

Рентгенолюминесценция нанопорошков SrF₂:Eu

© А.Р. Дробышева¹, Ю.А. Ермакова¹, А.А. Александров¹, В.В. Воронов¹, С.Х. Батыгов¹, А.Д. Резаева¹,
А.К. Мартыанов¹, В.С. Седов¹, И.А. Тяжелов¹, К.Н. Болдырев², Н.Ю. Табачкова¹, С.В. Кузнецов^{1,¶}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

¶e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

В окончательной редакции 13.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Методом осаждения из водных растворов синтезирована концентрационная серия однофазных твердых растворов SrF₂:Eu с размером частиц ≈ 50 nm. В спектрах рентгенолюминесценции идентифицированы полосы европия в двух- и трехвалентном состоянии, а также полоса собственной экситонной люминесценции фторида стронция. Определено, что наиболее интенсивной полосой люминесценции является полоса трехвалентного европия с максимумом около 585–590 nm, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Наибольшие интенсивности рентгенолюминесценции при возбуждении рентгеновской трубкой с серебряным и вольфрамовым анодами демонстрируют составы с содержанием европия около 15.0 и 7.5 mol.% соответственно.

Ключевые слова: рентгенолюминесценция, фторид стронция, европий.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55720.58-22

Введение

В последнее десятилетие произошел резкий скачок по использованию рентгеновских лазеров на свободных электронах для исследования биомолекул и кристаллической структуры различных материалов. Прогресс произошел за счет увеличения количества таких лазеров и увеличения их мощности [1–6]. В целом, увеличение выходной мощности рентгеновских лазеров и синхротронов диктует необходимость разработки эффективных и стабильных рентгенолюминесцентных экранов для визуализации интенсивных пучков и их точной фокусировки на изучаемый объект [7]. Для этих целей в настоящее время используются объемные кристаллические материалы, которые достаточно быстро деградируют под воздействием мощного рентгеновского излучения. Это происходит преимущественно из-за их низкой теплопроводности, приводящей к невозможности диссипации выделяющегося тепла и резкому локальному нагреву на поверхности или в объеме кристалла [8].

Радиационностойкие материалы для рентгенолюминесцентных экранов должны обладать интенсивной рентгенолюминесценцией, высокой теплопроводностью, быть химически стабильными при нагреве и под воздействием ионизирующего излучения [9]. Наиболее подходящими для данного применения являются композиты на основе алмазной матрицы с внедренными наночастицами [10–12]. Благодаря алмазной матрице обеспечивается рекордная теплопроводность, химическая устойчивость в широком температурном диапазоне и малое собственное поглощение в

рентгеновском диапазоне [13–18]. Внедряемые частицы демонстрируют интенсивную рентгенолюминесценцию в видимом диапазоне спектра за счет использования в их составе как легирующих редкоземельных компонентов, так и при возбуждении самой матрицы.

Использование чистых веществ-люминофоров, таких как EuF₃ [12], HoF₃ [19], CeF₃ [19], оксид европия, полученный разложением 2,6-пиридиндикарбонат европия [20] или Eu(DPA)₃ [21], приводит к получению люминесцентных композитов, но их интенсивность ограничена эффектами концентрационного тушения. Более эффективным методом получения люминесцентных композитов является внедрение частиц с оптически неактивной матрицей, легированной активными редкоземельными ионами с концентрацией, демонстрирующей наибольшую интенсивность люминесценции. Для внедрения необходимо использовать вещества, которые выдерживают высокие температуры CVD-роста алмаза в СВЧ плазме (700–1000 °C) [22] без их деградации в результате процессов плавления, испарения, разложения и фазовых превращений [9]. Наиболее перспективными для изучения в рамках решения предложенной задачи являются легированные редкоземельными элементами фториды, так как они обладают меньшей энергией фононов кристаллической решетки, чем оксиды. Использование веществ с меньшей энергией фононов, чем у фторидов, таких как хлориды, бромиды и иодиды, ограничено тем, что большинство из них разлагаются при температурах выше 700 °C, а также являются неустойчивыми на воздухе. Для исследований ранее в работах [12,23] фторидов (EuF₃ и NaGdF₄:Eu) были

