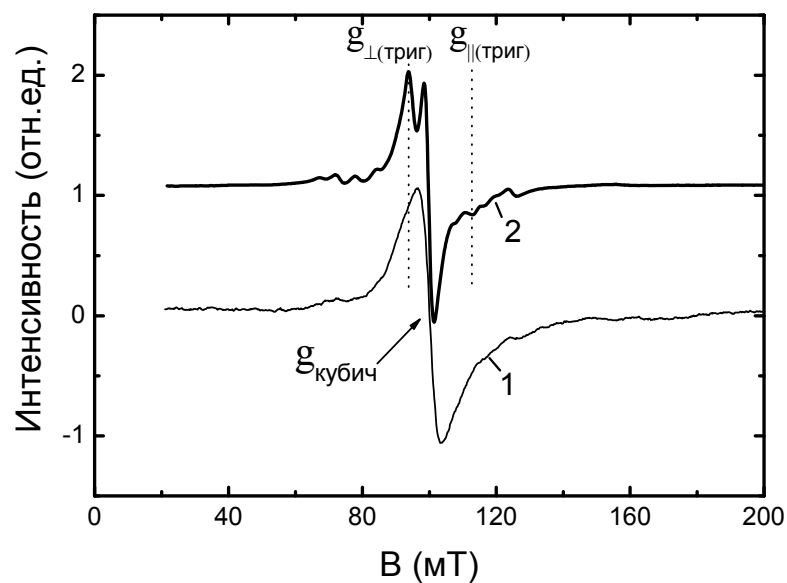


Рисунок 25 - Спектры ЭПР образца BA1ER: свежеприготовленный (1) и после отжига (2) в течение 12 часов при  $500^{\circ}\text{C}$  (2);  $T = 15\text{ K}$ .

Очевидно, что центры тригональной симметрии доминируют в спектре. Это указывает на то, что в механолегированных образцах при повышенных температурах происходит процесс структурного преобразования примесных центров. Другими словами, свежеприготовленные порошки семейства флюорита, механолегированные РЗ ионами, оказываются в неравновесном метастабильном состоянии, характеризующемся значительной концентрацией катионных вакансий и доминированием примесных центров РЗ ионов кубической симметрии. Это состояние является долгоживущим: после 3 лет спектры ЭПР данных образцов, хранившихся в нормальных условиях, остаются неизменными. Увеличение ионной подвижности при повышенных температурах позволяет системе релаксировать к основному состоянию с совершенной кристаллической структурой и локальной компенсацией заряда РЗ ионов. Для отождествленных образцов SR1ER и BA1ER сигналы центров тригональной симметрии доминируют в спектрах ЭПР.

Как отмечалось в параграфе 1.3, на сегодняшний день существует две основные модели примесных центров РЗ ионов тригональной симметрии в кристаллах  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr$  и  $Ba$ ). Поскольку отжиг всех исследуемых нами порошков проходил в одинаковых условиях, а именно в присутствии кислорода, то, согласно первой модели, естественным было ожидать наличие тригональных центров во всех трех матрицах  $MF_2$ , чего мы наблюдали. Поэтому вторая модель представляется для нашего случая наиболее вероятной.

#### 4.3. Заключение по главе

На основании данных РСА показано, что в ходе механоактивированного легирования порошков  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr$ ) ионами  $Er^{3+}$  происходит замещение катионных позиций одиночными ионами  $Er^{3+}$ . Образование кубических центров одиночных ионов  $Er^{3+}$  связано с диффузией через катионные вакансии, образующиеся в процессе перемалывания кристаллических солей при создании в

частицах деформаций, выходящих за предел упругости. Факт образования катионных вакансий установлен методом РСА. Данные вакансии служат нелокальными зарядовыми компенсаторами РЗ ионов, а также являются источником заметного уширения спектров ЭПР по сравнению с монокристаллами. Свежеприготовленные  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  находятся в метастабильном долгоживущем состоянии, характеризующемся высокой концентрацией вакансий и доминированием примесных центров РЗ ионов кубической симметрии. Отжиг образцов приводит к залечиванию большинства вакансий в каждом из изучаемых соединений. Локальная компенсация заряда РЗ иона в порошках  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , приводящая к формированию центров тригональной симметрии, реализуется наиболее вероятно междоузельным ионом  $\text{F}^-$ . Результаты, полученные методом РСА, находятся в хорошем согласии с результатами, полученными методом ЭПР.

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ $\text{PbF}_2$ И ДРУГИХ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

### 5.1. Исследование механосинтеза порошков $\text{PbF}_2$ , легированных ионами $\text{Er}^{3+}$

В предыдущих главах были описаны исследования флюоритов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , которые существуют только в одной – кубической – фазе. Интересным представлялось применить описанный выше подход к исследованию процесса механолегирирования РЗ ионами более сложного соединения-матрицы. В качестве такого соединения был выбран фторид свинца  $\text{PbF}_2$ .

Известно, что  $\text{PbF}_2$  при нормальных условиях может существовать в двух структурно-различающихся фазах: орторомбической  $\alpha\text{-PbF}_2$ , которая является термодинамически-равновесной, и метастабильной кубической фазе  $\beta\text{-PbF}_2$ . Последняя относится к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  и имеет структуру флюорита. В настоящем параграфе изложены результаты исследования мелкодисперсных порошков  $(\alpha,\beta)\text{-PbF}_2$ , механолегирированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ , методами спектроскопии ЭПР и рентгеноструктурного анализа.

На рисунке 26 показаны спектры ЭПР образцов РВЗЕР, различающихся тем, какая фаза  $\text{PbF}_2$  доминировала в исходной смеси. Объемная доля доминирующей фазы для  $\alpha\text{-PbF}_2$  составляла 94 %, для  $\beta\text{-PbF}_2$  – 90 %. Спектры на рисунке 26 содержат компоненту на g-факторе 6.78, характерную для примесных центров одиночных ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии [33]. Однако, для образца РВЗЕР при исходном  $\beta\text{-PbF}_2$  интенсивность данной линии примерно в 8 раз больше, чем для образца, в котором большую часть составляла фаза  $\alpha\text{-PbF}_2$ . В спектрах ЭПР обоих образцов проявляется также новая спектральная компонента на g-факторе  $\sim 12.7$ , имеющая асимметричную форму, характерную для порошковых спектров анизотропных центров. Интенсивность новой компоненты, которая не наблюдалась в исследованных до этого соединениях, примерно одинакова для обоих образцов.

Поскольку при приготовлении образцов использовались химические компоненты высокой степени очистки, и в спектре ЭПР смеси до перемалывания не наблюдалось сигналов ни на  $g$ -факторе 6.78, на 12.7, можно предположить, что оба сигнала обусловлены формированием примесных центров ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Второе предположение заключается в том, что при перемалывании могут происходить взаимные фазовые превращения между  $\alpha$  и  $\beta$ -фазами  $\text{PbF}_2$ , причем более вероятным представляется переход из метастабильной  $\beta$ - в равновесную  $\alpha$ -фазу. Очевидно, что примесный ион  $\text{Er}^{3+}$  в орторомбической  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$  фазе будет отражать симметрию ближайшего окружения, а значит, иметь как минимум анизотропный  $g$ -тензор. Чтобы проверить высказанные предположения, был выполнен отжиг образца РВЗЕР (исходный  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$ ) в течение 12 часов при  $650^\circ\text{C}$ . Такой протокол отжига используется для перевода  $\text{PbF}_2$  из  $\alpha$ -фазы в метастабильную  $\beta$ -фазу. Результаты отжига представлены на рисунке 27.

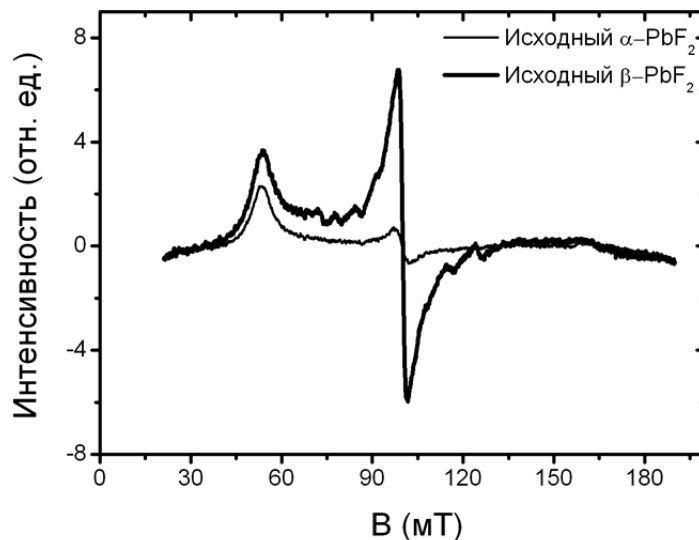


Рисунок 26 - Спектры ЭПР образцов РВЗЕР.  $T=15$  К.

В результате отжига асимметричная компонента на  $g \sim 12.7$  стала ненаблюдаемой, спектр центров ионов  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии при этом вырос по интенсивности более чем в 20 раз. При этом стала хорошо проявленной сверхтонкая структура спектра ЭПР от изотопа  $^{167}\text{Er}$ . Эти наблюдения полностью соответствуют высказанным выше предположениям. Примесные центры  $\text{Er}^{3+}$ , находившиеся в орторомбической фазе, вследствие структурного перехода

приобрели кубическую симметрию. Соответственно, интенсивность спектра кубического центра  $\text{Er}^{3+}$  выросла за счет анизотропной компоненты. На первый взгляд, интенсивность спектра кубического центра возросла слишком сильно. Однако следует помнить, что в спектре ЭПР регистрируется первая производная от спектра поглощения, которая имеет существенное значение лишь на краях характерного для порошков спектра. Мерой же числа парамагнитных центров является интегральная интенсивность спектра поглощения. Поэтому в реальности противоречия в данных нет.

