

Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе

С.В.Кузнецов, В.В.Осико, Е.А.Ткаченко, П.П.Федоров

Научный центр лазерных материалов и технологий

Института общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 38, факс (495) 135 – 7744

Обсуждены свойства наночастиц фторидов и перспективы их использования. Рассмотрен процесс пирогидролита как один из основных, определяющих особенности химии и технологии фторидов, значение которого возрастает при переходе в область наноразмеров. Проанализированы физические и химические методы получения фторидных наночастиц, одномерных и двумерных нанобъектов, а также способы получения нанокompозитов (стеклокерамики, гетеровалентных твердых растворов с кластерами дефектов, эвтектидных композитов и др.). Описаны приемы нанотехнологии, используемые для создания гетерогенных нанобъектов.

Библиография — 238 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1193
II. Гидролиз фторидов и меры его предотвращения	1194
III. Синтез наночастиц	1195
IV. Одномерные нанобъекты	1202
V. Двумерные нанобъекты	1202
VI. Фторидные нанокompозиты	1203
VII. Нанотехнология и наноархитектура	1207
VIII. Заключение	1208

I. Введение

В последние годы интерес к наноразмерным частицам возрастает благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, отличным от свойств макро- и микрочастиц. В то же время исследование наночастиц неорганических фторидов несколько отстает от исследований наночастиц других классов веществ, таких как металлы, оксиды, полупроводники. В частности, они не упомянуты в справочнике¹, а в обзоре² из 668 ссылок только одна относится к фторидам. Основные публикации по наночастицам фторидов появились в последние 5 лет.

Интерес к получению и исследованию фторидных наночастиц обусловлен следующими причинами.

С.В.Кузнецов. Младший научный сотрудник НЦЛМТ ИОФ.
e-mail: tez@rambler.ru

В.В.Осико. Академик, директор НЦЛМТ ИОФ.
Телефон: (495)135 – 7744, e-mail: osiko@lst.gpi.ru

Е.А.Ткаченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же научного центра. e-mail: tkatchenko@ns.crys.ras.ru

П.П.Федоров. Доктор химических наук, профессор, руководитель сектора того же научного центра. Телефон: (495)132 – 8276, e-mail: prf@lst.gpi.ru

Область научных интересов авторов: физика твердого тела, фазовые равновесия, выращивание кристаллов, лазерная физика, технология неорганических материалов, получение и свойства лазерных кристаллов и стекол, особотугоплавкие материалы, многокомпонентные системы, редкоземельные элементы, нанотехнология.

Дата поступления 19 марта 2006 г.

На примере алюмоиттриевого граната и оксидов редкоземельных элементов была разработана лазерная керамика, образцы которой по прозрачности, оптическим потерям и спектрально-генерационным характеристикам практически не уступают монокристаллам.^{3,4} Существенный прогресс в технологии получения наночастиц был достигнут с использованием процессов их самоорганизации. Преимуществами лазерной нанокерамики по сравнению с монокристаллами являются возможность создания больших заготовок, улучшенные механические характеристики, равномерность распределения и высокие концентрации ионов-активаторов, возможность получения прозрачной оптической среды в тех случаях, когда синтез монокристаллов затруднен.

Анализ тенденций развития современной фотоники в различных странах показал, что в ближайшие годы в этой области важную роль будут играть устройства на основе фторидных соединений. Физическими основаниями для такого утверждения являются:

— прозрачность фторидов в широкой спектральной области (от 0.2 до 6 мкм); «короткие» фоновые спектры, препятствующие развитию вредного эффекта многофононной релаксации в электронных уровнях примесных ионов;

— легкость введения в состав фторидов значительных количеств активных редкоземельных ионов (вплоть до концентраций 10^{21} см⁻³);

— лучшие механические свойства и более высокая влагостойкость фторидов по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, таких как хлориды и халькогениды;

— высокая теплопроводность фторидов.

Благодаря перечисленным преимуществам фториды, в основном в виде монокристаллов, успешно применяют для

изготовления активных и пассивных элементов лазерных систем, использующихся в медицине, экологии, информатике, в частности в качестве элементов уникальных перестраиваемых лазеров.

В свете сказанного возможность создания аналогичной фторидной нанокерамики для фотоники (лазеров, скинтиляторов и т.д.) в первую очередь на основе фторидов щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными металлами, очень привлекательна.^{5–8}

Наночастицы характеризуются некоторыми улучшенными показателями по сравнению с объемными кристаллами. Особые спектроскопические свойства наночастиц, содержащих ионы лантанидов, обусловлены следующими обстоятельствами:^{9–12}

- отсутствием фононов низких энергий и низкой плотностью фононов, что ведет к кардинальному изменению динамики передачи энергии;

- изменением локальной симметрии катионов в малых кластерах и на поверхности частиц;

- малыми штарковскими расщеплениями из-за уменьшения величины кристаллического поля.

Эти особенности определяют специфику и перспективы развития нанофотоники. В частности, в работе¹¹ показано, что для нанокристаллического порошка $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ интенсивность люминесценции и время жизни возбужденного состояния возрастают с уменьшением размеров частиц от 60 до 14 нм. Таким образом, нанопорошки различных фторидов, легированных ионами лантанидов, перспективны для применения в производстве дисплеев мониторов, оптических усилителей, лазеров, люминофоров.^{11, 13–15}

Наночастицы NaF , легированного ураном, показали значительно более сильную электронную эмиссию, чем монокристаллы, что позволило рекомендовать их в качестве материалов при создании зондов для цитологических, микробиологических и медицинских исследований.¹⁶

Интерес к наночастицам фторидов, точнее к порошкам с очень высокой удельной поверхностью (до $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и более), связан с разработкой новых типов катализаторов. За счет большой удельной поверхности фториды могут работать как чрезвычайно эффективные кислотные катализаторы, так как на их поверхности сосредоточены координационно ненасыщенные позиции атомов металлов.^{17, 18} Порошки фторидов AlF_3 , « AlClF », FeF_3 , SnF_3 с высокоразвитой поверхностью функционируют как очень сильные кислоты Льюиса, сравнимые по силе и даже превосходящие SbF_5 . При этом нанокристаллический фторид магния можно использовать в качестве сорбента (носителя).^{17–21} Каталитическая активность особенно велика, если вещество находится в аморфном состоянии.

Синтез наночастиц фторидов в некоторых случаях более прост, экономичен и производителен, чем традиционные методы получения моно- и поликристаллов (спекание или сплавление предшественников при высокой температуре во фторирующей атмосфере). В частности, это справедливо для синтеза сложных фторидов путем осаждения из растворов, не требующего сложного оборудования. На примере BaMgF_4 и SrAlF_5 — перспективных нелинейно-оптических кристаллов для преобразования частоты лазерного излучения в УФ-диапазон — показано, что получение порошков в золь-гель-процессе происходит существенно быстрее, чем при твердофазном синтезе.²²

Наночастицы фторидов обладают повышенной реакционной способностью, что позволяет снизить температуры твердофазных реакций с их участием.

Композиты, включающие нанокристаллический фторид лития и электропроводящую фазу (углерод, металлы), запатентованы как электропроводящие материалы для обратимых литиевых батарей.²³

Наночастицы фторофосфатов кальция способствуют реминерализации зубной эмали, что предотвращает кариес, разрушение зубов и повышает качество зубных пломб.^{24, 25} Введение наночастиц YbF_3 (как и BaSO_4) в стоматологические цементы улучшает их механические характеристики.²⁶

Наноккомпозиты, к которым относятся фторидные стекла и гетерофазные твердые растворы в первую очередь фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов, являются полифункциональными материалами и имеют широкие области применения.

Нанотехнология дает возможность получать вещества в сильно неравновесном состоянии. В частности, в виде нестабильных кристаллических структур были получены NaYF_4 (высокотемпературная кубическая модификация, со временем превращающаяся в равновесную низкотемпературную)²⁷ и BaY_2F_8 .²⁸ В нанотехнологии можно наблюдать классические проявления правила ступеней Оствальда.

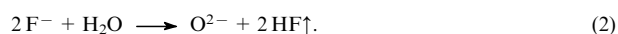
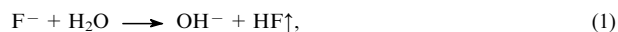
Границу, определяющую переход вещества в наносостояние, можно провести различными способами, если ориентироваться на разные физические свойства. В данном обзоре это понятие рассмотрено расширенно и отнесено к наночастицам — объектам размером до 100 нм; удельная поверхность сферических наночастиц такого диаметра плотностью $6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ превышает $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Кроме ансамблей наночастиц, могут встречаться наноструктурированные объекты с сильно развитой пористостью и, соответственно, с высокой удельной поверхностью, в которых трудно выделить отдельные частицы. Именно такими объектами являются аморфные фторидные катализаторы,^{17–21} которые также включены в рассмотрение.

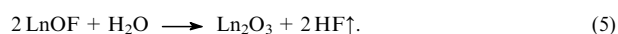
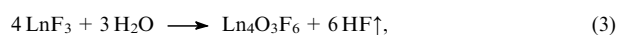
В данном обзоре основной акцент сделан на методы получения фторидных наноразмерных материалов в виде порошков и композитов. Методы характеристики не обсуждаются; свойства и области применения, а также методы получения одномерных и двумерных нанобъектов рассмотрены кратко.