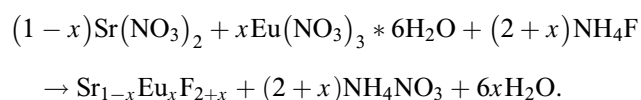
использованы низкотемпературные модификации, которые при условиях проведения процессов роста алмаза могли испытывать фазовый переход в высокотемпературные модификации. Для исключения из рассмотрения природы люминесцентных процессов эффектов фазовых превращений внедряемых частиц в условиях роста алмаза были выбраны в качестве матриц дифториды, обладающие высокой изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным элементам [24] и не обладающие фазовыми превращениями. Фторид стронция обладает более высокой температурой плавления 1464 °С [25] по сравнению с фторидами кальция 1418 °С [26], бария 1360 °С [27], магния 1263 °С [28] и свинца 822 °С [29]. Твердый раствор на основе фторида стронция позволит работать с одним из наиболее температуростойких фторидов, а использование европия позволит провести достоверное сравнение спектрально-люминесцентных характеристик европия с ранее исследованными матрицами.

В литературе описаны методики синтеза твердых растворов SrF₂:Eu с различным размером частиц. В работе [30] гидротермальным методом были синтезированы частицы с размером около 7 nm. В спектрах люминесценции отмечены полосы, соответствующие Eu²⁺ и Eu³⁺. Выявлено, что при низких концентрациях Eu преобладала широкополосная люминесценция Eu²⁺ с максимумом на длине волны 416 nm, в то время как интенсивность люминесценции узких полос Eu³⁺ увеличивалась с увеличением концентрации Eu. Фтороли- тическим золь-гель способом были синтезированы прозрачные дисперсии гидрофобных наночастиц SrF₂:Eu³⁺ (1–20 mol.%) в циклогексане с размером частиц от 6 до 11 nm [31] и оболочкой из додецилбензолсульфоната натрия. Была зарегистрирована ярко-красная люминесценция европия как при возбуждении через додецилбензолсульфонат натрия на длине волны 278 nm, так и в полосы возбуждения европия на длине волны 393 nm. Общая интегральная интенсивность люминесценции линейно возрастала до содержания Eu³⁺ 10 mol.%, при более высокой концентрации (20 mol.% Eu³⁺) интенсивность люминесценции продолжала увеличиваться, но уже нелинейным образом. Механохимическим способом в шаровой мельнице без использования растворителей были синтезированы порошки CaF₂, SrF₂, BaF₂ и PbF₂, легированные Eu³⁺ [32], и оценены размеры кристаллитов 10–20 nm (CaF₂, SrF₂ и BaF₂), а для PbF₂ – 57 nm. Наиболее простым и легко масштабируемым способом получения является метод осаждения из водных растворов, который позволяет синтезировать яркие люминофоры на основе фторида стронция, легированного редкоземельными элементами [33–35]. Публикаций по синтезу и исследованию рентгенолюминесцентных характеристик порошков твердых растворов SrF₂:Eu, полученных методом осаждения из водных растворов, при возбуждении различными рентгеновскими трубками не было обнаружено.

Целью работы являлся синтез и изучение свойств нанопорошков твердых растворов SrF₂:Eu методом осаждения из водных растворов с целью определения составов, демонстрирующих наибольшую интенсивность рентгенолюминесценции, и оптимальных для изготовления алмазных люминесцентных композитов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были использованы Sr(NO₃)₂ (99.99%, „Ланхит“), Eu(NO₃)₃ · 6H₂O (99.99%, „Ланхит“), NH₄F (Х.Ч., „Ланхит“) и бидистиллированная вода собственного производства. Реактивы были использованы без дополнительных стадий очистки. Методом осаждения из водных растворов была синтезирована серия нанопорошков твердых растворов SrF₂:Eu с содержанием европия 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0 и 30.0 mol.%. Получение порошков твердых растворов SrF₂:Eu было осуществлено методом осаждения из водных растворов по реакции



Раствор нитратов (C = 0.08 M) покапельно добавляли в раствор фторида аммония (0.16 M, избыток 7% от стехиометрии), который интенсивно перемешивали на магнитной мешалке 5–10 min. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 h. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали, осадок промывали 0.5%-раствором фторида аммония с контролем чистоты отмывки от нитрат-ионов качественной реакцией с дифениламином. Отмытый осадок сначала сушили на воздухе при температуре 45 °С, а затем в платиновых тиглях при температуре 600 °С в течение 1 h при скорости нагрева 10 °С/min.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK α -излучением. Параметры решёток (*a*) и области когерентного рассеяния (ОКР) были рассчитаны в программе TOPAS (*R_{wp}* < 10). Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на микроскопе JEM-2100 (JEOL). Оценку среднего размера частиц по микрофотографиям проводили в программе ImageJ по 50 частицам. Спектры рентгенолюминесценции однофазных порошков регистрировали при комнатной температуре на миниспектрометре FSD-10 (ООО „Optofiber“) в диапазоне 200–1000 nm с разрешением 1 nm при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом, работающей при напряжении 30 kV и 30 mA, и на оптоволоконном спектрометре Ocean Optics в диапазоне 350–1100 nm с разрешением 0.7 nm при возбуждении рентгеновской трубкой с серебряным анодом, работающей при напряжении 40 kV и токе 35 mA.