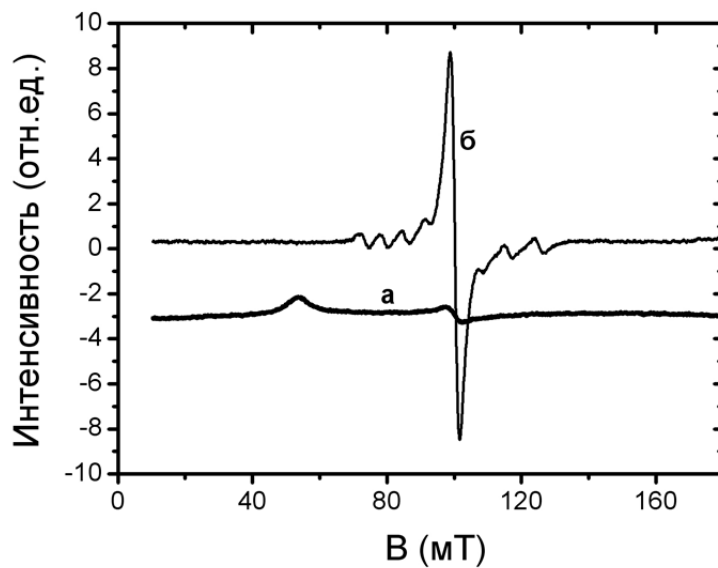


Рисунок 27 – Спектры ЭПР образца PBZER (исходный  $\alpha\text{-PbF}_2$ ) до (а) и после (б) отжига в течение 12 часов при  $650^\circ\text{C}$ .  $T = 15 \text{ K}$ .

По наблюдаемому сигналу можно утверждать, что, во-первых, наибольшая из компонент  $g$ -тензора анизотропного центра  $\text{Er}^{3+}$ , отвечающая слабополевому краю спектра поглощения, равна  $\sim 12.7$ . Подобная величина  $g$ -фактора в самом деле встречается для анизотропных парамагнитных центров  $\text{Er}^{3+}$  [108]. Во-вторых, в образце PBZER при исходном  $\alpha\text{-PbF}_2$  после перемалывания менее 5% примесных центров  $\text{Er}^{3+}$  имеют кубическую симметрию, а доминируют по количеству центры более низкой симметрии.

Высказанное предположение о фазовых трансформациях в порошках  $\text{PbF}_2$  при перемалывании поддается прямой проверке методом РСА. Эту проверку мы совместили с выполнением исследования механолегирования порошка  $\text{PbF}_2$  в

зависимости от размера зерен. Были приготовлены образцы РВЗЕР, на основе  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ , полученные путем последовательного осаждения из смеси, перемолотой в ступке в течение 12 часов. На рисунках 28 и 29 и в таблице 7 представлены результаты анализа фазового состава этих образцов методом рентгеновской дифрактометрии.

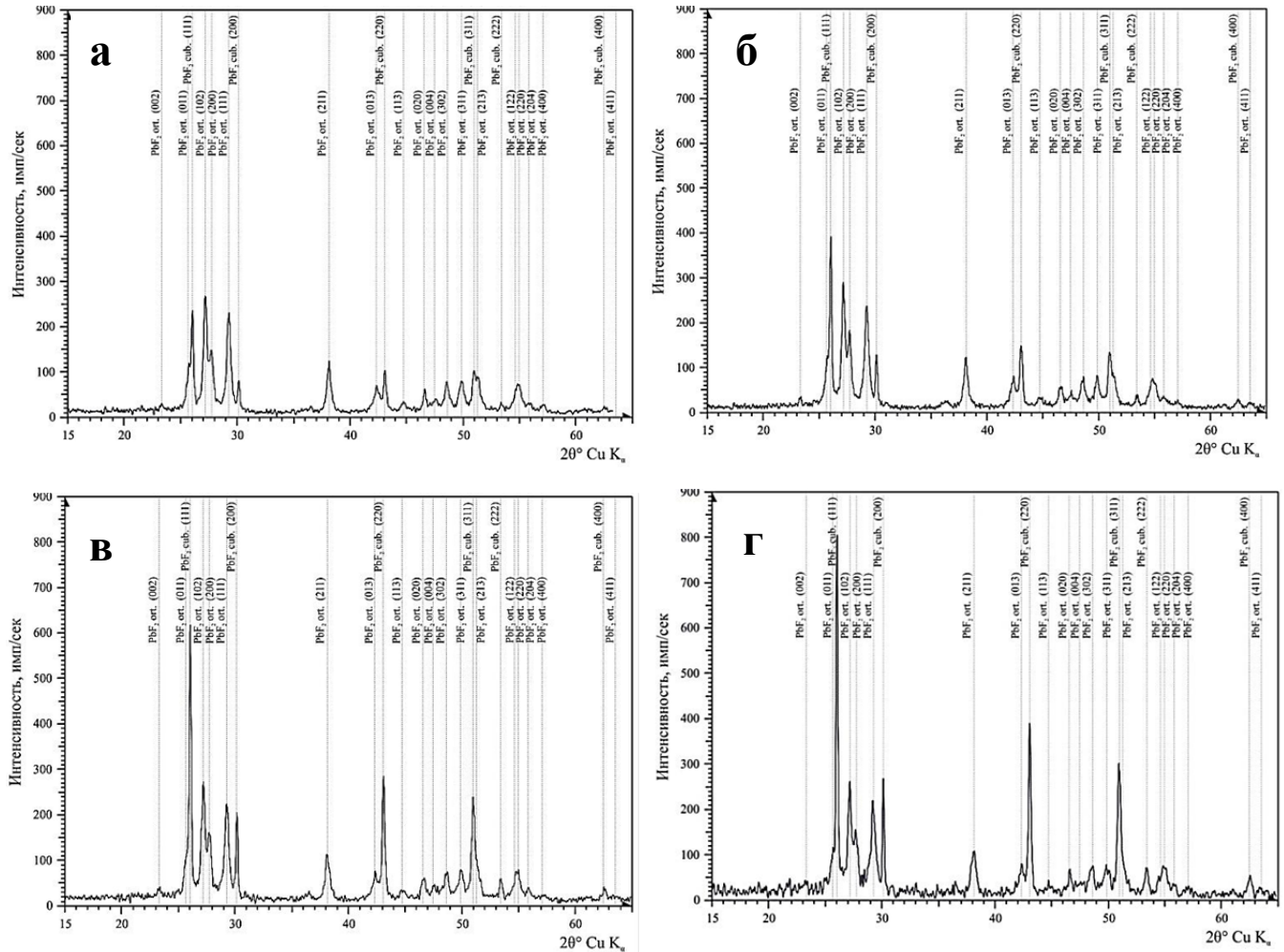


Рисунок 28 - Дифрактограммы образцов РВЗЕР с различными размерами частиц: (а)  $0.15 \pm 0.01$  мкм, (б)  $0.23 \pm 0.02$  мкм, (в)  $0.66 \pm 0.09$  мкм, (г)  $1.49 \pm 0.12$  мкм.

В исходной смеси 90% объема  $\text{PbF}_2$  находилось в кубической  $\beta$ -фазе. После перемалывания объемная доля кубической фазы значительно уменьшается. То есть, перемалывание  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  в ступке приводит к переходу части объема из метастабильной кубической в термодинамически равновесную орторомбическую фазу. В нашем случае, перемалывание смеси ( $97\% \beta$ - $\text{PbF}_2 + 3\% \text{ErF}_3$ ) привело к трансформации большей части объема  $\text{PbF}_2$  в ромбическую  $\alpha$ -фазу. Более того,



содержание  $\alpha$ -фазы систематически увеличивается с уменьшением размера зерен в образце (рисунок 29), достигая 84% для самой мелкодисперсной фракции.

Таблица 7 – Фазовый состав образцов РВЗЕР в зависимости от размера частиц

Образец	время осаждения (ч)	$\beta$ -PbF <sub>2</sub> (%)	$\alpha$ -PbF <sub>2</sub> (%)
до перемалывания	-	90,0	10,0
а (0.15 ± 0.01 мкм)	48	16,0	84,0
б (0.23 ± 0.02 мкм)	17	21,3	78,7
в (0.66 ± 0.09 мкм)	6	30,0	70,0
г (1.49 ± 0.12 мкм)	2	34,7	65,3

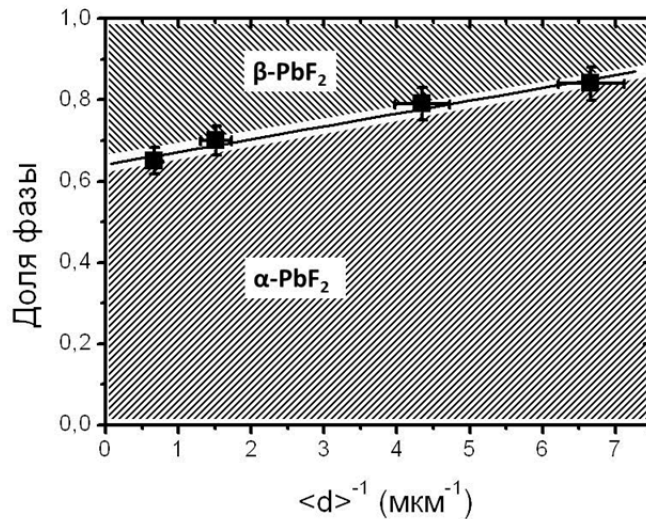


Рисунок 29 – Зависимости содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз от размера зерен для образцов РВЗЕР и их аппроксимации линейными функциями.

Формирование  $\alpha$ -фазы при механолегировании  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> становится понятным, если обратиться к работе [101], в которой с помощью световой и сканирующей электронной микроскопии показано, что при создании деформаций в  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> возникает  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> фаза, которая зарождается преимущественно на дефектах структуры типа линий и полос скольжения. При этом объемная доля  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> увеличивается в процессе деформации за счет роста частиц, образовавшихся при данном уровне напряжений, и за счет новых центров зарождения фазы. Плотность дефектов структуры типа линий и полос скольжения в  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> определяет количество  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> фазы.