II. Гидролиз фторидов и меры его предотвращения

Особенностью фторидов, создающей трудности при получении как объемных фторидных материалов, так и наночастиц, является их взаимодействие с водой с выделением HF . Этот процесс, происходящий при нагревании, называют пиролизом.^{29–35} Первая стадия пиролизного гидролиза заключается в адсорбции молекул воды на поверхности частиц фторидов. Следующими стадиями является замена фторид-иона на анионы OH^- и O^{2-} по реакциям



Замена фторид-иона на гидроксильный анион вследствие близости их размеров в значительной степени происходит по механизму изоморфного замещения без нарушения однофазности системы. Накопление же ионов кислорода в решетке объемных образцов фторидов приводит после достижения критической концентрации к осаждению второй фазы (оксида или оксофторида). В частности, в процессе пиролиза трифторидов редкоземельных элементов LnF_3 первоначально образуются оксофториды различного состава ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{F}_4$, $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$, LnOF и др.). Конечными продуктами разложения LnF_3 являются оксиды



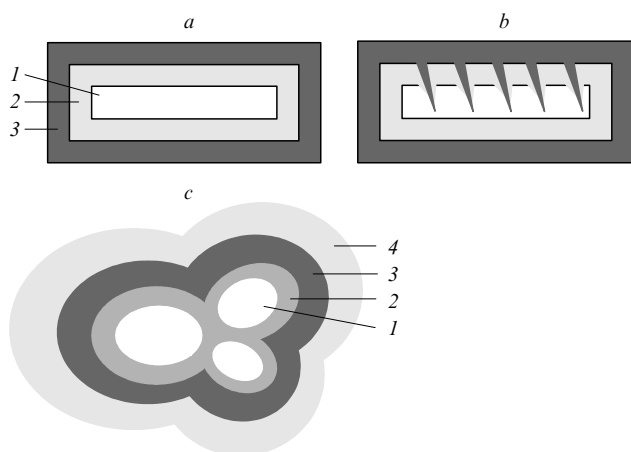


Рис. 1. Схема пирогидролиза монокристалла флюорита.

a: 1 — монокристалл, 2 — промежуточная опалесцирующая зона, 3 — наружная непрозрачная зона (выделения оксидной фазы);³⁴ *b* — то же при наличии пучков дислокаций в кристалле; *c* — то же при гидролизе агломерата наночастиц: 1 — фторид, 2 — гидроксофторид, 3 — оксофторид, 4 — слой адсорбированной воды.

Заметим, что обменные реакции замещения атома фтора на атом кислорода термодинамически не выгодны, поэтому в сухом воздухе (кислороде) фториды, как правило, устойчивы даже при нагревании.

Пирогидролиз начинается на поверхности вещества и продолжается в его объеме (рис. 1, *a*). Скорость процесса зависит от коэффициентов диффузии анионов. У объемных образцов скорости диффузии кислорода вдоль дефектов решетки — дислокаций и межзеренных границ — существенно выше (рис. 1, *b*). Возможно декорирование дефектов решетки выделениями второй фазы. Увеличение площади поверхности и переход к наночастицам должен вызывать резкое ускорение этого процесса. Предполагаемая схема пирогидролиза агломератов наночастиц приведена на рис. 1, *c*. Быстрые и пространственно сложные процессы пирогидролиза должны иметь место в случае фрактального строения наночастиц.

Фториды сильно различаются по склонности к пирогидролизу. Для их характеристик используют такие параметры, как температуру начала гидролиза или время окончания гидролиза при определенной температуре, которые, естественно, являются чисто эмпирическими величинами. В работе³² установлено, что по устойчивости к пирогидролизу фториды образуют следующий ряд: $\text{NaF} > \text{SrF}_2 > \text{BaF}_2 > \text{LiF} > \text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{LnF}_3 > \text{AlF}_3 > \text{BiF}_3 > \text{ZnF}_2 > \text{ThF}_4 > \text{UF}_4$. При этом время, необходимое для полного гидролиза при 1000°C, для фторидов щелочных и щелочноземельных (кроме магния) металлов и бериллия превышает 20 мин, а для остальных фторидов оно < 20 мин. Устойчивость LnF_3 по отношению к гидролизу снижается при переходе от легких к тяжелым лантанидам.^{33, 35} Аномально высокую скорость пирогидролиза имеет CeF_3 .^{33, 36} В соответствии с данными работы³¹, фториды образуют следующий ряд устойчивости: $\text{BaF}_2 > \text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{MnF}_2$, $\text{PbF}_2 > \text{CdF}_2 > \text{CoF}_2 > \text{NiF}_2 > \text{ZnF}_2 > \text{FeF}_2$, $\text{CrF}_3 > \text{FeF}_3$, CuF_2 , AgF , а по результатам работы³⁷ (по температуре начала реакции между порошком фторида и перегретым водяным паром) — такой ряд: $\text{BaF}_2 > \text{SrF}_2 > \text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{CdF}_2 > \text{ZnF}_2$. Для фторида стронция данная температура составляет 1120°C, а для фторида цинка — 400°C.

Существуют фториды, гидролиз которых начинается при комнатной температуре. В частности, как обнаружено авторами статьи³⁸, длительное (несколько лет) выдерживание порошка фторида индия на воздухе сопровождается не только гидратацией, но и гидролизом. Примерно так же ведут себя фториды циркония и гафния. Еще легче гидролизуется сильно гигроскопичный пентафторид ниобия: выделение фтористого водорода при его выдерживании на воздухе при комнатной температуре рекомендовано использовать в препаративных целях.³⁹

Для фторидов характерна сильная адсорбция паров воды на поверхности.^{40, 41} При повышении дисперсности порошков и переходе к наночастицам должны резко снизиться температура начала реакции гидролиза и увеличиться число фторидов, гидролизующихся при комнатной температуре.

При работе с обычными порошками, полученными из водного раствора или содержащими адсорбированную на поверхности влагу, используют обезвоживание путем нагревания до температуры ниже температуры начала реакции гидролиза, например в глубоком вакууме до 200°C. Технологические операции проводят также в атмосфере инертного газа, очищенного от водяных паров. Для предотвращения пирогидролиза в высокотемпературных технологических процессах глубокого вакуума бывает недостаточно. Применяют активную фторирующую атмосферу, в качестве которой используют продукты пиролиза тефлона, фтористый водород, тетрафторметан или их комбинацию.²⁹ По эффективности действия газообразные фторирующие агенты могут быть ранжированы следующим образом: $\text{C}_2\text{F}_4 > \text{NF}_3 > \text{CF}_4 > \text{COF}_2 > \text{SF}_6$.⁴²

III. Синтез наночастиц

1. Синтез наночастиц физическими методами

а. Конденсация из паровой фазы

Начальные стадии образования тонких пленок (образование адатомов, критических зародышей и островков роста), в том числе путем испарения (сублимации) вещества на подложку, относятся к области нанотехнологии. Наночастицы можно «собрать», если они образуются в объеме пара, по механизму гомогенного зародышеобразования. Наночастицы PbF_2 , как кубической, так и ромбической модификаций (21–43 нм), получены путем конденсации паров в ультравысоком вакууме.⁴³ Аналогичным образом авторы работы⁴⁴ синтезировали наночастицы CaF_2 .

б. Механическое измельчение

Наночастицы фторидов можно синтезировать используя высокоэнергетические мельницы. Изображения частиц LiF , полученные с помощью сканирующей и атомно-силовой микроскопии, приведены на рис. 2, *a, c* и 2, *b, d* соответственно. Наночастицы образца, перетертого в этаноле с использованием агатовой ступки, изображены на рис. 2, *a, b*. С увеличением продолжительности перетирания происходит настолько плотная агломерация частиц, что сканирующая электронная микроскопия не позволяет выделить детали их строения (рис. 2, *c*). Однако атомно-силовая микроскопия позволяет выявить очень плотное прилегание друг к другу частиц, каждая из которых имеет неправильную форму и, по-видимому, является продуктом слипания нескольких наночастиц

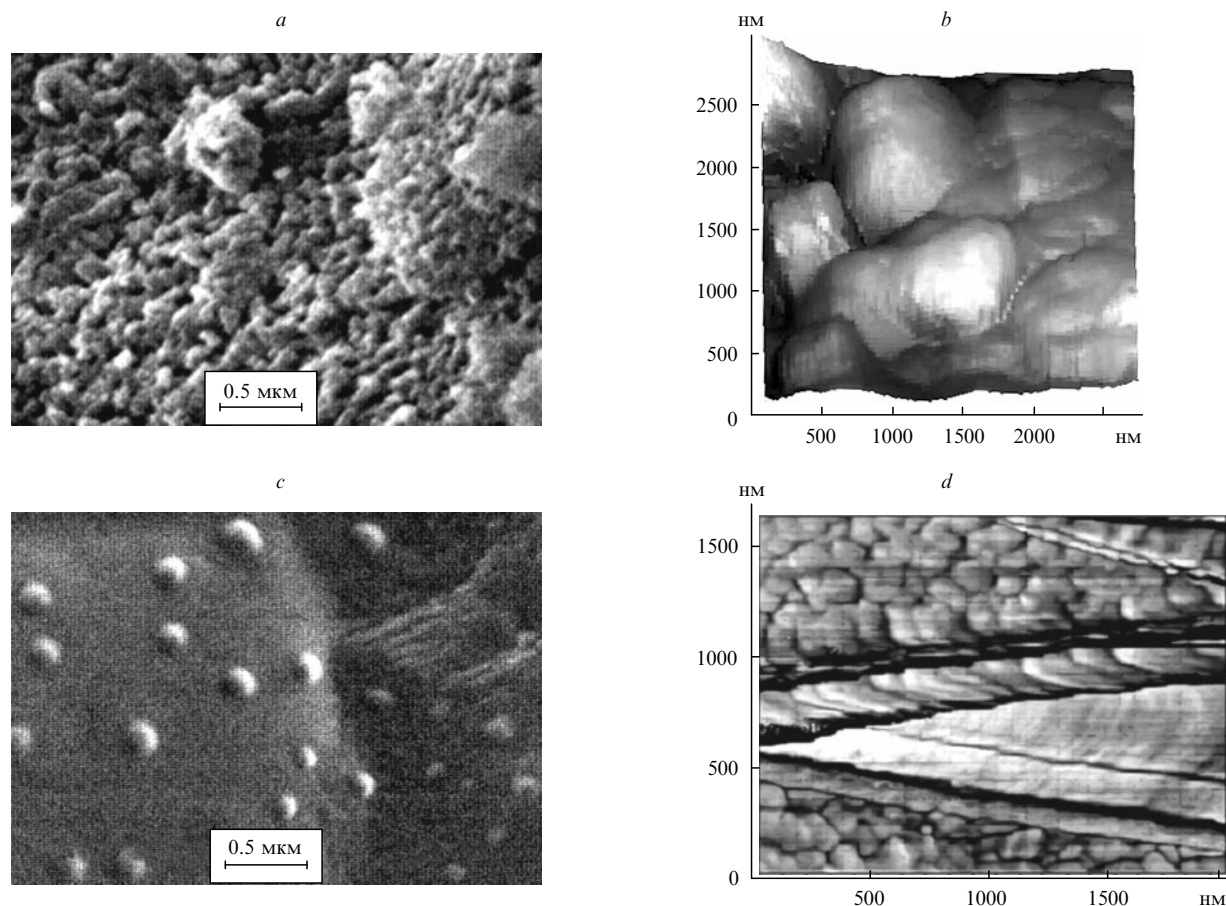


Рис. 2. Микрофотографии частиц LiF после помола в агатовой ступке монокристалла в этаноле.

a, b — ручной помол в течение 2 ч, съемка С.В.Лаврищева (НЦВО РАН); *c, d* — помол в диспергаторе FRITSCH-Pulverizette 00.502 в течение 5 ч, съемка В.Г.Курявого (ИХ ДВО РАН).