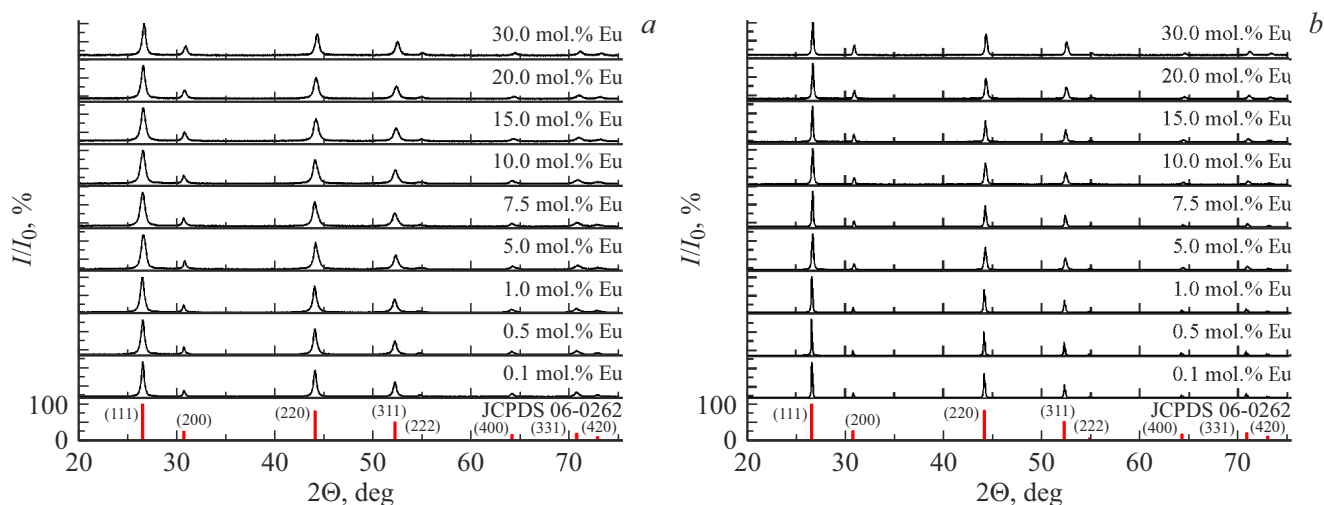


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов твердых растворов $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ и рентгенографическая карточка JCPDS# 06-0262: *a* — после сушки при 45°C , *b* — после термообработки при 600°C .

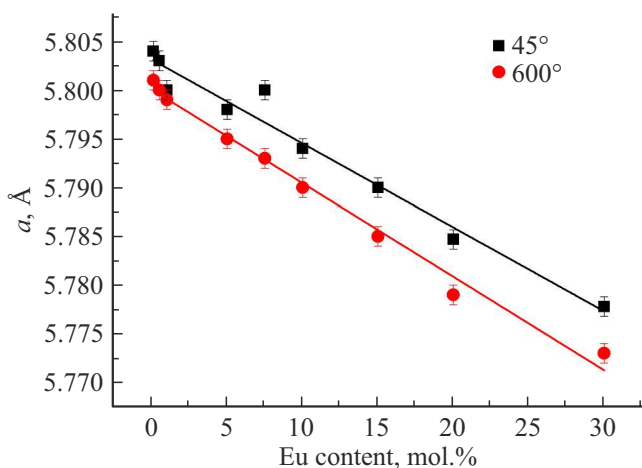


Рис. 2. Зависимость параметров решётки твердого раствора $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ от содержания Eu.

Результаты

Рентгенограммы образцов твердых растворов $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ с содержанием европия 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0 и 30.0 mol.%, высушенных при 45°C и термообработанных при 600°C , представлены на рис. 1. Температура термообработки была выбрана на основе данных [33,34,36].