В такой ситуации перестает быть удивительным факт наблюдения в спектрах ЭПР перемолотой смеси на основе  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> сигналов низкосимметричных центров Er<sup>3+</sup>. Не вызывает сомнений, что этот сигнал обусловлен примесными центрами Er<sup>3+</sup> в  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> фазе. Высокая интенсивность кубической компоненты в спектре ЭПР образца PB3ER при исходном  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> на рисунке 26 обусловлена, на наш взгляд, меньшей длительностью перемалывания (3 часа) и, соответственно, большей остаточной долей кубической фазы в полученном образце. Зная природу анизотропного спектра, анализируя спектры, представленные на рисунках 26 и 27, можно прийти к дополнительным выводам. Так, интенсивности «пииков» для анизотропных центров для образцов, полученных в идентичных условиях из смесей, в которых исходно доминировали  $\alpha$ - и  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, практически одинаковы. При этом интенсивность спектра кубического центра Er<sup>3+</sup>, примерно на порядок больше для образца, полученного из  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Поэтому, во-первых, можно однозначно утверждать, что механоактивированное легирование кубической фазы PbF<sub>2</sub> значительно эффективнее, чем ромбической  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>. Во-вторых, сопоставляя интенсивности кубического центра Er<sup>3+</sup> образца из  $\alpha$ -фазы до и после отжига (рисунок 27) и интенсивности анизотропного спектра в образцах из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рисунок 26), можно прийти к выводу, что в образце, приготовленном из  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, количество анизотропных центров Er<sup>3+</sup> больше, чем кубических.

На рисунке 30 показаны спектры ЭПР приготовленной размерной серии образцов. На первый взгляд, сколь-нибудь значительной разницы в интенсивностях спектральных компонент не наблюдается. Однако, поскольку в спектрах ЭПР образцов PB3ER с различными размерами частиц присутствует как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фаза, для корректной интерпретации результатов необходимо сделать нормировку интенсивности каждой компоненты на соответствующую ей объемную долю фазы. Результаты представлены на рисунке 31.

Здесь мерой концентрации кубических центров Er<sup>3+</sup> служила интенсивность сигнала ЭПР от минимума до максимума, а анизотропных центров – амплитуда

«пика» на  $g \sim 12.7$ . В последнем случае подход оказывается корректным в приближении постоянства формы спектра поглощения анизотропного центра.

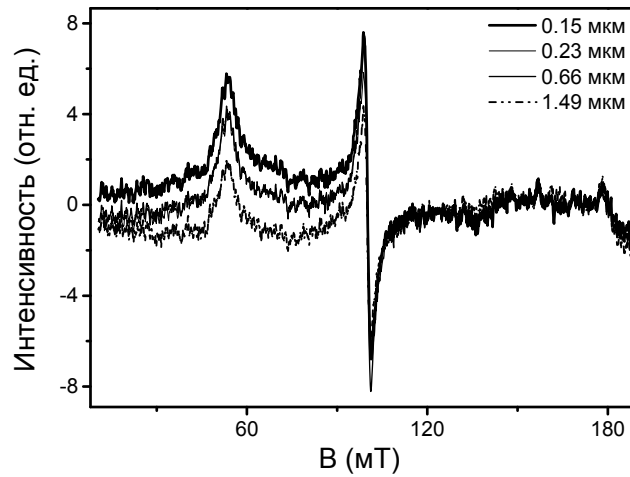


Рисунок 30 - Спектры ЭПР образцов РВЗЕР с различными размерами зерен, нормированные на массу образца;  $T = 15$  К.

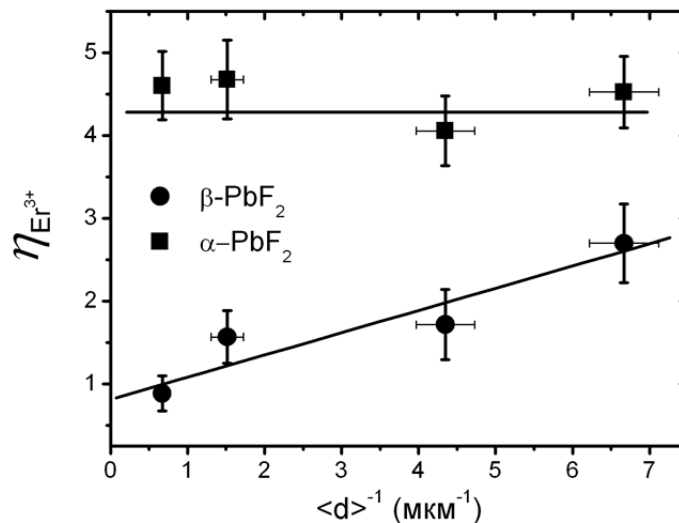


Рисунок 31 – Зависимости от размера частиц концентрации примесных центров  $Er^{3+}$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах  $PbF_2$  и их аппроксимации линейными функциями.

Кроме того, подобный подход дает информацию об относительном изменении концентрации того и другого центра в зависимости от размера частиц в образце, но не об абсолютном числе центров. Из рисунка 31 видно, что концентрация примесных ионов  $Er^{3+}$  в  $\alpha$ - $PbF_2$  не изменяется при изменении размера частиц, то есть, ромбическая фаза оказывается однородно легированной ионами  $Er^{3+}$ . Концентрация же ионов  $Er^{3+}$  в  $\beta$ -фазе  $PbF_2$  увеличивается с уменьшением размера частиц. Из работы [101] известно, что при деформировании  $\beta$ - $PbF_2$

орторомбическая фаза  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> наблюдается как в приповерхностном слое, так и в объеме частиц  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Как было сказано выше,  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> зарождается преимущественно на дефектах структуры типа линий и полос скольжения. Образование этих дефектов сопряжено с созданием дислокаций, при движении и аннигиляции которых формируются вакансии. Причем в кубических флюоритах CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> преобладали катионные вакансии. Поэтому логичным оказывается тот факт, что при перемалывании смеси ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub> + ErF<sub>3</sub>) примесные ионы Er<sup>3+</sup> преимущественно насыщают частицы в быстро растущей  $\alpha$ -фазе PbF<sub>2</sub>. При этом, как показывают результаты эксперимента, концентрация ионов Er<sup>3+</sup> в  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> не меняется от размера частиц РВЗЕР, поскольку, вероятно, рост  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> происходит равномерно по всему образцу.

Что касается роста концентрации примесных ионов Er<sup>3+</sup> в кубической фазе PbF<sub>2</sub> при уменьшении размера частиц, можно предложить следующее простое объяснение. Поскольку в частицах меньшего размера доля кубической фазы уменьшается, вполне вероятно, что зерна остаточной кубической фазы имеют меньшие размеры, чем в крупных частицах. Тогда, задавая определенную, малую по сравнению с вкраплениями кубической фазы, глубину диффузии ионов Er<sup>3+</sup> из насыщенной ромбической фазы в кубическую, естественным будет то, что примеси эрбия в кубической фазе крупных частиц будут меньше, нежели мелких. Тогда ситуацию, реализующуюся при механолегировании смеси на основе  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, схематично можно изобразить, как показано на рисунке 32. Для примера изображены частицы большого и малого диаметра.

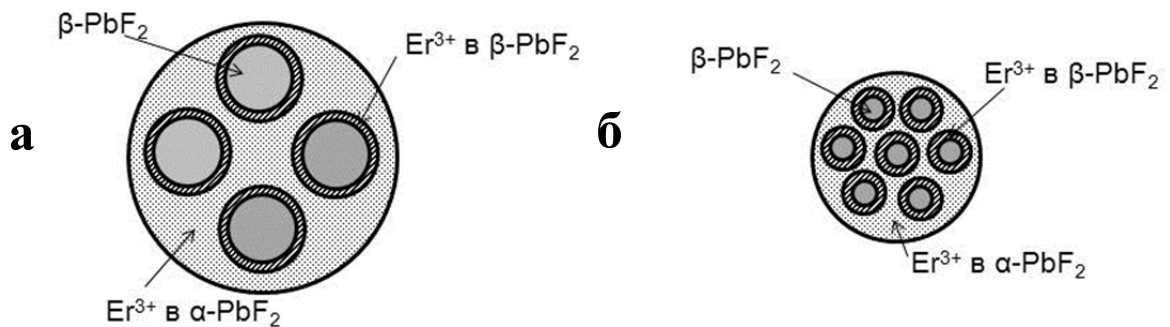


Рисунок 32 – Схематические модели механосинтезированных частиц РВЗЕР: (а) - крупные частицы, (б) мелкие частицы.

## 5.2. Исследование механолегирования редкоземельными ионами фторидов со структурой флюорита

В настоящем параграфе будут обобщены результаты попыток внедрения путем механосинтеза редкоземельных ионов, отличных от эрбия, в порошки фторидов и оксида церия, имеющих структуру флюорита. Мы ограничились попытками внедрения трехвалентных редкоземельных крамерсовых ионов, имеющих нечетное число электронов в незаполненной  $f$ -оболочке. Даже при подобном ограничении, как показала практика, принципиальное значение имеет то, какое состояние является основным – дублет  $\Gamma_7$  или квадруплет  $\Gamma_8$ .

На рисунке 33 представлены спектры ЭПР образцов  $\text{CaYb}$ ,  $\text{SrYb}$  и  $\text{BaYb}$ . Как и в случае механолегирования ионами  $\text{Er}^{3+}$ , для каждого из соединений спектр ЭПР представлен сигналами кубических центров  $\text{Yb}^{3+}$ , хорошо известных по спектрам монокристаллических образцов  $\text{MF}_2:\text{Yb}^{3+}$  [110]. Спектры уширены, по-видимому, вследствие высокой концентрации катионных вакансий в образцах. В спектрах хорошо проявлена сверхтонкая структура для изотопов  $^{171}\text{Yb}$  ( $I = 1/2$ , естественная распространённость 14.31 %) и  $^{173}\text{Yb}$  ( $I = 5/2$ , распространённость 16.13 %). Также, как и для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , основным состоянием ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции, характеризуемой кубической симметрией, является дублет  $\Gamma_7$ . Факт вхождения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и близости свойств образующихся примесных центров ионам  $\text{Er}^{3+}$ , на наш взгляд, не вызывает сомнений.