(рис. 2,*d*). Необходимо отметить отсутствие плоских граней с ориентацией (001), весьма характерной для микропорошков фтористого лития из-за его совершенной спайности.[†]

Наночастицы CaF_2 размером 15–20 нм были приготовлены дроблением монокристаллов в агатовой ступке под слоем ацетона с последующим ультразвуковым измельчением.⁴⁵

Для получения наночастиц FeF_3 и GaF_3 авторы работ^{46,47} использовали механическое измельчение с помощью шаров из диоксида циркония в высокоэнергетической мельнице в атмосфере аргона в течение 16–20 ч. Результаты исследования методами РФА, месбауэровской спектроскопии и спектроскопии ЯМР показали образование нанокристаллических зерен размером ~15 нм, соединенных между собой разупорядоченными межзеренными слоями. Магнитные свойства нанопорошков FeF_3 и GaF_3 подобны магнитным свойствам аморфных фаз.

в. Лазерное распыление

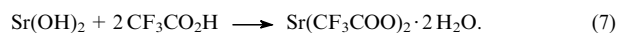
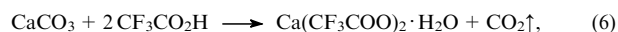
Другим способом накачки энергии в вещество является лазерное распыление. Так, в работе¹⁶ описан метод получения наночастиц путем распыления монокристалла фторида

натрия, легированного ураном, на молибденовую подложку. Размер наночастиц составил 20–30 нм.

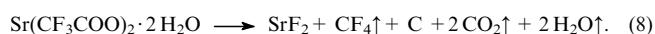
2. Получение наночастиц химическими методами

а. Термическое разложение предшественника

Соли фторорганических кислот, в первую очередь трифторуксусной кислоты, могут быть использованы для синтеза фторидов по реакции термического разложения. При определенных условиях проведения процесса получают высокодисперсные образцы с большой удельной поверхностью. Предварительный синтез солей осуществляют взаимодействием трифторуксусной кислоты с соответствующими гидроксидами или карбонатами, например по реакциям



Разложение трифторацетатов может сопровождаться образованием твердой углеродной фазы, например по реакции



Процесс разложения может быть осуществлен в инертной атмосфере, в условиях динамического вакуума, в растворе-расплаве, а также путем химического осаждения из паровой фазы. Фторуксусную кислоту используют как фторирующий

[†] П.П.Федоров, С.В.Кузнецов, В.А.Конюшкин, С.В.Петров, В.Г.Куравый, В.Н.Бузник, С.В.Лаврищев. В кн. *XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2006. (Тезисы докладов)*. ИК РАН, Москва, 2006. С. 417

агент в золь–гель-процессе. При этом последовательно происходит синтез фторацетатов и их разложение.

При разложении трифторацетатов на воздухе образуются оксифторидные фазы. Например, в работе⁴⁸ при пиролизе трифторацетата иттрия на кварцевом стекле в интервале 400–900°C обнаружено, что первоначально появившиеся частицы YF_3 последовательно превращаются в $\text{YO}_{0.80}\text{F}_{1.40}$ (ромбическая сингония), YOF (тригональная сингония) и Y_2O_3 , что соответствует процессу пирогидролиза объемных образцов. Авторы работы⁴⁹ при разложении трифторацетата лантана в SiO_2 -матрице получили только оксофториды. Образование оксофторидов наблюдается также, если при первичном синтезе трифторацетатов получена основная соль, например $\text{InOH}(\text{CF}_3\text{COO})_2$.⁵⁰

В исследовании²¹ в качестве предшественников использовали трифторацетаты алюминия и хрома. Получены порошки фторида алюминия и хрома с удельной поверхностью до $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Путем разложения трифторацетата европия в расплаве ТОРО (оксида триоктилфосфина) получены⁵¹ наночастицы EuF_3 размером 3–10 нм.

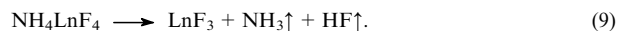
Авторами работы⁵² синтезированы фториды щелочноземельных металлов (бария, стронция, кальция) с высоко развитой удельной поверхностью путем термического разложения трифторацетатов соответствующих металлов в инертной атмосфере с последующим отжигом в токе кислорода при температуре 500°C (для выжигания углеродных примесей). Полученные образцы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 имели удельную поверхность 44, 37 и $24 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Результаты исследования поверхности SrF_2 методом сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 3.

Для получения фторидов помимо термического разложения трифторацетатов используют превращения других фторорганических соединений. Так, исследованы⁵³ четыре фторорганических соединения с целью создания тонких пленок NaF методом химического осаждения из паровой фазы. Лучшие результаты получены при использовании гексафторизопропоксида натрия $(\text{CF}_3)_2\text{CHONa}$. Фторалкоксиды использованы для синтеза фторидов методом химического осаждения из паровой фазы.⁵⁴ В качестве предшественника авторы работы⁵⁵ использовали безводный гексафторацетил-ацетонат лантана. По методике металлоорганического химического осаждения из пара получены пленки LaF_3 нанометровой толщины. В работе⁴⁹ использована соль бис(перфторметансульфонил)имида $\text{H}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, которая при нагревании в матрице SiO_2 при 400°C превращалась в LaF_3 .

Фторсодержащий гель, получающийся в результате гидролиза фторалкоксидов щелочноземельных и редкоземельных элементов, при нагревании дает чистые фториды,

размер частиц которых зависит от условий термообработки.⁵⁶

Принципиально иные предшественники использованы в работе⁵⁷. Наночастицы фторидов РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb) получены при разложении иглообразных частиц NH_4LnF_4 , осажденных из метанольных растворов, по реакции



При этом продукты разложения сохраняли форму частиц предшественника.

6. Механохимический синтез

Механический помол смеси фторидов в высокоэнергетических мельницах в некоторых случаях сопровождается химической реакцией с образованием наночастиц.⁵⁸ В ряде публикаций сообщалось о получении таким образом сравнительно крупных частиц субмикрометровых размеров. Однако можно полагать, что эти частицы агломерированы из более мелких, поэтому данные этих работ включены в обзор. В экспериментах^{59–62} использовали планетарную шаровую мельницу с шарами из диоксида циркония диаметром 15 мм и скоростью вращения $700 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Помол осуществляли при комнатной температуре.

Авторами статьи⁵⁹ осуществлен синтез оксофторидов LnOF с размером частиц 15–20 нм из смеси оксидов и фторидов за 1–2 ч.

Сложные фториды типа MLnF_4 (LiYF_4 , KYF_4 , NaLnF_4 , где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) синтезированы⁵⁸ путем механохимической твердофазной реакции между порошками MF и LnF_3 . Полноту протекания реакции определяли по данным рентгенофазового анализа, а также по количеству растворившегося в воде непрореагировавшего MF . Реакция заканчивалась за 4 ч. Размер областей когерентного рассеяния полученных частиц, согласно уширению линий на рентгенограммах, составил 13 нм, что согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии.

Перовскиты $\text{KM}^{\text{II}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn) кубической структуры получены путем перетирания в планетарной мельнице на воздухе эквимольных количеств KF и соответствующего дифторида.⁶¹ Полный синтез проходил за 6 ч. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии показано, что образовывались крупные агломераты из частиц размером ~200 нм. Весьма неожиданным с учетом высокой гигроскопичности KF и легкой гидролиземости фторидов переходных металлов оказался факт отсутствия признаков гидролиза. Параметры решетки синтезированных соединений близки к характеристикам образцов, полученных методом твердофазного синтеза. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии не были зафиксированы связи металл–кислород.

В работе⁶⁰ исследовано взаимодействие оксида лантана с политетрафторэтиленом. Полученный после перетирания в течение 4 ч продукт состоял из оксофторида LaOF , аморфных $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$ и углерода. При нагревании до 600°C на воздухе образовался чистый LaOF с размером частиц ~10 нм.

Авторы работы⁶³ получили нанокристаллы нестехиометрической флюоритовой фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ методом механохимического синтеза из смеси монокристаллов, состоящей из 80% CaF_2 с добавкой 20 (или 10) мол.% LaF_3 . Смешивание компонентов проводили в планетарной шаровой мельнице в атмосфере аргона. Реакция начинается после 30 мин перетирания. Двухчасовой помол не привел к ее завершению (выход 90–95%). Области когерентного рассеяния составляли 8–30 нм. При нагревании до 1000°C наночастицы твердого раствора $\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ распадались с выделением двух

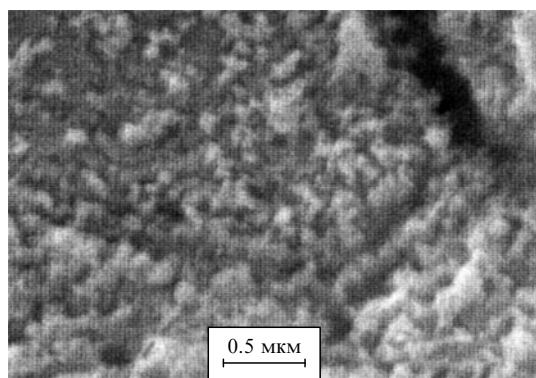


Рис. 3. Электронная микрофотография фторида стронция после разложения трифторацетата.⁵² Удельная поверхность $37 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

фаз флюоритовой структуры составов $\text{Ca}_{0.52}\text{La}_{0.48}\text{F}_{2.48}$ и $\text{Ca}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{F}_2$, что не соответствует фазовой диаграмме.