Сравнение рентгенограмм синтезированных образцов с рентгенографической карточкой базы данных JCPDS 06-0262 для SrF_2 выявило их полное соответствие, дополнительные рефлексы отсутствуют, что свидетельствует о синтезе однофазных образцов. Рентгенографические рефлексы на рис. 1, *a* сильно уширены, что может свидетельствовать о синтезе наноразмерных веществ из-за малости областей когерентного рассея-

ния. Положение рентгенографических рефлексов немного смещено вследствие изменения параметров решетки соразмерно количеству легирующей примеси. Рентгенограммы образцов, термообработанных при 600°C , представлены на рис. 1, *b*. Рентгенографические рефлексы более узкие, что свидетельствует об увеличении области когерентного рассеяния и соответственно увеличении размеров частиц. Результаты расчета параметров решетки и областей когерентного рассеяния (ОКР) представлены в таблице.

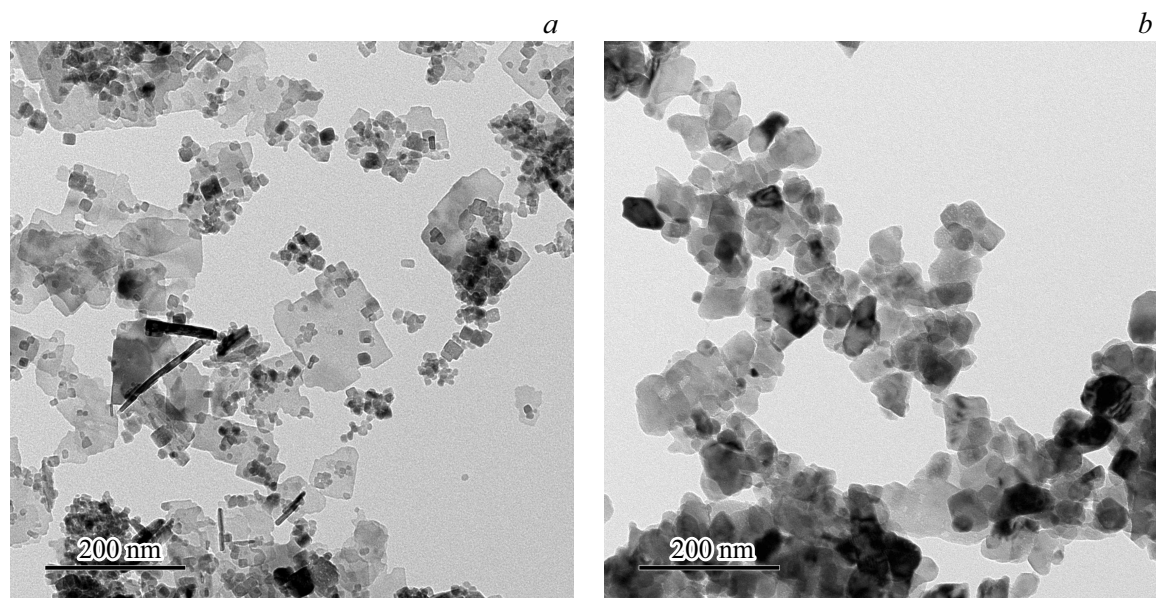
При сравнении результатов расчета с параметром решетки чистого фторида стронция выявлено их закономерное уменьшение по причине того, что ионный радиус европия меньше, чем ионный радиус стронция [37]. Изменение параметров решетки при изменении содержания европия представлено графически на рис. 2. Области когерентного рассеяния закономерно увеличиваются в несколько раз при высокотемпературной обработке. Параметры решетки закономерно уменьшаются при увеличении содержания европия, причем термообработка при 600°C приводит к уменьшению параметра решетки по сравнению с образцами, высушенными при 45°C . Это свидетельствует об улетучивании иона аммония, который может входить в кристаллическую решетку фторида стронция при одновременном её легировании редкоземельным элементом [36].

Параметры решетки термообработанных порошков твердых растворов могут быть описаны уравнением $a = a_0 - kx$, где $a_0 = 5.800 \text{ \AA}$ (параметр решетки SrF_2), x — концентрация легирующей примеси в мольных долях, $k = 0.093$, что хорошо соответствует величине $k = 0.089$ для концентрационной зависимости параметра решетки твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ [38].