На рисунке 34 представлен спектр ЭПР образца  $\text{CaGD}$ . Ионы  $\text{Gd}^{3+}$  имеют наполовину заполненную  $f$ -оболочку, и, как следствие, нулевой суммарный орбитальный момент. Магнетизм этих ионов в основном состоянии близок к чисто спиновому. Небольшое отклонение обусловлено примешиванием состояния  ${}^6\text{P}_{7/2}$  (и других) вследствие значительной примеси промежуточной связи. В кубическом кристаллическом поле экспериментально установлено наличие начального расщепления в  $0.149 \text{ см}^{-1}$  [110]. Величина  $g$ -фактора для кубических центров 1.991. Понижение симметрии до аксиальной ведет к расщеплению на четыре крамерсовых дублета и проявлению в спектрах ЭПР семи линий тонкой

структуры. При наличии разброса по величине аксиальности лишь одна компонента, соответствующая переходу  $|-1/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$ , сохраняет свою ширину. Остальные линии в спектре испытывают соответствующее разбросу неоднородное уширение.

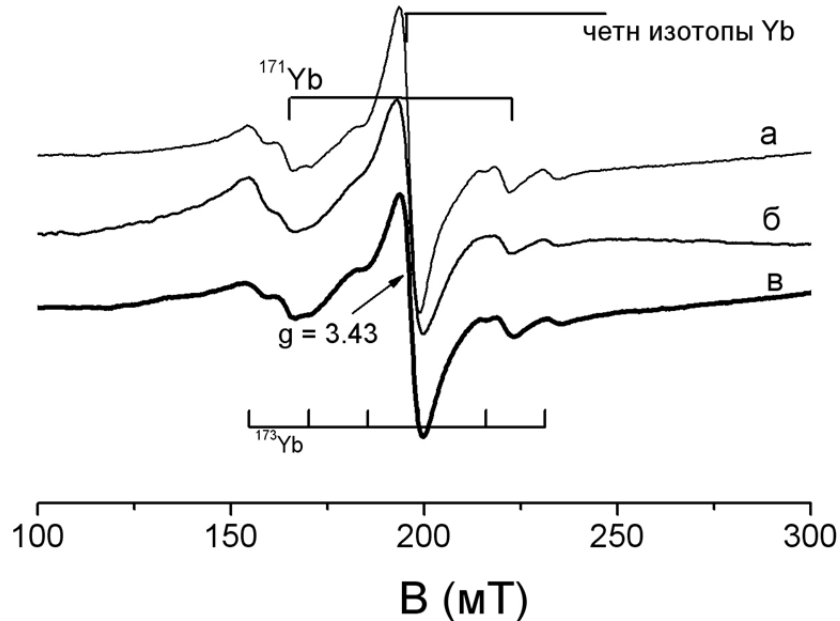


Рисунок 33 - Спектры ЭПР образцов CA1YB (а), SR1YB(б) и BA1YB(в);  $T = 15$  К.

В спектре, представленном на рисунке 34, и в самом деле имеется одна четко выраженная компонента на  $g = 1.99$  и набор уширенных гораздо слабее выраженных компонент в больших и меньших полях относительно центральной компоненты. Спектры ЭПР ионов  $Gd^{3+}$  не дают возможности их однозначной идентификации по характерной сверхтонкой структуре, как у ионов  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ . Однако, сопоставление наблюдаемого спектра ЭПР смеси до перемалывания, после, а также перемолотого чистого  $CaF_2$  позволяет заключить, что ионы  $Gd^{3+}$  также внедряются в результате механоактивации во флюорит. Сходная ситуация наблюдается также для матриц  $SrF_2$  и  $BaF_2$ .

Одна из перспектив использования механолегированных РЗ ионами порошков со структурой флюорита связана с апконверсионной люминесценцией при их одновременном легировании ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  [36, 37]. Поэтому нами была предпринята попытка осуществить двойное механолегирование флюорита  $CaF_2$

ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Спектр ЭПР полученного образца представлен на рисунке 35. Вне всякого сомнения, в спектре видны линии кубических центров как ионов  $\text{Er}^{3+}$  на  $g$ -факторе 6.78, так и ионов  $\text{Yb}^{3+}$  на  $g$ -факторе 3.43.

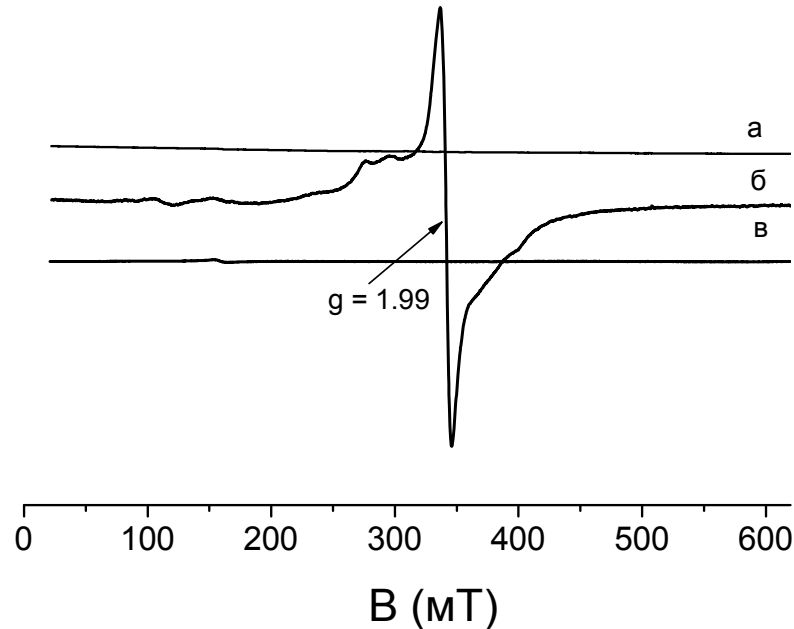


Рисунок 34 - Спектры ЭПР смеси  $(0.99 \cdot \text{CaF}_2 + 0.01 \cdot \text{GdF}_3)$  до (а), после (б) перемалывания и перемолотого  $\text{CaF}_2$  (в).  $T = 10 \text{ K}$ .

Таким образом, можно предположить, что эффективное внедрение РЗ ионов с образованием примесных центров кубической симметрии в ходе механосинтеза – общее явление, как для фторидных кристаллов гомологического ряда флюорита, так и для ряда редкоземельных ионов, обладающих очень схожими химическими свойствами.

Попытка проверить высказанное предположение экспериментально по спектрам ЭПР для крамеровских РЗ ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , однако, не дала положительных результатов: сигналов, отвечающих опубликованным значениям  $g$ -факторов для кубических центров, зарегистрировано не было. Проблема, на наш взгляд, наиболее вероятно связана с тем, что основным состоянием этих ионов во флюоритах является квадруплет  $\Gamma_8$ . В самом деле, существует одна работа [139], в которой определенные сигналы в спектре ЭПР монокристаллического  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  отнесены к центрам  $\text{Ce}^{3+}$  кубической симметрии. Более поздние попытки

обнаружения сигналов кубических центров  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  успехом не увенчались [110].

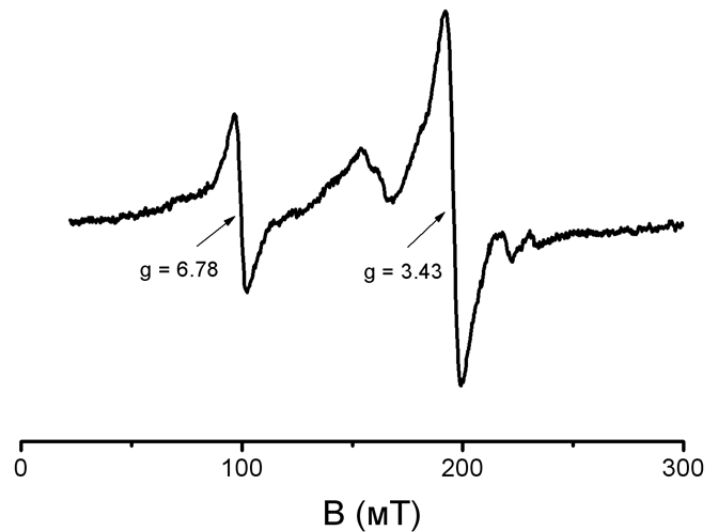


Рисунок 35 - Спектр ЭПР образца CA1ER9YB;  $T = 15$  К.

Отсутствие выраженных сигналов в спектрах ЭПР может быть связано с сильным неоднородным уширением линий при взаимодействии с полем случайных деформаций. Наличие такого поля в механосинтезированных образцах связано, в частности, со значительной концентрацией катионных вакансий. В таком случае, однако, отсутствие сигналов в спектрах не говорит о невозможности внедрения РЗ ионов в ходе механосинтеза, а свидетельствует лишь об ограничениях, присущих методу ЭПР для такого рода исследований.

Структуру флюорита имеют также фторид кадмия  $\text{CdF}_2$  и оксид церия  $\text{CeO}_2$ . Спектры ЭПР образцов CD1ER и CE1ER, полученных методом механосинтеза, представлены на рисунке 36. Для лучшей иллюстрации, спектры представлены в сравнении со спектром ЭПР образца CA1ER. На наш взгляд, ситуации, аналогичной наблюдаемой для  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ), не реализуется. И в  $\text{CdF}_2$ , и в  $\text{CeO}_2$  на  $g$ -факторе, отвечающем кубическим центрам ионов  $\text{Er}^{3+}$ , обнаруживается сигнал, как минимум на порядок более слабый, чем в  $\text{CaF}_2$ . На наш взгляд, причина такого различия в эффективности механолегирования кроется в упругих свойствах этих двух соединений. Постоянные упругой



жесткости для  $\text{CdF}_2$  выше, чем для остальных фторидов  $\text{MF}_2$ , а в случае  $\text{CeO}_2$  значения компонент примерно в 2,5 раза больше значений для  $\text{CaF}_2$  (таблица 2). Принимая во внимание то, что, согласно нашей модели, описанной в параграфе 3.2, глубина механоактивированной диффузии РЗ ионов внутрь кристаллических частиц фторидов со структурой флюорита  $L_D^{MA}$  определяется, главным образом, постоянными упругой жесткости материала – матрицы, становится понятным, что при механоактивации  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , значительное количество катионных вакансий, необходимых для диффузии ионов  $\text{Er}^{3+}$  внутрь частиц, не образуется. Вследствие больших значений постоянных упругой жесткости и малых значений постоянной решетки (таблица 1 и 2), путь для эффективного механолегирования не реализуется, и, как следствие, в спектрах ЭПР образцов CD1ER и CE1ER (рисунок 36) обнаруживаются лишь следовые концентрации примеси ионов  $\text{Er}^{3+}$  и наблюдается только широкая бесструктурная линия вблизи  $g \sim 6.78$ .