Описан синтез фторпроводящих твердых электролитов ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$, NH_4SnF_5) методом механохимии.⁶⁴

Шаровой помол использован для введения посредством реакции с фторидами небольшого количества металлов-катализаторов (железа или никеля) в гидрид магния — перспективный материал водородной энергетики.^{65–67} Смешение предварительно измельченных порошков MgH_2 и FeF_3 (или NiF_2) с последующим помолом приводит к образованию наночастиц MgF_2 , которые препятствуют агрегации частиц гидроксида. Как первичный, так и вторичный помол проводят в инертной атмосфере. Частицы нанофторида также могут оказывать каталитическое действие на сорбцию водорода.

в. Осаждение из растворов

Фториды многих металлов малорастворимы в воде. Метод синтеза фторидов обменной реакцией с осаждением продукта известен давно. Детально изучено осаждение трифторидов редкоземельных элементов.⁶⁸ Осаждение из водных растворов фаз, образующихся в системах $\text{KF} - \text{LnF}_3$, описано в публикациях^{69–71}, а для систем $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ — в работах^{69–73}. Сравнительно недавно было обнаружено, что таким путем можно получать наночастицы, хотя, например, авторы сообщения⁷⁴ наблюдали образование коллоидных растворов $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ при взаимодействии растворов YCl_3 и NH_4HF_2 .

В работе²⁷ соединения состава NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$), легированные ионами празеодима, получали смешением хлоридных растворов (полученных растворением оксидов РЗЭ в кипящей соляной кислоте) со стехиометрическими количествами горячего раствора NaF . Осадок многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при 80°C . Первоначально полученная высокотемпературная кубическая модификация полностью переходила в гексагональную ($a = 5.969$, $c = 3.53 \text{ \AA}$) после 10 сут. вызревания осадка. Средний размер зерен этих фаз составил $\sim 900 \text{ нм}$.

Методика была усовершенствована в исследованиях^{11, 14, 28, 75}. Осаждением получены сферические наночастицы $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ размером 20 нм (данные просвечивающей электронной микроскопии). Выдержка порошка при 650°C в токе $\text{Ar} + 10\% \text{ SF}_6$ привела к увеличению размера частиц до 50–350 нм. С помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии иона Eu^{3+} не выявлено признаков кислородного загрязнения.^{11, 75} В работе¹⁴ аналогичным образом синтезированы наночастицы $\text{KGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ с размером областей когерентного рассеяния 19 нм. Осаждается метастабильная кубическая модификация. При нагревании наблюдается сложная смена структурных типов, в том числе впервые (см. статью⁷⁶) получена гексагональная модификация типа KErF_4 . Методом ИК-спектроскопии выявлено присутствие гидроксил-иона. Авторами работы²⁸ аналогичным образом синтезирован неравновесный состав $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Eu}^{3+}$ (в виде нанопорошка) со структурой типа флюорита с параметром решетки $a = 5.767 \text{ \AA}$. Это значение существенно ниже, чем для любого равновесного состава твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ в системе $\text{BaF}_2 - \text{YF}_3$.⁷⁷ При нагревании в токе $\text{Ar} + 10\% \text{ SF}_6$ образец претерпевает фазовый переход и приобретает равновесную моноклинную структуру BaY_2F_8 .

Аналогичный метод осаждения из растворов использован в работе⁷⁸. Исходными веществами служили $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ и NaF , растворенные в воде. Продукт реакции, образовавшийся при смешении этих двух растворов, промыли водой и этанолом и высушили при 70°C в течение трех часов. Получены наностержни гексагональной фазы

NaEuF_4 диаметром 20–30 нм и длиной 60–100 нм. При увеличении соотношения $\text{Eu}^{3+} : \text{NaF}$ с 1 : 4 до 1 : 10 появилась фаза с кубической структурой типа флюорита (сферы диаметром $\sim 200 \text{ нм}$) с параметром решетки 5.61 Å. На основании фазовой диаграммы, представленной Тома с соавт.⁷⁹, фазе приписан состав $\text{Na}_5\text{Eu}_9\text{F}_{32}$. На самом деле такого соединения не существует.⁷⁶ Исходя из зависимостей параметра решетки флюоритовых фаз переменного состава в системах $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ (см.⁸⁰), можно считать, что выделенные наночастицы имеют состав $\text{Na}_{0.38}\text{Eu}_{0.62}\text{F}_{2.24}$. Необходимо проведение химического анализа.

Детальное изучение осаждения наноразмерных фторидов типа LaF_3 , $\text{LaF}_3 : \text{Eu}$, $\text{La}_{0.45}\text{Yb}_{0.5}\text{Er}_{0.05}\text{F}_3$ и модифицирования их поверхности провела группа канадских исследователей.^{12, 13, 81–83} Для получения наночастиц $\text{LaF}_3 : 5\% \text{ LnF}_3$ раствор нитратов РЗЭ смешивали с раствором фтористого натрия и для осаждения фторидов добавляли этанол. Частицы отделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали в вакууме. Средний размер частиц составил $\sim 20 \text{ нм}$.¹³

Методом сливания концентрированных растворов KF и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ с последующими перемешиванием в течение 30 мин, центрифугированием и промывкой деионизованной водой получена фаза $\text{KY}_{2+x}\text{F}_{7+3x}$ ($0.5 < x < 1$) переменного состава со структурой флюорита с размером частиц 17 нм.⁸⁴ Нагрев до $550 - 850^\circ\text{C}$ приводит к упорядочению кристаллической решетки и появлению линий на рентгенограммах, относящихся к сверхструктуре.

Чрезвычайно важные результаты по эволюции морфологии наночастиц LaF_3 в процессе осаждения из растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и KF (в том числе при постоянном pH) получены в работах^{85, 86}. Наблюдались последовательное превращение аморфного гидроксифторида в кристаллические наночастицы LaF_3 гексагональной формы, полые сферы диаметром несколько сотен нанометров, состоящие из агрегатов мелких частиц, и трансформация сфер в иглы и ленты.

Некоторые микрофотографии частиц фторидов, полученных нами § путем осаждения из водных растворов, приведены на рис. 4.

Отдельной задачей является стабилизация коллоидных растворов фторидных наночастиц. Получение коллоидных растворов NaYF_4 (размер частиц 5–30 нм) описано в статье⁸⁷. Разработана¹³ методика диспергирования наночастиц LaF_3 в коллоидном состоянии в растворе с использованием цитратных лигандов, сорбируемых на поверхности наночастицы.[§]

Кристаллизация наночастиц из растворов может быть реализована и в условиях гидротермального синтеза. Гидротермальный синтез используется для получения многих комплексных фторидов, например NaYF_4 (см.⁸⁸); $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$,⁸⁹ KMfF_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$);⁹⁰ K_2LnF_5 , KLnF_4 , KLn_2F_7 , $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ (см.^{91–93}); LiYF_4 , KYF_4 и BaBeF_4 .⁹⁴ Размер частиц увеличивается при повышении температуры синтеза и с увеличением продолжительности эксперимента.

В ряде случаев применяется дополнительная мягкая (при температуре до 180°C) гидротермальная обработка фторидов, осажденных из растворов. Нанокристаллические фториды La , Pr , Nd , Sm и Y авторы работ^{95, 96} получали, используя оксиды Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), растворенные в 10%-ной азотной кислоте. К растворам нитратов добавляли раствор NH_4F , в результате образовались

§ С.В.Кузнецов, Т.Т.Басиев, В.В.Воронов, С.В.Лаврищев, В.В.Осико, Е.А.Ткаченко, П.П.Федоров, И.В.Яроцкая. В кн. *Труды Второго Международного сибирского семинара INTERSIBFLUORINE-2006*. ИНХ, Томск, 2006. С. 135

§ См. также: F.Wang, Y.Zhang, X.Fan, M.Wang. *J. Mater. Chem.*, **16**, 1031 (2006)

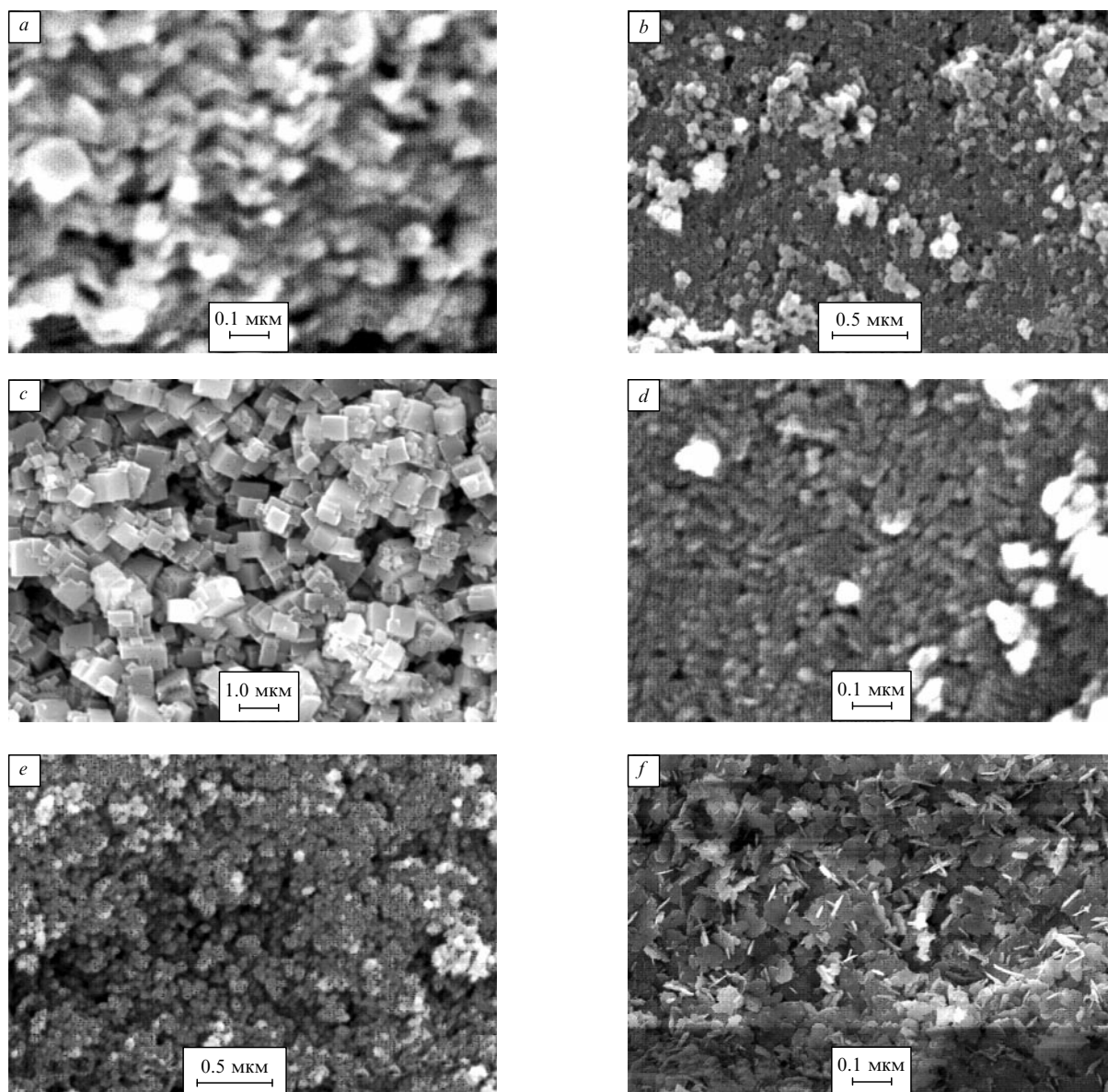


Рис. 4. Электронные микрофотографии фторидов, полученных осаждением из нитратных водных растворов.