Просвечивающая электронная микроскопия образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ после сушки при температуре 45°C выявила две морфологии частиц: частицы сферической

Результаты расчета параметров решетки и ОКР твердых растворов SrF₂:Eu

№ образца	Состав	Сушка при 45°C		Термообработка при 600°C	
		<i>a</i> , Å	ОКР, nm	<i>a</i> , Å	ОКР, nm
1	Sr _{0.999} Eu _{0.001} F _{2.001}	5.804(1)	22	5.801(1)	109
2	Sr _{0.995} Eu _{0.005} F _{2.005}	5.803(1)	18	5.800(1)	134
3	Sr _{0.990} Eu _{0.010} F _{2.010}	5.800(1)	15	5.799(1)	68
4	Sr _{0.950} Eu _{0.050} F _{2.050}	5.798(1)	13	5.795(1)	39
5	Sr _{0.925} Eu _{0.075} F _{2.075}	5.800(1)	14	5.793(1)	77
6	Sr _{0.900} Eu _{0.100} F _{2.100}	5.794(1)	12	5.790(1)	43
7	Sr _{0.850} Eu _{0.150} F _{2.150}	5.790(1)	14	5.785(1)	67
8	Sr _{0.800} Eu _{0.200} F _{2.200}	5.785(1)	16	5.779(1)	48
9	Sr _{0.700} Eu _{0.300} F _{2.300}	5.778(1)	17	5.773(1)	47

Рис. 3. Изображение ПЭМ образца Sr_{0.9}Eu_{0.1}F_{2.1}: *a* — после сушки при 45°C, *b* — после термообработки при 600°C.

формы диаметром около 18 nm и бесформенные плоские частицы со средним размером около 110 nm (рис. 3, *a*). Область когерентного рассеяния соответствует единичным частицам по данным ПЭМ, что ранее наблюдалось в работе [33]. Изображение ПЭМ образца Sr_{0.9}Eu_{0.1}F_{2.1} после термообработки при 600°C представлено на рис. 3, *b*. Просвечивающая электронная микроскопия выявила одну морфологию частиц округлой формы диаметром около 46 nm, что соответствует размеру ОКР и ранее было отмечено в работе [33].

Для синтезированных образцов твердых растворов SrF₂:Eu были зарегистрированы спектры рентгенолюминесценции при возбуждении рентгеновскими трубками с серебряным (рис. 4) и вольфрамовым (рис. 5) анодами.

В спектрах рентгенолюминесценции при возбуждении трубкой с серебряным анодом выявлены характерные полосы люминесценции, соотносимые с собственной полосой люминесценции фторида стронция (300 nm), приписываемой автолокализованному экситону [39] трехвалентного европия (585, 612, 646 и 693 nm) [40], а также двухвалентного европия (411 и 480 nm) [40]. Аналогичные полосы были зафиксированы в случае возбуждения рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом, но в этом случае заметно увеличены интенсивности полос люминесценции автолокализованного экситона и Eu²⁺ относительно полос Eu³⁺. Наиболее интенсивной полосой люминесценции трехвалентного европия является переход ⁵D₀ → ⁷F₁ с максимумом около 585–590 nm.

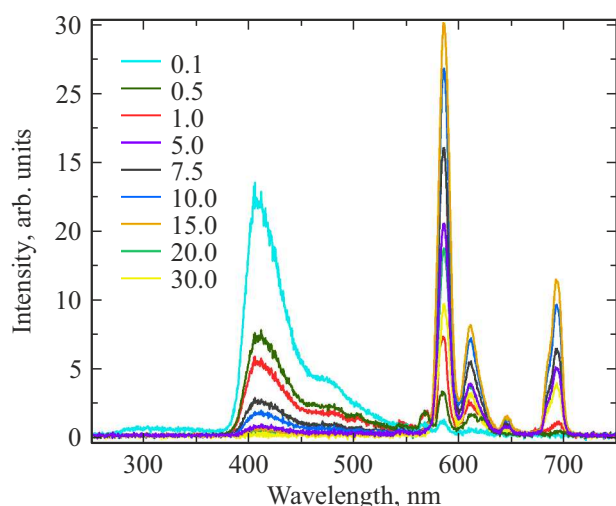


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции твердого раствора $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ при возбуждении рентгеновской трубкой с серебряным анодом. На рисунке указано содержание европия в мольных процентах.