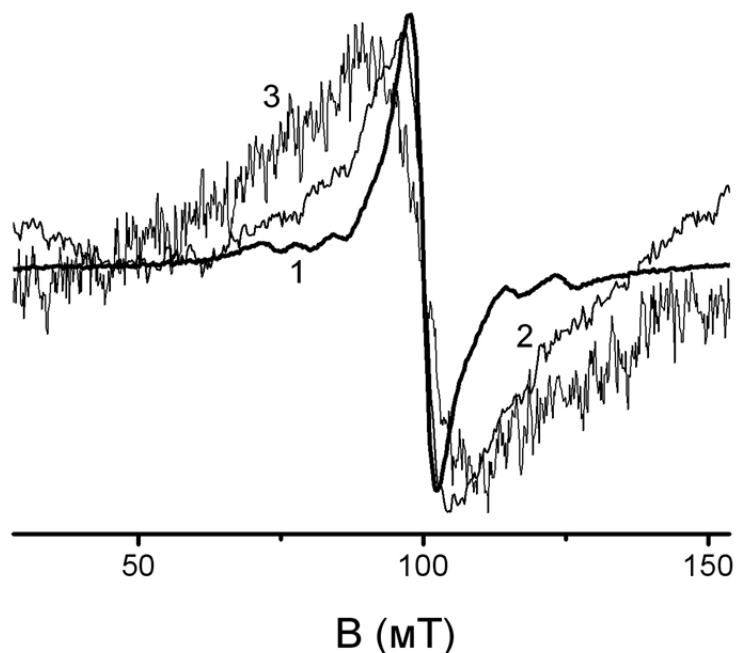


Рисунок 36 - Спектры ЭПР образцов CA1ER (1), CD1ER (2), CE1ER (3);  $T = 15 \text{ K}$ .

### 5.3. Заключение по главе

Мелкодисперсные порошки  $\text{PbF}_2$  независимо от их исходного фазового состава подобно кубическим флюоритам ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) проявляют высокую эффективность процесса механоактивированного легирования ионами  $\text{Er}^{3+}$ . При этом частицы порошков оказываются в фазово-неоднородном состоянии, а основная доля примесных ионов  $\text{Er}^{3+}$  приходится на равновесную орторомбическую  $\alpha\text{-PbF}_2$  фазу. Последнее объясняется единым источником как катионных вакансий, необходимых для осуществления диффузии РЗ ионов, так и центров зародышеобразования  $\alpha\text{-PbF}_2$  фазы. Таким источником служат дислокации, образующиеся при создании пластических деформаций в частицах  $\text{PbF}_2$ . Посредством отжига практически весь объем механолегированного ионами  $\text{Er}^{3+}$  порошка  $\text{PbF}_2$  переводится в кубическую  $\beta\text{-PbF}_2$  фазу, в которой все центры эрбия имеют кубическую симметрию.

Помимо ионов  $\text{Er}^{3+}$ , по спектрам ЭПР которых выполнена основная часть исследований, представленных в настоящей диссертации, высокая эффективность вхождения в ходе механосинтеза показана для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Отсутствие выраженных сигналов ЭПР для порошков флюоритов, механолегированных крамерсовыми РЗ ионами  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , на наш взгляд, может быть связано со спецификой основного основного состояния этих ионов – квадруплета  $\Gamma_8$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано механоактивированное легирование порошков фторидов со структурой флюорита редкоземельными ионами. Результаты диссертации могут быть кратко сформулированы следующим образом:

1. Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показано, что фторидные кристаллы со структурой флюорита  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) характеризуются высокой эффективностью механохимического легирования с образованием примесных центров одиночных ионов  $Er^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ) кубической симметрии. Процесс механолегирования ионами  $Er^{3+}$  реализуется различным образом для матриц  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$ . В случае  $CaF_2$  примесные центры локализуются в тонком приповерхностном слое частиц  $CaF_2$ , в  $SrF_2$  примесь распределяется по объему частиц, а в  $BaF_2$  образуется слой конечной толщины, для которого вероятность легирования в процессе механосинтеза очень мала, и примесь РЗ элемента локализуется в ядре крупных частиц. Результат механосинтеза частиц  $MF_2$ , легированных ионами  $Er^{3+}$ , при комнатной температуре определяется двумя процессами – механоактивированной диффузией РЗ ионов внутрь частиц и сегрегацией ионов примеси на границы зерен. Характерные масштабы этих двух процессов для соединений  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$  значительно различаются.

2. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в ходе механоактивированного легирования порошков  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr$ ) ионами  $Er^{3+}$  происходит замещение катионных позиций одиночными ионами  $Er^{3+}$ . Внедрение примеси осуществляется путем диффузии через катионные вакансии, образующиеся в процессе перемалывания кристаллических солей при создании в частицах деформаций, выходящих за предел упругости. Вакансии служат нелокальными зарядовыми компенсаторами РЗ ионов, а также являются источником значительного уширения спектров ЭПР по сравнению с монокристаллами.

3. Порошки  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), механолегированные ионами  $Er^{3+}$ , находятся в метастабильном долгоживущем состоянии, характеризующемся высокой концентрацией неравновесных дефектов – вакансий – и доминированием примесных центров РЗ ионов кубической симметрии. Отжиг образцов приводит к залечиванию большинства вакансий в каждом из изучаемых соединений и трансформации основной части центров  $Er^{3+}$  в  $SrF_2$  и  $BaF_2$  в центры тригональной симметрии. Результаты, полученные методом РСА, находятся в хорошем согласии с результатами, полученными методом ЭПР.

4. Мелкодисперсные порошки  $PbF_2$  независимо от их исходного фазового состава подобно кубическим флюоритам ( $CaF_2, SrF_2$  и  $BaF_2$ ) проявляют высокую эффективность процесса механоактивированного легирования ионами  $Er^{3+}$ . При этом частицы порошков оказываются в фазово-неоднородном состоянии, а основная доля примесных ионов  $Er^{3+}$  приходится на равновесную орторомбическую  $\alpha$ - $PbF_2$  фазу. Последнее объясняется единым источником как катионных вакансий, необходимых для осуществления диффузии РЗ ионов, так и центров зародышеобразования  $\alpha$ - $PbF_2$  фазы. Таким источником служат дислокации, образующиеся при создании пластических деформаций в частицах  $PbF_2$ . Посредством отжига практически весь объем механолегированного ионами  $Er^{3+}$  порошка  $PbF_2$  переводится в кубическую  $\beta$ - $PbF_2$  фазу, в которой все центры эрбия имеют кубическую симметрию.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность Юсупову Роман Валерьевичу и Таюрскому Дмитрию Альбертовичу за постановку задач и научное руководство. Автор благодарит Родионова Александра Александровича за помощь при проведении экспериментов по ЭПР. Автор благодарит Кораблеву Стеллу Леонидовну за помощь при проведении синтеза и отжига образцов. Автор признателен и благодарен Киямову Айрату Газинуровичу за помощь при проведении рентгеноструктурного анализа. Автор благодарит Ситдикову Лялю Мирсалиховну за помощь в проведении исследований на сканирующем электронном микроскопе. Автор благодарит сотрудников кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии и общей физики за дружескую атмосферу, полезные советы и поддержку в работе.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в рецензируемых научных журналах:

A1. Irisova, I. A. EPR studies of the mechanochemically  $\text{Er}^{3+}$  - activated fluorite nanoparticles / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // J. Phys.: Confer. Ser. — 2011. — Vol. 324. — P. 012026.

A2. Irisova, I. A. EPR study of the  $\text{CaF}_2$  powder mechanochemical doping with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // Magn. Reson. Solids EJ. — 2013. — Vol. 15. — № 2. — P. 13203.

A3. Ирисова И. А. Исследования механохимического легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами  $\text{Er}^{3+}$  по спектрам электронного парамагнитного резонанса / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Д. А. Таюрский, Р. В. Юсупов // Оптика и спектроскопия. — 2014. — Т. 116. — № 5. — С. 140-146.

A4. Irisova, I. Structure and metastability of  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) fine powders mechanochemically doped with  $\text{Er}^{3+}$  ions / I. Irisova, A. Kiiamov, S. Korableva, A. Rodionov, D. Tayurskii, R. Yusupov // Appl. Magn. Reson. – 2015. – Vol. 46. — № 2. — DOI 10.1007/s00723-015-0643-x.

### Тезисы докладов и труды научных конференций:

A5. ЭПР спектроскопия смесей мелкодисперсных порошков фторидов со структурой флюорита – поиск новых контрастирующих веществ для МР томографии / И. А. Ирисова, Д. А. Таюрский, Н. И. Силкин, А. А. Родионов, Г. В. Мамин // 7-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 29 ноября – 4 декабря, 2010 г.). – Санкт – Петербург, 2010. – С. 157 - 159.

A6. Cubic rare-earth ion paramagnetic centers in the mechanochemically-doped fluorite nanopowders / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // 34<sup>th</sup> Annual discussion meeting “Advanced magnetic resonance for the study of

dynamics in biomolecules and materials”: book of abstracts (Halle / Saale, September 17-20, 2012). – Halle, 2012. - P. 73.

A7. Mechanochemically-doped  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  cubic symmetry centers at the surface of fluorite nanoparticles / D. A. Tayurskii, I. A. Irisova, A. A. Rodionov, R.V. Yusupov // XV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 22-26, 2012). – Kazan, 2012. – P. 67 – 69.

A8. Особенности самоорганизации наночастиц флюорита, механоактивированных ионами  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Р. В. Юсупов, Д. А. Таюрский // 9-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 3 – 8 декабря, 2012 г.). – Санкт – Петербург, 2012. – С. 71 - 73.

A9. EPR studies of the mechanochemically doped fluorites / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, and R. V. Yusupov // XVth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions: Book of Abstracts (Kazan, September 16-20, 2013). – Kazan, 2013. – P. 202.