a — $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ после осаждения титрованием во фтористоводородную кислоту; *b* — то же после промывки этанолом; *c* — то же после сушки при 150°C ; *d* — $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ после осаждения титрованием во фтористоводородную кислоту; *e* — $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ после осаждения титрованием во фтористоводородную кислоту, промывки и длительной сушки при температуре $\leq 100^\circ\text{C}$; *f* — BaF_2 после осаждения титрованием в раствор фторида аммония.

коллоидные осадки. Для достижения pH 4–5 добавляли 10%-ный раствор KOH (или NaOH). Коллоидные осадки выдерживали в течение 12–24 ч при 80 – 180°C в автоклаве. Осадки отфильтровывали, промывали и высушивали при 80°C на воздухе. Сформировавшиеся фуллереноподобные наночастицы имели вид полых сфер, диаметры которых возрастали от 10 до 30–50 нм при повышении температуры в автоклаве от 120 до 180°C .

Гидротермальным синтезом получены наночастицы $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} (см.⁹⁷).

Для формирования наночастиц используют также ультразвук (сонохимия). Наночастицы $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ получены при добавлении к кислому раствору нитратов РЗЭ щелочного раствора NaF при интенсивном ультразвуковом воздействии с последующей гидротермальной обработкой.⁹⁸

В патентах^{99,100} описан гидротермальный синтез наночастиц оксофторидов редкоземельных элементов.

Для уменьшения степени гидратации и устранения примеси гидроксида металла для синтеза фторидов могут быть использованы неводные растворители. Из метанольных растворов получены иглообразные частицы NH_4LnF_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb) с нанометровым поперечным сечением.⁵⁷ Наностержни состава $\text{PbBr}_{2-x}\text{F}_{2(1-x)}$ ($x = 0.15, 0.3$) получены из метанольных растворов ацетата свинца, фторида калия и бромиды цетилтриметиламмония или бромиды калия.¹⁰¹

Сольвотермической реакцией в этаноле при 110°C с использованием KF и NiCl_2 в качестве исходных реагентов синтезированы частицы KNiF_3 в виде полых сфер диаметром 200–400 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, эти сферы построены из наночастиц размером 10 нм (толщина стенки сферы 20–40 нм).¹⁰²

Авторы работы¹⁰³ получили наночастицы CeF_3 размерами 5–10 нм из раствора CeCl_3 и HF в этиленгликоле при 180°C . Наночастицы промывали этанолом, отделяли от жидкой фазы центрифугированием и высушивали.

Синтез с использованием растворов ацетатов и алкоксидов металлов в неводных растворителях (изопропиловом спирте, метаноле) и обработки их безводным фтористым водородом стал основой одного из вариантов золь–гель-процесса (см. ниже).

г. Осаждение из растворов в нанореакторах

Использование так называемых нанореакторов позволяет механически ограничить размеры получаемых частиц. В качестве нанореакторов могут выступать твердые пористые матрицы, такие как цеолиты, гели, опалы.⁴⁹ Существенным фактором для применения продукта в фотонике является его оптическая прозрачность.

В исследованиях^{49, 104} использовали силикагель. Авторы статьи¹⁰⁵ в качестве пористых матриц взяли таблетки бор-силикатного стекла с размером пор 4 нм и керамику Al_2O_3 с размером пор до 0.1 мкм. Пористые перегородки помещали между водными растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4F с концентрацией 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹. В результате реакции в порах образовывались наночастицы PbF_2 , причем как равновесной ромбической модификации, так и высокотемпературной кубической.

Широкое распространение для синтеза фторидных наночастиц получил метод обращенных микроэмульсий, детально разработанный для других классов веществ. История развития метода изложена в обзоре². Еще в 1943 г. было отмечено,^{106, 107} что определенные соотношения воды, органической фазы и двух поверхностно-активных веществ (ПАВ), дают квазигомогенные смеси, названные четвертичными микроэмульсиями. Длинноцепочечные органические молекулы с гидрофильными заместителями, имеющие липофильный «хвост» (например, цетилтриметиламмонийбромид, СТАВ), способны смешиваться как с углеводородами, так и с водой (рис. 5,а). Поверхностно-активные вещества вследствие ион-дипольных взаимодействий образуют сферические агрегаты, внутри которых находится вода, причем полярные (ионные) концы молекул ПАВ ориентируются к центру (рис. 5,б). При ориентации молекул в микроэмульсиях поверхностное натяжение минимизируется, за счет чего обеспечивается их стабильность, в том числе термодинамическая, в отличие от обычных макроэмульсий. Такие эмульсии называют обращенными, так как в них диспергирована вода в органической матрице.

Четвертичные обращенные микроэмульсии предложено использовать для получения коллоидных незаряженных частиц.¹⁰⁸ Сущность метода состоит в том, что готовят два раствора эмульсий с нужными анионом и катионом соответственно, которые затем смешивают для получения соединения (рис. 5,с–е). Варьируя соотношение водной и органической фаз и количество ПАВ, можно получать эмульсии с различным объемом водной фазы (нанореактора), что позволяет задавать размер наночастиц. Образующиеся частицы подвергают коагуляции (например, добавляя ацетон) либо центрифугируют до выпадения осадка, который далее промывают, например метанолом. Классическая микроэмульсионная четвертичная система имеет следующий состав: *n*-бутанол/СТАВ, *n*-октанол/вода. Данный метод подходит для веществ с малой растворимостью в воде ($\sim 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹) и применяется для получения фторидных наночастиц. В некоторых работах используют не четвертичные, а третичные микроэмульсии, не содержащие второго поверхностно-активного вещества.

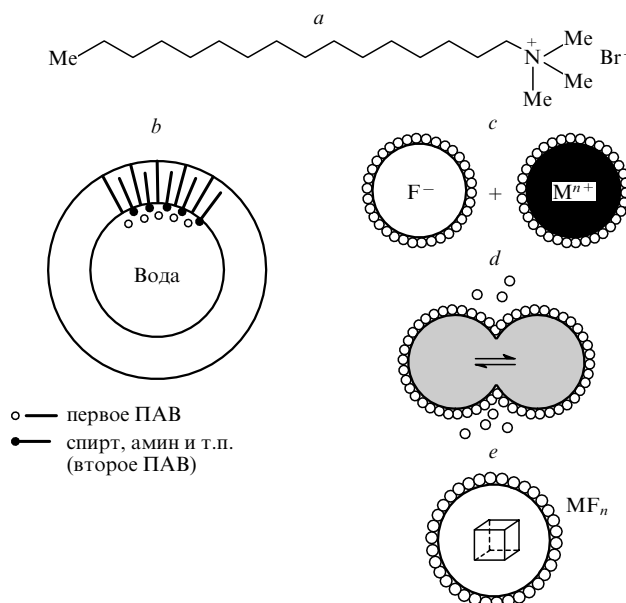
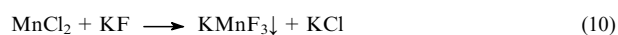


Рис. 5. Молекула СТАВ (а) и схемы строения микроэмульсии (б), синтеза нанофторидов MF_n методом обращенных микроэмульсий (с–е).

В работе¹⁰⁹ сообщено о получении наночастиц NH_4MnF_3 размером 10–60 нм с использованием микроэмульсий *n*-гептан/ NH_4 (АОТ)/вода (АОТ — бис(2-этилгексил)сульфоянтарная кислота) и концентрированных водных растворов NH_4F и $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. Увеличение времени реакции, снижение концентрации соли, увеличение содержания водной фазы и повышение температуры приводят к укрупнению кристаллитов.

Фтороманганаты (KMnF_3 и NaMnF_3), проявляющие магнитные свойства, синтезированы авторами работы¹¹⁰ по реакции типа



с применением следующей микроэмульсионной системы: *n*-октан/СТАВ, *n*-бутанол/вода. Размер частиц зависит от объема нанореакторов. Частицы тех же соединений размером 30 нм синтезированы Карпендером¹¹¹ с использованием эмульсионной системы, включающей эфир диоктилсульфоянтарной кислоты, изоктан и воду.

В работе¹¹² сообщено о получении наночастиц BaF_2 , содержащего до 65 мол.% NdF_3 . Эмульсионные системы состояли из циклогексана, Igepal CO-520, этанола и водных растворов солей целевых катионов и фтористоводородной кислоты. Повышение концентрации предшественника приводит к увеличению размера получающихся кристаллитов. По данным рентгенофазового анализа, наночастицы гетерогенны и состоят практически из чистого BaF_2 и твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ различной концентрации. Предполагается, что BaF_2 осаждается вторично на поверхности наночастиц, обогащенных неодимом. Проведено исследование полученных образцов на наличие примесей. Методом ИК-спектроскопии установлено, что при использовании в качестве исходных солей нитратов и ацетатов в образцах присутствуют до 3–5 мас.% ионов предшественников, а также гидроксильные группы. Если предшественники — хорошо растворимые соли, то в получаемых образцах количество примесей уменьшается.