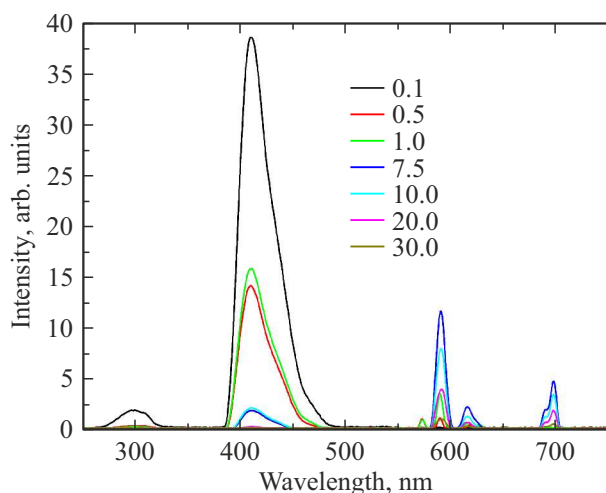


Рис. 5. Спектры рентгенолюминесценции твердого раствора $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом. На рисунке указано содержание европия в мольных процентах.

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ с максимумом около 690–700 nm обладает в 2.5 раза меньшей интенсивностью люминесценции, а переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом около 612–615 nm менее интенсивен в 5.5 раза по сравнению с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Зависимости интенсивностей полос люминесценции от содержания европия представлены на рис. 6. При увеличении содержания европия наблюдается уменьшение интенсивности рентгенолюминесценции двухвалентного европия, что сходится с данными [30]. Это указывает на уменьшение концентрации Eu^{2+} с увеличением общей концентрации европия, что может быть обусловлено уменьшением концентрации одиночных ионов европия,

которые не имеют в ближайшем окружении междоузельных ионов F^- , компенсирующих избыточный заряд трехвалентного катиона. Интенсивность люминесценции трехвалентного европия достигает максимума при содержании европия около 15.0 mol.% в случае возбуждения рентгеновской трубкой с серебряным анодом (рис. 6, а) и 7.5 mol.% при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом (рис. 6, б). Таким образом, получены сведения об оптимальном диапазоне концентраций европия для рентгенолюминесцентных частиц, предназначенных для интеграции в алмаз с целью формирования сцинтилляционных композитов

Заключение

Методом осаждения из водных растворов были синтезированы однофазные нанопорошки твёрдых растворов $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ с содержанием европия от 0.1 до 30.0 mol.% с размером частиц ≈ 50 nm. При рентгеновском возбуждении наблюдали полосы люминесценции, соответствующие собственной люминесценции матрицы фторида стронция и люминесценции европия в двух- и трехвалентном состояниях. Наибольшие интенсивности рентгенолюминесценции при возбуждении рентгеновской трубкой с серебряным и вольфрамовым анодами демонстрируют составы с содержанием европия около 15.0 и 7.5 mol.% соответственно. При этом интенсивность люминесценции порошков с оптимальными концентрациями европия в 2–10 раз превышает аналогичную интенсивность прочих синтезированных порошков.

Выявленные вариативность полос люминесценции и зависимость их интенсивностей от концентрации европия позволяют использовать синтезированные нанопорошки твердых растворов $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ для создания полифункциональных алмазных композитов на их основе, перспективных для электролюминесцентных пленок [19,41], визуализаторов и сцинтилляторов высокоинтенсивного рентгеновского излучения на установках типа Европейского рентгеновского лазера на свободных электронах (XFEL) и синхротронов [9,42].

Благодарности

Исследования выполнены при использовании оборудования ЦКП ИОФ РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>.