A10. Исследования механохимического легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами  $\text{Er}^{3+}$  методами спектроскопии ЭПР / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Д. А. Таюрский, Р. В. Юсупов // 10-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 24-30 ноября, 2013 г.). – Санкт – Петербург, 2013. – С. 79 - 81.

A11. Mechanochemical synthesis of the fluorite-structure fine powders doped with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, A. G. Kiiamov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // Magnetic resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70), International Conference: Book of abstracts (Kazan, June 23-27, 2014). – Kazan, 2014. – P. 39.

A12. EPR and XRD studies of the mechanoactivated diffusion of  $\text{Er}^{3+}$  ions in fluorite nanopowders / I. Irisova, A. Rodionov, A. Kiiamov, D. Tayurskii, R. Yusupov

// Euromar 2014: Book of abstracts (Zurich, June 29-July 3, 2014). – Zurich, 2014. - IN 513.

A13. Mechano-synthesis of the  $(\alpha,\beta)$ -PbF<sub>2</sub> fine powders doped with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, and R. V. Yusupov // APES - IES - SEST 2014: Book of abstracts (Nara, November 12-16, 2014). – Nara, 2014. – P. 59.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск : Наука, 1986. — 303 с.
2. Dreger, M. An easy access to nanocrystalline alkaline earth metal fluorides - just by shaking / M. Dreger, G. Scholz, E. Kemnitz // *Solid State Sciences*. — 2012. — Vol. 14. — P. 528-534.
3. Tressaud, A. Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / A. Tressaud. — New York : Wiley-VCH, 2010. — 614 p.
4. Babel, D. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics / D. Babel, N. Bartlett, C. A. Baud [et al.]. — Orlando : Academic Press Inc, 1985. — 646 p.
5. Puin, W. Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline  $\text{CaF}_2$  / W. Puin, S. Rodewald, R. Ramlau [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2000. — Vol. 131. — P. 159-164.
6. Voronin, B. M. Ionic conductivity of fluorite type crystals  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , and  $\text{SrCl}_2$  at high temperatures / B. M. Voronin, S. V. Volkow // *J. Phys. Chem. Solids*. — 2001. — Vol. 62. — P. 1349- 358.
7. Kemnitz, E. Functionalized Inorganic Fluorides / E. Kemnitz, G. Scholz, S. Rüdiger. — Bordeaux : J.Wiley & Sons, 2010. — 1-35 p.
8. Murthy, J. K. Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides/ J. K. Murthy, U. Grob, S. Rudiger [et al.] // *J. Fluorine Chem.* — 2004. — Vol. 125. — P. 937-949.
9. Fujihara, S. Chemical processing for inorganic fluoride and oxyfluoride materials having optical functions / S. Fujihara, K. Tokumo // *J. Fluor. Chem.* — 2009. — Vol. 130. — P. 1106.
10. Pilvi, T. Atomic layer deposition of  $\text{MgF}_2$  thin films using  $\text{TaF}_5$  as a novel fluorine source / T. Pilvi, E. Puukilainen, U. Kreissig [et al.] // *Chem. Mater.* — 2008. —

- Vol. 20. — P. 5023.
11. Fujihara, S. Sol-gel synthesis of inorganic complex fluorides using trifluoroacetic acid / S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki [et al.] // *J. Fluorine Chem.* — 2000. — Vol. 105. — P. 65-70.
  12. Stosiek, C. Nanoscopic Metal Fluorides as Promising Sintering Aids for High-Performance Alumina Ceramics / C. Stosiek, H. Ludwig, U. Reichel [et al.] // *J. Ceram. Sci. Tech.* — 2011. — Vol. 2. — P. 31.
  13. Nasiri-Tabrizi, B. New Frontiers in Mechanochemical Synthesis: Hydroxyapatite – and Fluorapatite – Based Nanocomposite Powders / B. Nasiri-Tabrizi, A. Fahami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ebrahimi. — licensee InTech., 2012. — 259-297 p.
  14. Lee, J. Mechanochemical Synthesis of Ternary Fluorides with Perovskite Structures / J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // *Chem. Lett.* — 2001. — Vol. 30. — P. 700–701.
  15. Lu, J. Mechanochemical Synthesis of Nano-sized Complex Fluorides from Pair of Different Constituent Fluoride Compounds / J. Lu, Q. Zhang, F. Saito // *Chem. Lett.* — 2002. — Vol. 31. — № 12. — P. 1176–1177.
  16. Lee, J. Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Oxyfluoride from Lanthanum Oxide and Lanthanum Fluoride / J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84. — P. 863-865.
  17. Kumar, M. Mixed fluoride ion conductors prepared by a mechanical milling technique: effect of grain size and strain on the ionic conductivity / M. Kumar, S. S. Sekhon // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 34. — P. 2995-3002.
  18. Kumar, M. Temperature dependence of  $^{19}\text{F}$  NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors  $\text{SnF}_2\text{-PbF}_2$  and  $2\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{F}$  prepared by mechanical milling / M. Kumar, K. Yamada, T. Okuda, S. S. Sekhon // *Phys. Stat. Sol. (b)*. — 2003. — Vol. 239. — P. 432-438.
  19. Uno, M. Synthesis and evaluation of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  by mechanical milling / M. Uno, M. Onitsuka, Y. Ito, S. Yoshikado // *Solid State Ionics*. — 2005. — Vol. 176. —

- P. 2493-2498.
20. Bervas, M. Bismuth Fluoride Nanocomposite as a Positive Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries / M. Bervas, F. Badway, L. C. Klein, G. G. Amatucci // *Electrochem. Solid State Lett.* — 2005. — Vol. 8. — № 4. — P. A179–A183.
  21. Gocheva, I. D. Mechanochemical synthesis of  $\text{NaMF}_3$  (M= Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries / I. D. Gocheva, M. Nishijima, T. Doi [et al.] // *Journal of Power Sources.* — 2009. — Vol. 187. — P. 247- 52.
  22. Düvel, A. Mechanochemical synthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ : From the Fluorite to the Tysonite Structure / A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — Vol. 118. — P. 7117–7129.
  23. Sobolev, B. P. Mechanochemical Synthesis of Nonstoichiometric Fluorite  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  Nanocrystals from  $\text{CaF}_2$  and  $\text{LaF}_3$  Single Crystals / B. P. Sobolev, I. A. Sviridov, V. I. Fadeeva [at al.] // *Crystallography Reports.* — 2005. — Vol. 50. — № 3. — P. 478- 85.
  24. Chander, H. Development of nanophosphors - a review / H. Chander // *Mater Sci Eng R.* — 2005. — Vol. 49. — № 5. — P. 113-155.
  25. Hoppe, H. Recent developments in the field of inorganic phosphors / H. Hoppe // *Angew Chem Int Ed.* — 2009. — Vol. 48. — № 20. — P. 3572-3582.
  26. Shen, J. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications / J. Shen, L-D. Sun, C-H. Yan // *Dalton Transactions.* — 2008. — Vol. 42. — P. 5687-5697.
  27. Dembski, S. Synthesis and optical properties of luminescent core–shell structured silicate and phosphate nanoparticles / S. Dembski, S. Rupp, M. Milde [et al.] // *Opt Mater.* — 2011. — Vol. 33. — № 7. — P. 1106-1110.
  28. Chen, F. Multifunctional  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  dual-doped calcium phosphate vesicle-like

- nanospheres for sustained drug release and imaging / F. Chen, P. Huang, Y-J. Zhu [et al.] // *Biomaterials*. — 2012. — Vol. 33. — P. 6447-6455.
29. Doat, A. Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe, internalizable by human cells / A. Doat, M. Fanjul, F. Pelle [et al.] // *Biomaterials*. — 2003. — Vol. 24. — P. 3365-3371.
  30. Mondejar, SP. Lanthanide-doped calcium phosphate nanoparticles with high internal crystallinity and with a shell of DNA as fluorescent probes in cell experiments / SP. Mondejar, A. Kovtun, M. Epple // *J Mater Chem*. — 2007. — Vol. 17. — P. 4153-159.
  31. Meiser, F. Biofunctionalization of Fluorescent Rare-Earth-Doped Lanthanum Phosphate Colloidal Nanoparticles / F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso // *Angew Chem Int Ed*. — 2004. — Vol. 43. — P. 5954-5957.
  32. Martin, P. Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite / P. Martin, G. Carlot, A. Chevarier [et al.] // *J Nucl Mater*. — 1999. — Vol. 275. — P. 268-276.
  33. Dantelle, G. EPR and optical studies of erbium-doped  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> single-crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics / G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien // *Phys. Chem. Chem. Phys*. — 2007. — Vol. 9. — P. 5591-5598.
  34. Dantelle, G. EPR and optical study of Yb<sup>3+</sup>-doped  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> single crystals and nanocrystals of glass-ceramics / G. Dantelle, M. Mortier, Ph. Goldner, D. Vivien // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2006. — Vol. 18. — P. 7905-7922.
  35. Glazunova, T. Y. Synthesis of calcium, strontium, and barium fluorides by thermal decomposition of trifluoroacetates / T. Y. Glazunova, A. I. Boltalin, P. P. Fedorov // *Russ. J. Inorg. Chem*. — 2006. — Vol. 51. — P. 983-987.
  36. Xia, Z. Synthesis and upconversion luminescence properties of CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles obtained from SBA-15 template / Z. Xia, P. Du // *J. Mater. Res*. — 2010. — Vol. 25. — № 10. — P. 2035-2041.
  37. Bensalah, A. Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-