В работе¹¹³ описан синтез наночастиц BaF_2 и твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.033$) с использованием микроэмульсионной системы октан-2-ол/СТАВ/вода. Установле-

но, что размер частиц уменьшается с уменьшением доли воды в системе, а также времени реакции. В конечном продукте при промывке наночастиц этанолом, по данным ИК-спектроскопии, присутствуют следы нитрат-ионов и гидроксильных групп.

Синтезу наночастиц CeF_3 из эмульсионной системы полиизобутан–бутандиимид/циклогексан/вода посвящено исследование¹¹⁴. Увеличение количества воды и концентрации предшественника сильно влияет на размер и морфологию получаемых частиц. Кристаллическая структура описана как кубическая гранецентрированная, что не соответствует структуре объемных образцов CeF_3 .

Авторы работы¹¹⁵, используя методику микроэмульсий, синтезировали наночастицы CeF_3 и твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_3$ ($x \leq 0.5$). Гексагональная структура, присущая CeF_3 , отмечена для всех образцов. Максимальная интенсивность люминесценции при ~ 325 нм наблюдается при $x = 0.3$.

Для синтеза наночастиц BaF_2 , в том числе активированных 6 мол.% европия и эрбия,^{116–118} использована микроэмульсионная система *n*-октан/СТАВ, *n*-бутанол/вода. Установлено, что до тех пор, пока критический размер растущей наночастицы не превышает объем элементарной реакционной зоны, происходит рост только наночастиц кубической формы; при превышении этого критического размера начинается рост дендритов. Длины ребер у частиц кубической формы без дендритов составляли 100–200 нм, а при наличии дендритов (данные метода просвечивающей электронной микроскопии) размер агрегатов был 400–450 нм. В работе¹¹⁹ описаны явления самоорганизации наночастиц BaF_2 , полученных методом обращенных микроэмульсий, с образованием, по-видимому, диссипативных структур.

Сообщается⁸⁴ о получении с применением микроэмульсий частиц твердых растворов с общей формулой $\text{K}(\text{Y}, \text{Ln})_{2+x}\text{F}_{7+3x}$ ($0.5 < x < 1$) размером 14 нм.

д. Варианты золь–гель-метода

Техника кристаллизации, используемая для синтеза объемных кристаллов в гелях,^{120, 121} позволяет значительно замедлить скорость химических реакций за счет увеличения пути встречной диффузии ионов, приводящих к образованию новой малорастворимой фазы. Это является идеальным для получения наночастиц с низкой степенью агломерации и для изучения механизма процессов их кристаллизации. Однако производительность такого процесса низка, и для синтеза наночастиц фторидов используют другие варианты золь–гель-технологии.

В соответствии с первым вариантом получают пористый гомогенный гидроксильный золь–гель и затем его подвергают низкотемпературной обработке фторирующим агентом. Образуется высокодисперсный аморфный порошок, компактирующийся при нагревании. Такой вариант был разработан для синтеза фторидных стекол.^{39, 122, 123} Авторами работы¹²⁴ золь нанокристаллического MgF_2 получен путем воздействия фтористоводородной кислоты на золь, приготовленный из раствора H_2O_2 в метаноле и $\text{Mg}(\text{OME})_2$.

В соответствии со вторым вариантом фторирующий агент, как правило трифторуксусную кислоту, наряду с ацетатами и алкоксидами металлов непосредственно используют в качестве одного из исходных веществ при получении геля.^{22, 27, 125–127}

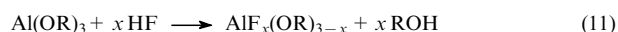
В работе¹²⁸ соединение BaMgF_4 , легированное Eu^{2+} , получено из раствора в изопропиловом спирте смеси ацетатов бария, магния, европия. К раствору добавляли трифторуксусную кислоту и воду, при этом образовывался трифторацетатный гель, при нагревании которого (согласно данным РФА) до 500°C начиналась кристаллизация BaF_2 из

аморфного состояния, а при $550–600^\circ\text{C}$ появлялись частицы BaMgF_4 .

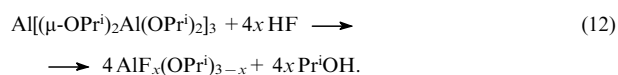
Авторы работы¹²⁹ пытались аналогичным образом синтезировать KGd_2F_7 . Ацетаты гадолиния и калия в стехиометрическом соотношении растворяли в изопропиловом спирте в тefлоновом реакторе в атмосфере аргона. В раствор добавляли трифторуксусную кислоту и перемешивали 3 ч, затем покрывали им кварцевую подложку. Нагрев проводили при 650°C в течение 40 мин в токе осушенного аргона. Полученный продукт, состоящий из частиц субмикрометровых размеров, содержал примесь кислорода. Его состав соответствовал формуле $\text{K}_{0.31}\text{Gd}_{0.69}\text{F}_{1.84}\text{O}_{0.27}$. Параметры моноклинной решетки близки к параметрам решетки безводного KGd_2F_7 .

В соответствии с третьим вариантом золь–гель-метода получают силикатный гель, включающий фторидные наночастицы. Смешение силикатного золя и золя MgF_2 дает наночастицы, диспергированные в аморфной матрице. При нагревании образуется композит $\text{MgF}_2–\text{SiO}_2$.¹²⁴ Запатентован усовершенствованный вариант этого процесса.¹³⁰ Нанокристаллы LaF_3 (10–30 нм) в силикатном геле получены золь–гель-методом с использованием трифторуксусной кислоты, ацетата лантана, тетраметилортосиликата, метанола, диметилформамида с последующим нагревом геля до 300°C . При температуре 800°C начинается пирогидролиз LaF_3 .¹⁰⁴ Аналогичным методом получают стеклокерамику.¹³¹ Например, в работе¹³² золь–гель-методом синтезированы нанокристаллиты LaF_3 в прозрачной стеклокерамике на основе SiO_2 .

Специальный вариант золь–гель-процесса разработан в исследованиях^{17, 18, 20, 133, 134} с целью синтеза фторидных катализаторов с чрезвычайно развитой поверхностью. На первой стадии процесса растворы алкоксидов металлов в неводном растворителе (например, изопропоксида алюминия в изопропиловом спирте) обрабатывают безводным фтористым водородом. При этом образуется предшественник фторида — аморфное твердое каталитически неактивное вещество. Согласно данным работы¹⁷, для предшественника AlF_3 соотношение F:Al составляет примерно 2:1, содержание углерода — 31%, удельная поверхность $430 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:



($x = 0–3$), а для изопропоксида алюминия, существующего в форме тетрамера, — в виде



Обработка продуктов фторирующим агентом (CCl_2F_2) при 350°C приводит к образованию аморфного порошка AlF_3 с удельной поверхностью $206 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием углерода 0.4 мас.%, отличающегося очень высокой каталитической активностью. При нагревании происходит кристаллизация с экзотермическим эффектом при $540–570^\circ\text{C}$, отвечающим образованию $\alpha\text{-AlF}_3$.

Аналогичным образом был получен фторид магния с удельной поверхностью $190 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а также смешанные каталитически активные фториды с высокоразвитой поверхностью $\text{MgF}_2:\text{FeF}_3$,¹⁸ $\text{MgF}_2:\text{CrF}_3$,²⁰ в которых фторид магния выполняет роль сорбента (носителя). Схема процесса представлена на рис. 6. Согласно представлениям авторов, имеет место настоящий золь–гель-процесс с образованием трехмерной неупорядоченной сетки, аналогичной сеткам классических гелей, в частности силикатного. Беспорядочное соединение фтор-алюминатных октаэдров, постулируемое

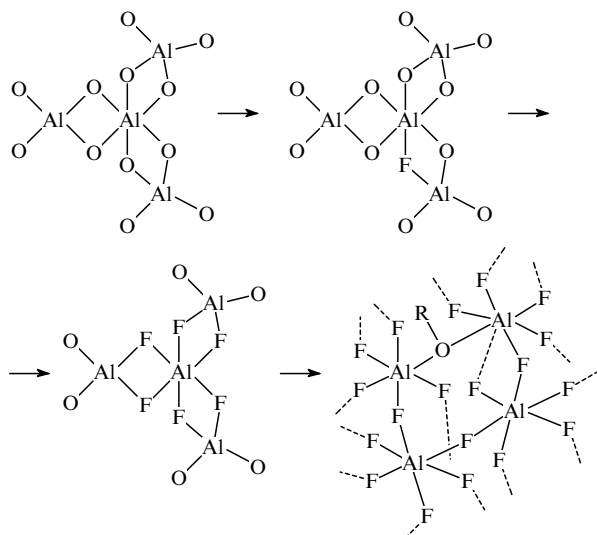


Рис. 6. Схема формирования неупорядоченной сетки на разных стадиях фторидного золь-гель-процесса с последовательным замещением атомов кислорода на фтор в мостиковых связях.¹³⁴

во фторидном геле, соответствует сетке во фтор-алюминатных стеклах.

е. Прочие методы синтеза

Наночастицы фторидов кальция, бария, стронция и хлорида натрия получены⁶ методом пламенного синтеза. Соответствующий предшественник (2-этилгексаноат металла) перемешивали со стехиометрическим количеством фтор- или хлорбензола, и смесь распыляли в метан-кислородном пламени. Полученный продукт собирали на нагретом фильтре, чтобы избежать конденсации воды. Размер частиц CaF_2 составлял 20 нм.

Авторами работ^{135–137} наночастицы UF_5 получены путем лазерного фотолиза газообразного UF_6 в сверхзвуковом форсуночном реакторе для разделения изотопов.

Представляет интерес исследование¹³⁸ по получению монокристаллических наночастиц PbF_2 методом избирательного химического растворения объемных нанокомпозитных оксифторидных стеклокерамик. Свободные от примесей наночастицы фторида свинца размером 15 нм, легированные ионами Eu^{3+} , интенсивно флуоресцировали (зеленым и синим цветом) после ИК-возбуждения.

Наночастицы фторидов могут образовываться при газофазном фторировании дисперсных систем.

IV. Одномерные нанобъекты

Уникальные физические свойства одномерных (или 1D) нанобъектов и возможность создания на их основе функциональных материалов привлекают особое внимание исследователей.