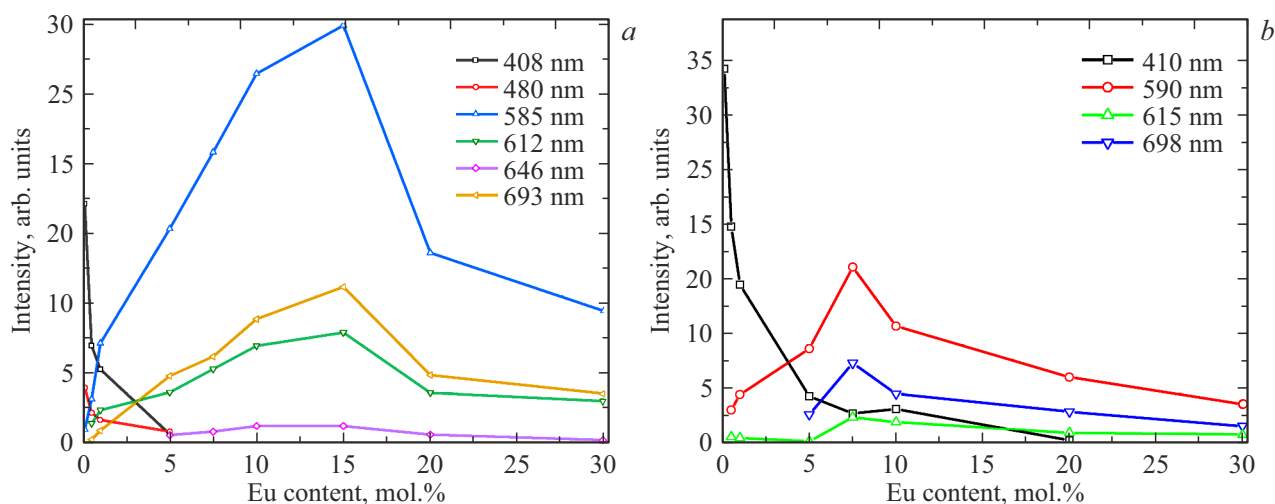


Рис. 6. Зависимости интенсивности рентгенолюминесценции от содержания европия в твердом растворе SrF₂:Eu: *a* — при возбуждении рентгеновской трубкой с серебряным анодом, *b* — при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом. На рисунках представлены числовые значения максимумов полос люминесценции, для которых определяли интенсивность люминесценции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Zhukovsky. Radiation Physics and Chemistry, **189**, 109698 (2021).
- [2] H.O. Jönsson, C. Östlin, H.A. Scott, H.N. Chapman, S.J. Aplin, N. Tímneanu, C. Caleman. High Energy Density Physics, **26**, 93–98 (2018).
- [3] S.V. Borovykh, A.A. Mityureva, V.V. Smirnov. Phys. Lett. A, **389**, 127088 (2021).
- [4] Y. Joo, Y. Park, H. Heo, J. Heo, S.-S. Park, S.-H. Kim, K.-H. Kim, H.-S. Kang, H.-S. Lee, S. Noh. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **843**, 50–60 (2017).
- [5] H. Yang, G. Kim, H.-S. Kang. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **911**, 51–54 (2018).
- [6] A. Ghaith, M.-E. Couprie, D. Oumbarek-Espinos, I.A. Andriyash, F. Massimo, J.A. Clarke, M. Courthold, V. Bayliss, A. Bernhard, M. Trunk. Phys. Rep., **937**, 1–73 (2021).
- [7] T. Pikuz, A. Faenov, T. Matsuoka, S. Matsuyama, K. Yamachi, N. Ozaki, B. Albertazzi, Y. Inubushi, M. Yabashi, K. Tono. Scientific Rep., **5**, 17713 (2015).
- [8] T. Kurobori, Y. Miyamoto, Y. Maruyama, T. Yamamoto, T. Sasaki. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **326**, 76–80 (2014).
- [9] V. Sedov, S. Kuznetsov, A. Martyanov, V. Ralchenko. Functional Diamond, **2** (1), 53–63 (2022). DOI: 10.1080/26941112.2022.2071112
- [10] S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov, S.C. Batygov, D.S. Vakalov, K.N. Boldyrev, I.A. Tiazhelov, A.F. Popovich, D.G. Pasternak, H. Bland, S. Mandal, O. Williams, M.S. Nikova, V.A. Tarala. Ceramics International, **48** (9), 12962–12970 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.169
- [11] S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov, S.Ch. Batygov, D.S. Vakalov, S.S. Savin, V.A. Tarala. Ceramics International, **47** (10, Part A), 13922–13926 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.259
- [12] V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov, V.G. Ralchenko, M.N. Mayakova, V.S. Krivobok, S.S. Savin, K.P. Zhuravlev, A.K. Martyanov, I.D. Romanishkin, A.A. Khomich. Diamond and Related Materials, **72**, 47–52 (2017).
- [13] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. Nature, **384** (6604), 49–51 (1996).
- [14] T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, E.E. Ashkinazi, M. Polikarpov, P. Ershov, S. Kuznetsov, V. Yunkin, I. Snigireva, V.I. Konov. Appl. Phys. A, **122** (3), 152 (2016).
- [15] Y. Shvyd'ko, V. Blank, S. Terentyev. MRS Bulletin, **42** (6), 437–444 (2017).
- [16] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart. J. Physics: Condensed Matter, **21** (36), 364221 (2009).
- [17] I. Aharonovich, E. Neu. Advanced Opt. Mater., **2** (10), 911–928 (2014).
- [18] T.A. Railkar, W.P. Kang, H. Windischmann, A.P. Malshe, H.A. Naseem, J.L. Davidson, W.D. Brown. Critical reviews in solid state and materials sciences, **25** (3), 163–277 (2000).
- [19] J.-X. Chen, X.-P. Wang, L.-J. Wang, X.-W. Yang, Y. Yang. J. Luminescence, **224**, 117310 (2020).
- [20] A. Magyar, W. Hu, T. Shanley, M.E. Flatt' e, E. Hu, I. Aharonovich. Nature Commun., **5** (1), 1–6 (2014).
- [21] D.E. Vanpoucke, S.S. Nicley, J. Raymakers, W. Maes, K. Haenen. Diamond and Related Materials, **94**, 233–241 (2019).
- [22] V.S. Sedov, A.K. Martyanov, A.A. Khomich, S.S. Savin, E.V. Zavedeev, V.G. Ralchenko. Diamond and Related Materials, **109**, 108072 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108072
- [23] V. Sedov, S. Kouznetsov, A. Martyanov, V. Proydakova, V. Ralchenko, A. Khomich, V. Voronov, S. Batygov, I. Kamenskikh, D. Spassky, S. Savin, P. Fedorov. ACS Appl. Nano Mater., **3** (2), 1324–1331 (2020).