- doped  $\text{CaF}_2$  nanoparticles / A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2006. — Vol. 179. — P. 2636.
38. Bureau, B. NMR investigation of mechanically milled nanostructured powders / B. Bureau, H. Guerault, G. Silly [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1999. — Vol. 11. — P. L423–L431.
39. Guerault, H. Local structural orders in nanostructured fluoride powders / H. Guerault, B. Bureau, G. Silly [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2001. — Vol. 287. — P. 65-69.
40. Scholz, G. Nanocrystalline  $\text{CaF}_2$  particles obtained by high-energy ball milling / G. Scholz, D. Heidemann [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry.* — 2006. — Vol. 179. — P. 1119-1128.
41. Klochkov, A. V. Magnetic Resonant and Non-Resonant Investigations of  $\text{LiLnF}_4$  (Ln = Y, Tm) Powders / A. V. Klochkov, S. P. Kurzin, I. R. Mukhamedshin [et al.] // *Appl. Magn. Reson.* — 1998. — Vol. 14. — P. 525-544.
42. Scholz, G. Mechanical activation of  $\alpha\text{-AlF}_3$ : changes in structure and reactivity / G. Scholz, R. König, J. Petersen [et al.] // *Chem. Mater.* — 2008. — Vol. 20. — P. 5406–5413.
43. Scholz, G. High-energy ball milling—a possible synthesis route for cryolite and chiolite / G. Scholz, O. Korup // *Solid State Sciences.* — 2006. — Vol. 8. — P. 678-684.
44. Scholz, G. On the influence of humidity on the mechanochemical reaction between NaF and  $\text{AlF}_3$  / G. Scholz, M. Feist, E. Kemnitz // *Solid State Sciences.* — 2008. — Vol. 10. — P. 1640-1650.
45. Düvel, A. Mechanothesized nanocrystalline  $\text{BaLiF}_3$  : The impact of grain boundaries and structural disorder on ionic transport / A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker [et al.] // *Phys Chem Chem Phys.* — 2010. — Vol. 12. — № 37. — P. 11251-11262.
46. Butyagin, P. Y. Mechanical disordering and reactivity of solids / P. Y. Butyagin //

- Chemistry reviews. — 1998. — Vol. 23. — P. 89-165.
47. Schwarz, R. Microscopic model for mechanical alloying / R. Schwarz // Mater. Sci. Forum. — 1998. — Vol. 269-272. — P. 663-668.
  48. Venkatarama, K. S. Energetics of Collision between Grinding Media in Ball Mills / K. S. Venkataraman, K. S. Narayanan // Powder Technology. — 1998. — Vol. 96. — № 3. — P. 190-201.
  49. Heinicke, G. Tribochemistry / G. Heinicke. — Berlin : Akad.-Verl., 1984. — 495 p.
  50. Wieczorek-ciurowa, K. Some aspects of mechanochemical reactions / K. Wieczorek-ciurowa, K. Gamrat // Materials Science-Poland. — 2007. — Vol. 25. — № 1. — P. 219-232.
  51. Masuda, H. Powder Technology: Fundamentals of Particles, Powder Beds, and Particle Generation / H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida. — New York : CRC Press, 2006. — 536 p.
  52. Boldyrev, V. V. Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects / V. V. Boldyrev, K. Tkacova // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 2000. — Vol. 8. — № 3-4. — P. 121-132.
  53. Прокопец, В. С. Механоактивационная технология получения минерального вяжущего на основе кислых зол ТЭЦ / В. С. Прокопец, Е. А. Бедрин. — М : Сибди, 2003. — 106 с.
  54. Takacs, L. Preparation of some metal phosphides by ball milling / L. Takacs, S. K. Mandal // Mater. Sci. Eng. A. — 2001. — Vol. 304. — P. 429-433.
  55. Benjamin, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying / J. S. Benjamin // Metall. Trans. — 1970. — Vol. 1. — P. 2943.
  56. McCormick, P. The Fundamentals of Mechanochemical Processing / P. McCormick, F. Froes // JOM Journal of the Minerals. — 1998. — Vol. 50. — P. 61-65.
  57. Wieczorek-Ciurowa, K. Mechanochemical Syntheses as an Example of Green /

- K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2007. — Vol. 88. — P. 213-217.
58. Fotooho, B. A study of mechanochemical activation in solid-state synthesis of advanced ceramic composites : thesis submitted to University of Birmingham for degree of master of philosophy / B. Fotoohi. — United Kingdom, 2010. —166 p.
59. Butyagin, P. Yu. Problems in mechanochemistry and prospects for its development / P. Yu. Butyagin // *Russ. Chem. Rev.* — 1994. — Vol. 63. — № 12. — P. 965-976.
60. Balaz, P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* / P. Balaz. — Berlin : Springer-Verlag, 2008. —413 p.
61. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // *Успехи химии*. — 2006. — Т. 75. — № 3. — С. 203-216.
62. Boldyrev, V. V. *Mechanochemistry of Inorganic Solids* / V. V. Boldyrev // *Thermochimica Acta*. — 1987. — Vol. 110. — P. 303-317.
63. Боуден, Ф. П. Трение и смазка твердых тел / Ф. П. Боуден, Л. Тейбор. — М : Машгиз, 1960. —202 с.
64. Bowden, F. P. The surface temperature of sliding solids / F. P. Bowden, F. R. S.Thomas // *Proc. R. Soc. Lond. A*. — 1954. — Vol. 223. — P. 29-40.
65. Bowden, F. P. Deformation heating and melting of solids in high-speed friction / F. P. Bowden, P. A. Persson // *Proc. R. Soc. Lond. A*. — 1961. — Vol. 260. — P. 433-458.
66. Dachielle, F. High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars / F. Dachielle, R. Roy // *Nature*. — 1960. — Vol. 186. — P. 39.
67. Balaz, P. *Mechanochemistry in extractive metallurgy: the modern science with an old routes* / P. Balaz // *Acta Metalurgica Slovaca*. — 2001. — Vol. 4. — P. 23-28.
68. Болдырев, В. В. Об истории развития механохимии в Сибири / В. В. Болдырев // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2002. — Т. 10. —

- № 3-12.
69. Келли, А. Кристаллография и дефекты в кристаллах / А. Келли, Г. Гровс. — Мир, 1974. — 504 с.
  70. Hull, S. Neutron total scattering study of the  $\delta$  and  $\beta$  phases of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  / S. Hull, S. T. Norberg, M. G. Tucker [et al.] // Dalton Transactions. — 2009. — P. 8737-8745.
  71. Dubinin, A. Lattice dynamics and elastic properties of  $\text{PbF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  from quantum mechanical calculations / A. Dubinin, B. Winkler, K. Knorr, V. Milman // Eur. Phys. J. B. — 2004. — Vol. 39. — P. 27-33.
  72. Власова, М. В. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах / М. В. Власова, Н. Г. Каказей. — Киев : Наукова Думка, 1979. — 179 с.
  73. Berard, M. F. Self-Diffusion of Ca in Single-Crystal  $\text{CaF}_2$  / M. F. Berard // Journal of The American Ceramic Society-Berard. — 1971. — Vol. 54. — № 3. — P. 144-146.
  74. Baker, M. Cation diffusion in fluorite single crystals / M. Baker, A. Taylor // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1969. — Vol. 30. — № 4. — P. 1003-1007.
  75. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. — М : Высшая школа, 1984. — 400 с.
  76. Sirdeshmukh, D. B. Micro and macro properties of solids / D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra. — Berlin : Springer-Verlag, 2006. — 399 p.
  77. Batzill, M. Shape transition of calcium islands formed by electron-stimulated desorption of fluorine from a  $\text{CaF}_2$  (111) surface / M. Batzill, K. J. Snowdon // Applied physics letters. — 2000. — Vol. 77. — № 13. — P. 1955-1957.
  78. Munoz, A. Slip Systems and Plastic Anisotropy in  $\text{CaF}_2$  / A. Munoz, A. Dominguez-Rodriguez, J. Castaing // J. Mater. Sci. — 1994. — Vol. 29. — P. 6207-6211.



79. Phillips, W. L. Deformation and fracture processes in calcium fluoride single crystals / W. L. Phillips // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1961. — Vol. 44. — P. 499-506.
80. Урусовская, А. А. Влияние примесей на пластическую деформацию монокристаллов  $\text{CaF}_2$  / А. А. Урусовская, В. Г. Говорков // *Кристаллография.* — 1965. — Т. 10. — С. 525.
81. Evans, A. G. The Role of Grain Boundaries in the Plastic Deformation of Calcium Fluoride / A. G. Evans, C. Roy, P. L. Pratt // *Proc. Brit. Ceram. Soc.* — 1966. — Vol. 6. — P. 173-188.
82. Sadrabadi, P. Evolution of dislocation structure and modelling of deformation resistance in  $\text{CaF}_2$  single crystals / P. Sadrabadi. — Nuremberg, 2006. — 137 p.
83. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко. — М : КДУ, 2005. — 592 с.
84. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. — М : Высшая школа, 2000. — 494 с.
85. Фридель, Ж. Дислокации / Ж. Фридель. — М : Мир, 1967. — 664 с.
86. Френкель, Я. И. К теории пластической деформации и двойникования / Я. И. Френкель, Т. А. Конторова // *Журн. exper. и техн. физики.* — 1938. — Т. 8. — С. 89-95.
87. Коттрелл, А. Х. Дислокации и пластическое течение / А. Х. Коттрелл. — М : ИЛ, 1958. — 606 с.
88. Clemens, H. Growth of  $\text{BaF}_2$  and of  $\text{BaF}_2/\text{SrF}_2$  layers on (001) oriented GaAs / H. Clemens, U. Stromberger, P. C. Weilguni, G. Bauer // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 66. — № 4. — P. 1680-1686.
89. Netshisaulu, T. T. Computer modelling and brillouin scattering studies of high temperature disorder in  $\text{CdF}_2$  / T. T. Netshisaulu, P. E. Ngoepe, J. D. Comins, C. R. A. Catlow // *Radiation Effect and Defects in Solids.* — 1995. — Vol. 134. — P. 111- 15.
90. Kanchana, V. First-principles study of elastic properties of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  and  $\text{PoO}_2$  /

- V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2006. — Vol. 18. — P. 9615-9624.
91. Brantley, W. A. Geometric Analysis of Charged Dislocations in the Fluorite Structure / W. A. Brantley, Ch. L. Bauer // *Physica status solidi (b).* — 1970. — Vol. 40. — № 2. — P. 707-715.
92. Giessibl, F. J. Investigating atomic details of the CaF<sub>2</sub> (111) surface with a q-Plus sensor / F. J. Giessibl, M. Reichling // *Nanotechnology.* — 2005. — Vol. 16. — P. S118–S124.
93. Keig, G. A. Mobility of Edge Dislocations in Single-Crystal Calcium Fluoride / G. A. Keig, R. L. Coble // *Journal of applied physics.* — 1968. — Vol. 39. — № 13. — P. 6090-6095.
94. Hirth, J. P. *Dislocations in Solids* / J. P. Hirth, L. Kubin. 1st ed. — Oxford : Elsevier B. V., 2010. — 282 p.
95. Скворцова, Н. П. Локализация пластической деформации в кристаллах фтористого кальция при повышенных температурах / Н. П. Скворцова, Е. А. Кривандина, Д. Н. Каримов // *Физика твердого тела.* — 2008. — Т. 50. — № 4. — С. 639- 43.
96. Скворцова, Н. П. Локализация пластической деформации в монокристаллах фторида бария при повышенных температурах / Н. П. Скворцова // *Физика твердого тела.* — 2006. — Т. 48. — № 1. — С. 70-73.
97. Motzer, C. High resolution study of etch figures on CaF<sub>2</sub> (111) / C. Motzer, M. Reichling // *Journal of applied physics.* — 2009. — Vol. 105. — № 064309. — P. 1-9.
98. Nicolov, M. Defect structure of CaF<sub>2</sub> crystals / M. Nicolov // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* — 2002. — Vol. 4. — № 1. — P. 155-158.
99. Малыгин, Г. А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов / Г. А. Малыгин // *Успехи физических наук.* — 1999. — Т. 169.