Типичными 1D-объектами являются нитевидные кристаллы (усы), отличающиеся исключительными механическими свойствами.^{139, 140} Основным механизмом их выращивания является так называемый механизм пар-жидкость-кристалл, в соответствии с которым рост происходит из паровой фазы через каплю расплава. Диаметр нитевидного кристалла определяется размером исходной капли и обычно имеет микрометровые размеры. Уменьшение диаметра капли приводит к падению скорости роста (вследствие изменения давления пара над каплей), однако выращивание таких тонких усов возможно. Нитевидные кристаллы полу-

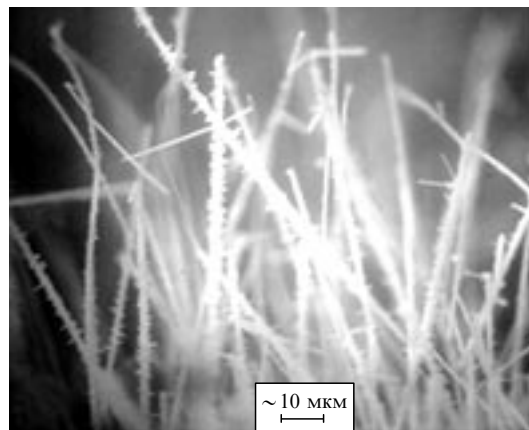


Рис. 7. Нитевидные кристаллы NaF , выращенные из паровой фазы с использованием BaFCl в качестве транспортного агента.

чены из паровой фазы для ряда фторидов — LiF , NaF (см.^{121, 139}) (рис. 7), CdF_2 .¹⁴¹

Другим путем получения 1D-нанобъектов является кристаллизация из растворов.¹³⁹ Авторами работы⁷⁸ из водных растворов нитрата европия и фторида натрия получены наностержни гексагональной фазы NaEuF_4 диаметром 20–30 нм, длиной 60–100 нм. В работе¹⁴² нитевидные кристаллы BaF_2 , ориентированные в направлении $[111]$, длиной до 50 мкм с соотношением размеров 1000:1 синтезированы гидротермальным методом с использованием микроэмульсии. Толщина кристаллов определялась размером капель.

При осаждении из метанольных растворов соединений $\text{PbBr}_x\text{F}_{2-x}$ ($x \leq 0.3$) получены наночастицы иглообразной формы диаметром 30–50 нм и длиной 500–1000 нм,⁵⁷ а частицы NH_4LnF_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) — при сольвотермической обработке осадка при 150°C.¹⁰¹ При термическом разложении фтораммонийных комплексов NH_4LnF_4 образовались трифториды редкоземельных элементов. При этом наблюдался эффект памяти формы, т.е. сохранение габитуса частиц. Полученные 1D-нанобъекты имели повышенную концентрацию структурных дефектов.

Одномерные нанобъекты являются одним из этапов эволюции наночастиц LaF_3 при увеличении соотношения $\text{F}:\text{La}$ в процессе титрования в водном растворе.⁸⁶

V. Двумерные нанобъекты

Типичные двумерные (2D) нанобъекты — пленки. Островные пленки, представляющие сообщество наночастиц на подложке, являются естественным и одним из простейших элементов нанокристаллической архитектуры.

Процессы образования фторидных пленок подробно изучены. Помимо фундаментальных проблем, имеется несколько практических приложений, определяющих интерес к этим объектам: просветляющие покрытия,^{143–146} эпитаксиальные диэлектрические пленки на полупроводниках,¹⁴⁷ люминесцентные покрытия.^{129, 148–152}

Параметры решеток ($a = 5.463$ и 5.388 Å) фторидов кальция и кадмия близки к параметру решетки кремния ($a = 5.4305$ Å). Слои, близкие по характерным геометрическим размерам к плоскостям $\text{Si}(111)$, $\text{Ge}(111)$, $\text{GaAs}(111)$, имеются в структуре трифторидов редкоземельных элементов (в частности, $[001]$ в структуре тисонита). Это обстоятельство стимулировало интерес к получению и исследованию соответствующих эпитаксиальных слоев.^{147, 153, 154}

Используя твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, а также вводя редкоземельные элементы в структуру флюори-

та (при этом образуются твердые растворы $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$), можно варьировать в широких пределах параметр кубической решетки (от 5.388 до 6.20 Å) и «подстроить» по этому параметру, например, покрытия для халькогенидов свинца.^{149, 155}

Серьезной проблемой, однако, является различие коэффициентов термического расширения, которые для фторидов в 3–7 раз выше, чем для полупроводников.

Небольшие рассогласования в параметрах решетки напыляемых слоев позволяют создавать гетероструктуры.¹⁵⁶ Диэлектрические фторидные слои используют при создании более сложных структур, например металл–изолятор–полупроводник.¹⁵⁷

Помимо методов молекулярно-лучевой эпитаксии,^{148, 149, 151} напыления,^{145, 158} химического осаждения из паровой фазы,^{53, 55} магнетронного распыления¹⁵⁹ в последние годы развиваются способы осаждения пленок фторидов методами мягкой химии (см.[¶]).^{125, 128, 160–163}

VI. Фторидные нанокомпозиты

1. Стеклокерамика

В последнее время интенсивно изучают свойства и способы получения стеклокерамики, а именно — создание в стеклянной матрице микро- или нанодисперсной кристаллической фазы.¹⁶⁴ Как правило, такие материалы получают путем целенаправленной кристаллизации стекол, т.е. термической обработкой при температурах, близких к температуре кристаллизации. Одна из целей исследований — создание прозрачной стеклокерамики для нанофотоники.^{165–167} Такие материалы обладают рядом новых свойств и лишены многих недостатков стеклянных и монокристаллических материалов: они технологичны, из них можно делать волокна, характеризующиеся большой емкостью к активирующим добавкам, изотропностью и однородностью свойств и концентраций активаторов.

На практике часто необходимы функциональные материалы, в которых коэффициенты распределения ионов-активаторов между основной матрицей и наночастицами резко различаются. Перевод активирующей добавки в кристаллическое окружение позволяет уменьшить ширину линий люминесценции и увеличить ее интенсивность по сравнению с интенсивностью аналогичной линии стекла. Это, в частности, достигается путем создания фторидных наночастиц в силикатной или алумосиликатной матрице.

В качестве фторидных частиц, аккумулирующих редкоземельные ионы, используют LaF_3 ,^{168–172} PbF_2 (см.^{173, 174}, а также [†]), $Pb_{1-x}Cd_xF_2$,^{165–167, 175–177} CaF_2 .¹⁷⁸ При этом в ряде случаев получали наночастицы твердых растворов $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ значительной концентрации.

Так, в работе¹⁶⁹ сообщено, что при кристаллизации стекла состава $16.5 Al_2O_3 \cdot 1.6 AlF_3 \cdot 12.7 LaF_3 \cdot 4.3 Na_2CO_3 \cdot 64.9 SiO_2$ выпадает фаза LaF_3 , в которую различные РЗЭ входят по-разному: Er^{3+} в количестве 2–3% от всего введенного фторида эрбия, Pr^{3+} — до 70%.

Описано^{166, 167} получение прозрачного стеклокристаллического материала на основе стекла состава $30 SiO_2 \cdot 15 AlO_{3/2} \cdot 29 CdF_2 \cdot 17 PbF_2 \cdot 5 ZnF_2 \cdot 4 YF_3$. Исходное стекло имело температуру стеклования 395°C и температуру кристаллизации 475°C. Термообработку с целью получения стеклокерамики проводили в температурном интервале

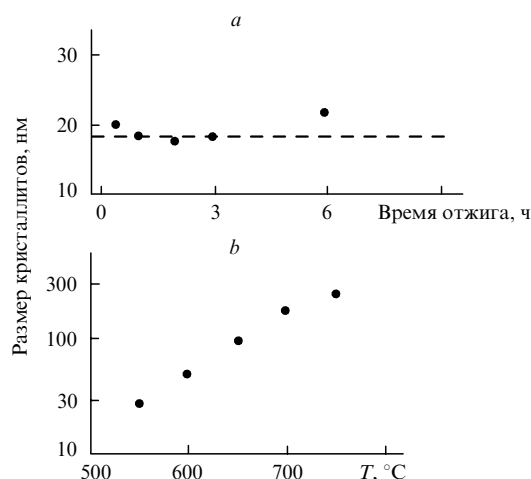


Рис. 8. Зависимости размеров кристаллитов от параметров термической обработки.

a — размер частиц $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ в стекле $30 SiO_2 \cdot 15 AlO_{1.5} \cdot 28 PbF_2 \cdot 22 CdF_2 \cdot (4.8 - y) GdF_3 \cdot 0.1 NdF_3 \cdot y YbF_3 \cdot 0.1 TmF_3$ в зависимости от времени отжига;¹⁷⁹ *b* — размер частиц LaF_3 в стекле $53 SiO_2 \cdot 11 Na_2O \cdot 27 Al_2O_3 \cdot Al_2F_6 \cdot 7 La_2F_6 \cdot 0.07 Er_2F_6$ в зависимости от температуры термической обработки в течение 12 ч.¹⁷³

440–470°C в течение 30–60 мин. Размеры кристаллитов составляли 6–8 нм.

Авторы статьи¹⁷⁹ получили стеклокерамику похожего состава — $30 SiO_2 \cdot 15 AlO_{1.5} \cdot 28 PbF_2 \cdot 22 CdF_2 \cdot (4.8 - y) GdF_3 \cdot 0.1 NdF_3 \cdot y YbF_3 \cdot 0.1 TmF_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ и 4.8). С изменением времени отжига размеры кристаллитов в этой системе практически не меняются (рис. 8, *a*). Таким образом, термообработка не привела к росту частиц фторидов, уже присутствующих в стекле.