- [24] B.P. Sobolev. *The Rare Earth Trifluorides: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides* (Institut D'Estudis Catalans, 2000).
- [25] B.P. Sobolev, K.B. Seiranian. *J. Solid State Chem.*, **39** (3), 337–344 (1981).
- [26] B.P. Sobolev, P.P. Fedorov. *J. Less Common Metals*, **60** (1), 33–46 (1978).
- [27] B.P. Sobolev, N.L. Tkachenko. *J. Less Common Metals*, **85**, 155–170 (1982).
- [28] L.A. Olkhovaya, P.P. Fedorov, D.D. Ikrami, B.P. Sobolev. *J. Thermal Analysis*, **15** (2), 355–360 (1979).
- [29] I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov. *Russian Chemical Rev.*, **73** (4), 371–400 (2004).
- [30] J. Peng, S. Hou, X. Liu, J. Feng, X. Yu, Y. Xing, Z. Su. *Materials Research Bulletin*, **47** (2), 328–332 (2012).
- [31] T. Krahl, F. Beer, A. Relling, K. Gawlitza, K. Rurack, E. Kemnitz. *ChemNanoMat*, **6** (7), 1086–1095 (2020).
- [32] M. Heise, G. Scholz, T. Krahl, E. Kemnitz. *Solid State Sci.*, **91**, 113–118 (2019).
- [33] Y.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, N.Y. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov. *Dalton Transactions*, **51** (14), 5448–5456 (2022).
- [34] S. Kuznetsov, Y. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov. *J. Materials Chem. C*, **6** (3), 598–604 (2018).
- [35] Z. Zhou, W. Li, J. Song, G. Yi, B. Mei, L. Su. *Ceramics International*, **44** (4), 4344–4350 (2018).
- [36] Y.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, A.A. Luginina, V.V. Voronov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, R.P. Ermakov, V.A. Usachev, N.E. Kononenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov. *Materials Chem. and Phys.*, **172**, 150–157 (2016).
- [37] R.D. Shannon. *Acta crystallographica section A*, **32** (5), 751–767 (1976).
- [38] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Кристаллография*, **37** (5), 1210 (1992).
- [39] T. Demkiv, M. Chylii, V. Vistovskyy, A. Zhyshkovich, N. Gloskovska, P. Rodnyi, A. Vasil'ev, A. Gektin, A. Voloshinovskii. *J. Luminescence*, **190**, 10–15 (2017).
- [40] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee. *Vacuum*, **191**, 110362 (2021).
- [41] H.-J. Chen, X.-P. Wang, L.-J. Wang, X.-L. Ke, R.-M. Ning, M.-L. Song, L.-H. Liu. *Carbon*, **109**, 192–195 (2016).
- [42] V. Sedov, S. Kuznetsov, I. Kamenskikh, A. Martyanov, D. Vakalov, S. Savin, E. Rubtsova, V. Tarala, S. Omelkov, A. Kotlov, V. Ralchenko, V. Konov. *Carbon*, **174**, 52–58 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.020