- № 9. — С. 979-1010.
100. Gaboriaud, R. J. Stacking fault energy calculations in the fluorite structure / R. J. Gaboriaud, M. Boisson, J. Grilhe // *Journal de physique*. — 1976. — Vol. 37. — № 12. — P. 582-585.
101. Борисенко, Е. Б. Образование и рост фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> при пластической деформации кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> / Е. Б. Борисенко, Н. В. Классен, И. Б. Савченко // *ФТТ*. — 1997. — Vol. 39. — № 4. — P. 640-646.
102. Каказей, Н. Г. О дефектной структуре мелкодисперсных частиц периклаза / Н. Г. Каказей // *Порошковая металлургия*. — 1974. — № 4. — С. 84-88.
103. Bleaney, B. New Class of Materials for Bloembergen-Type Masers / B. Bleaney // *Proc. Phys. Soc.* — 1959. — Vol. 73. — P. 937.
104. Gerasimov, K. I. Magneto-optical spectroscopy and optical detection of EPR spectra of Yb<sup>3+</sup> paramagnetic centers with cubic symmetry in single crystals (Me = Cd, Ca, Pb) / K. I. Gerasimov, M. L. Falin // *Physics of the Solid State*. — 2009. — Vol. 51. — № 4. — P. 721-726.
105. Basiev, T. T. Continuously tunable cw lasing near 2.75  $\mu\text{m}$  in diode-pumped Er<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub> and Er<sup>3+</sup>: CaF<sub>2</sub> crystals / T. T. Basiev, Y. V. Orlovskii, M. V. Polyachenkova [et al.] // *Quant. Electron.* — 2006. — Vol. 36. — P. 591-594.
106. Abragam, A. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam, B. Bleaney. — Oxford : Clarendon Press, 1970. — 500 p.
107. Catlow, C. R. A. Effects of rare-earth dopants on transition to the superionic state of fluorites / C. R. A. Catlow, J. D. Comins, F. A. Germano [et al.] // *Phys. Lett. A*. — 1979. — Vol. 71. — P. 97-98.
108. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. 2-е изд. — Москва : Наука, 1972. — 672 с.
109. Sierro, J. ESR Detection of the Hydrolysis of Solid CaF<sub>2</sub> / J. Sierro // *J. Chem. Phys.* — 1961. — Vol. 34. — P. 2183.

110. Weber, M. J. Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. I. Resonance spectra and crystal fields / M. J. Weber, R. W. Biering // *Physical review*. — 1964. — Vol. 134. — № 6A. — P. 1492-1503.
111. Ammerlaan, C. A. J. Zeeman Splitting Factor of the  $\text{Er}^{3+}$  Ion in a Crystal Field / C. A. J. Ammerlaan, I. de Maat-Gersdorf // *Appl. Magn. Reson.* — 2001. — Vol. 21. — P. 13-33.
112. Антипин, А. А. Исследование парамагнитных центров  $\text{Er}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  / А. А. Антипин, И. Н. Куркин, Л. Д. Ливанова [и др.] // *Физика твердого тела*. — 1966. — Т. 8. — № 9. — С. 2665-2667.
113. Rodriguez, V. D. The shape of the 1.55  $\mu\text{m}$  emission band of the  $\text{Er}^{3+}$ -dopant in oxyfluoride nano-scaled glass-ceramics / V. D. Rodriguez, V. K. Tikhomirov, J. Mendez-Ramos, A. B. Seddon // *Europhys. Lett.* — 2005. — Vol. 69. — P. 128.
114. Mho, S. I. Site Selective Laser Spectroscopy of Defects in  $\text{PbF}_2$ . A Superionic Conductor / S. I. Mho, J. C. Wright // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79. — P. 3962.
115. Aizenberg, I. B. Cubic centers of the  $\text{Er}^{3+}$  ion in crystals of the fluorite type / I. B. Aizenberg, B. Z. Malkin, A. L. Stolov // *Phys. Solid State*. — 1972. — Vol. 13. — P. 2155-2158.
116. Винокуров, В. М. Механизмы и модели зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях в кристаллах / В. М. Винокуров // *Соросовский образовательный журнал*. — 1997. — № 3. — С. 82-86.
117. Merz, J. L. Charge conversion of irradiated. Rare-earth ions in calcium Fluoride / J. L. Merz, P. S. Pershan // *Physical review*. — 1967. — Vol. 162. — № 2. — P. 217-235.
118. Ranon, U. Charge compensation by interstitial  $\text{F}^-$  ions in rare-earth-doped  $\text{SrF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  / U. Ranon, A. Yaniv // *Physics Letters*. — 1964. — Vol. 9. — № 1. — P. 17.

119. Jiang, H. Theoretical study of native and rare-earth defect complexes in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> / H. Jiang, A. Costales, M. A. Blanco [et al.] // *Physical review B*. — 2000. — Vol. 62. — № 2. — P. 803-809.
120. Falin, M. L. Electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy of Yb<sup>3+</sup> ions in SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>; an analysis of distortions of the crystal lattice near Yb<sup>3+</sup> / M. L. Falin // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2003. — Vol. 15. — P. 2833-2847.
121. Li, H. Studies of EPR spectra and defect structure for Er<sup>3+</sup> ions in BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> crystals / H. Li, X. Kuang, A. Mao, C. Li // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2013. — Vol. 102. — P. 169-174.
122. Aminov, L. K. EPR of rare-earth ion clusters in mixed crystals Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> doped with Yb<sup>3+</sup> ion / L. K. Aminov, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva [et al.] // *Appl. Magn. Reson*. — 2005. — Vol. 29. — P. 561-568.
123. Аминов, Л. К. О кластерах редкоземельных ионов в примесных кристаллах со структурой флюорита / Л. К. Аминов, И. Н. Куркин // *Физика твердого тела*. — 2009. — Т. 51. — № 4. — С. 700-702.
124. Ranon, U. Electron Spin Resonance of Er<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub> / U. Ranon, W. Low // *Physical review*. — 1963. — Vol. 132. — № 4. — P. 1609-1611.
125. McLaughlan, S. D. Orthorhombic Electron-Spin-Resonance Spectra of Yb<sup>3+</sup> Ions in CaF<sub>2</sub> / S. D. McLaughlan, P. A. Forrester, A. F. Fray // *Physical review*. — 1966. — Vol. 146. — № 1. — P. 344-349.
126. Sobolev, B. P. The Rare Earth Trifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals / B. P. Sobolev. — Barcelona : Institut d'Estudis Catalans, 2001. — 463 p.
127. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology / K. Byrappa, M. Yoshimura. — Kidlington : Elsevier Inc, 2013. — 779 p.
128. Попов, П. А. Теплопроводность монокристаллов со структурой флюорита: фторид кадмия / П. А. Попов, П. П. Федоров, В. В. Осико // *Физика твердого тела*. — 2010. — Т. 52. — № 3. — С. 469-473.

129. Болдырев, В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев. — Новосибирск : Наука, 1983. — 64 с.
130. Чижов, П. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции : учебное пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев. — М : Московский физико-технический институт, 2011. — 152 с.
131. Храмов, А. С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Учебно-методическое пособие для студентов Института Физики / А. С. Храмов, И. В. Лукьянов. — Казань : КФУ, 2010. — 76 с.
132. Kraus, W. PowderCell - a program for representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. — 1996. — Vol. 29. — P. 301.
133. Irisova, I. A. EPR study of the CaF<sub>2</sub> powder mechanochemical doping with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // Magn. Reson. Solids EJ. — 2013. — Vol. 15. — № 2. — P. 13203.
134. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. — 1976. — Vol. A32. — P. 751-767.
135. Овидько, И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах / И. А. Овидько // Materials Physics and Mechanics. — 2009. — Т. 8. — С. 174-199.
136. Слезов, В. В. Зернограничная сегрегация примеси в облучаемом материале / В. В. Слезов, О. А. Осмаев, Р. В. Шаповалов // Вопросы атомной науки и техники. — 2007. — Т. 90. — № 2. — С. 82-87.
137. Rector, C. W. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Zeeman Spectra of Type II CaF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> / C. W. Rector, B. C. Pandey, H. W. Moos // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 45. — P. 171-179.
138. Brown, M. R. Experiments on Er<sup>3+</sup> in SrF<sub>2</sub>. II. Concentration Dependence of Site

Symmetry / M. R. Brown, K. G. Roots, J. M. Williams [et al.] // Journal of Chemical physics. — 1969. — Vol. 50. — P. 891.

139. Dvir, By. M. Paramagnetic resonance spectra of impurities in Calcium fluoride / By. M. Dvir, W. Low // Proc. Phys. Soc. — 1960. — Vol. 75. — P. 136-138.