Помимо кристаллизации отлитого стекла, используют и золь–гель-методы синтеза.^{131, 132, 180} В работе¹³² стеклокерамика состава $0.1 ErF_3 \cdot 0.1 YbF_3 \cdot 5 LaF_3 \cdot 94.8 SiO_2$ была получена по методу Фуджияры: тетраэтоксисилан (ТЭОС), растворенный в эквимолярном количестве этилового спирта, был гидролизован водой, в качестве катализатора взяли уксусную кислоту. Соотношение ТЭОС : H_2O : $AcOH$ составляло 1 : 10 : 0.5. Ацетаты РЗЭ растворяли в трифторуксусной кислоте ($M^{3+} : F^- = 1 : 10$), для ускорения растворения использовали небольшое количество воды. Фторацетатный раствор медленно перемешивали с силикозolem. Процесс гелеобразования происходил при комнатной температуре в течение двух недель. Высушивание проводили при 40–70°C на протяжении недели. Сухой гель нагревали на воздухе до 1000°C со скоростью 75 град · ч^{–1}, что привело к уплотнению образца и получению прозрачной стеклокерамики с включением наночастиц фторидов. Авторы исследования¹⁸⁰ наночастицы фторида лантана, легированные эрбием, в виде коллоидного раствора диспергировали в силикатном золе, образовавшемся при гидролизе тетраэтоксисилана. Дисперсную систему наносили на подложку. Таким образом получали тонкие пленки.

В соответствии с распространенной концепцией Глейтера стекла (в противоположность композиционным материалам) рассматривают как однородные гомогенные среды.¹⁸¹ Однако по отношению к наноматериалам справедливость данной концепции сомнительна. С помощью различных методов исследования в стеклах выделены области не только ближнего, но и среднего порядка размером в десятки ангстрем. Кристаллитная модель стекла, предложенная более 80 лет тому назад Лебедевым¹⁸² и рассматривавшаяся как антитеза теории непрерывной сетки Захариасена–Уор-

¶ B.-Ch.Hong, K.Kawano. *J. Alloys Compd.*, **408–412**, 898 (2006); P.Y.Jia, J.Lin, M.Yu. *J. Lumin.*, (2006) (в печати)

† G.Dantelle, M.Mortier, D.Vivien, G.Partiarche. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **28**, 638 (2006)

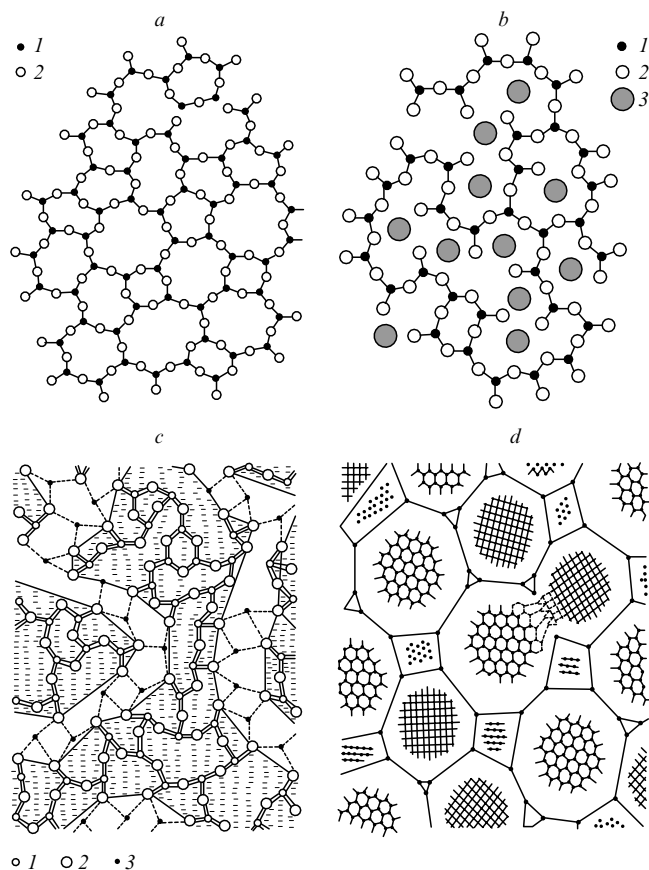


Рис. 9. Модели строения стекол.

a — по Захариасену,¹⁸³ *b* — по Уоррену,^{184, 185} *c* — по Гривсу,¹⁸⁷ *d* — по Гудмену (модель напряженных смешанных кластеров).¹⁸⁹
1 — атомы-сеткообразователи; 2 — атомы, образующие мостиковые связи; 3 — ионы-модификаторы.

рена,^{183–185} в последние годы (за счет использования современных методов исследования) подтверждена и конкретизирована,^{186–188} в том числе с помощью модели напряженных смешанных кластеров¹⁸⁹ (рис. 9). Таким образом, вопреки мнению Глейтера,¹⁸¹ в ряде случаев стекла можно рассматривать как настоящие нанокомпозиты, в которых кристаллические области нанометровых размеров (они могут иметь различные состав и структуру) окружены аморфной напряженной дефектной оболочкой. Это относится и к фторидным стеклам — перспективным материалам для передачи оптической информации. Огромное разнообразие фторидных стекол составляют несколько основных классов — фтор-цирконатные, фтор-гафнатные, фтор-алюминатные, фтор-индидатные, фтор-бериллатные стекла.^{190–194}

С учетом сказанного выше процесс кристаллизации можно рассматривать или как увеличение размеров кристаллитов, уже присутствующих в стекле, или как возникновение и рост кристаллитов другой структуры, отличающейся от имеющихся в стекле. Таким образом, в ряде случаев структурное различие между стеклом и стеклокерамикой скорее количественное, чем качественное.

Процессы кристаллизации фторидных стекол, в том числе с образованием прозрачной стеклокерамики, рассмотрены в работах^{195–200}. По данным авторов статьи²⁰¹ оптическая прозрачность сохранялась при кристаллизации 90% фтор-цирконатного стекла.

Зависимости размеров кристаллитов от параметров термообработки оксофторидных стекол, приведенные на рис. 8,

иллюстрируют два варианта развития событий: 1) термообработка не приводит к росту частиц фторидов, уже присутствующих в стекле; 2) повышение температуры приводит к увеличению размеров частиц. В последнем случае стеклокерамика сохраняет оптическую прозрачность при размере частиц менее 60 нм (рассчитано по уширению линий на рентгенограммах).

Вопрос о правомерности рассмотрения стекол как нанокомпозитов требует дополнительных исследований, в том числе с применением методов атомно-силовой²⁰² и электронной просвечивающей микроскопии.

2. Монокристаллы гетеровалентных твердых растворов

При ассоциации точечных дефектов в кристаллах образуются различные сложные дефекты, размер которых вместе с релаксированной областью матрицы составляет несколько элементарных ячеек, т.е. отвечает нанообъектам. В целом кристалл с достаточно высокой концентрацией дефектов можно рассматривать как нанокомпозит (рис. 10).

Для фторидных систем типичным примером таких нанокомпозитов являются твердые растворы $M_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ со структурой флюорита, образующиеся в системах MF_2-LnF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; $Ln = La-Lu, Y, Sc$).²⁰⁴ Фазовые равновесия в этих системах детально изучены.^{68, 155} Ширина областей твердых растворов достигает 50 мол.% ($x \leq 0.5$). При понижении температуры твердые растворы становятся термодинамически неустойчивыми и распадаются или упорядочиваются. Однако эти процессы заторможены, и выращенные из расплава монокристаллы сохраняют оптическую прозрачность в течение десятилетий.

Образование таких твердых растворов — типичный пример гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке.²⁰⁵ Заряды катионов различны, поэтому для электростатической компенсации в разбавленных твердых растворах необходимо внедрение в решетку флюорита дополнительных ионов фтора (схема Гольдшмидта)

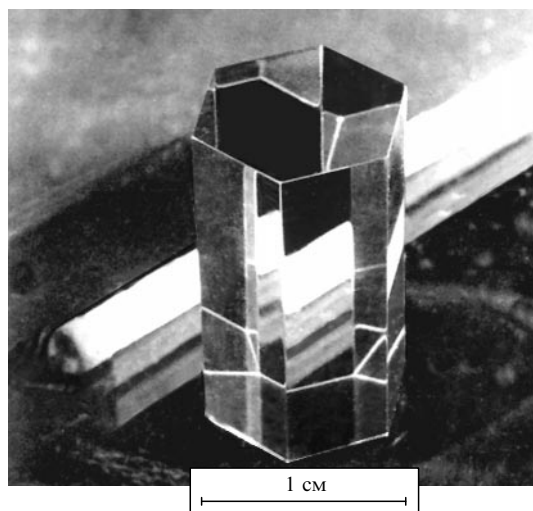


Рис. 10. Нанокомпозит — искусственно ограненный монокристалл твердого раствора $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{3.31}$, отвечающего точке максимума на кривых плавления твердого раствора со структурой флюорита в системе SrF_2-LaF_3 .²⁰³

Наиболее тугоплавкий неорганический фторид ($T_{пл} = 1570^\circ C$).

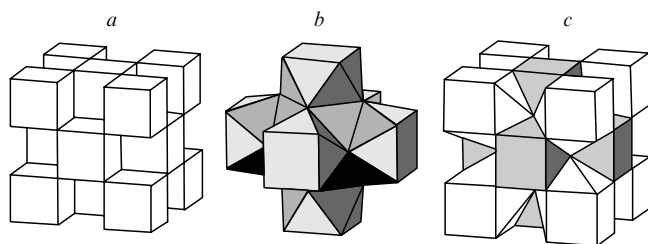
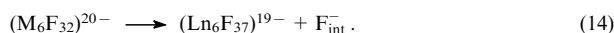


Рис. 11. Фрагмент решетки флюорита (а), кластер Ln_6F_{37} (b) и кластер Ln_6F_{37} , встроенный в решетку флюорита (с).

Таким образом, в решетке флюорита образуются два типа точечных дефектов; электростатическое взаимодействие между ними приводит к их ассоциации с образованием диполей ($\text{Ln}^{3+} - \text{F}_{\text{int}}^-$), которые могут иметь различную кристаллографическую ориентацию. Увеличение концентрации фторидов РЗЭ ведет к дальнейшей ассоциации диполей и образованию димеров $(\text{Ln}^{3+} - \text{F}_{\text{int}}^-)_2$ и более сложных ассоциатов — кластеров.^{206, 207} Всего на основании данных различных экспериментальных и расчетных методов предложено более двух десятков моделей кластеров.^{204, 208, 209}

В твердых растворах надежно установлены^{210, 211} кластеры типа Ln_6F_{37} (рис. 11). Координационным полиэдром РЗЭ в этом кластере являются тетрагональные антипризмы. Дополнительный анион находится в кубооктаэдрической полости в центре кластера. Существование таких кластеров выявлено, в частности, в результате рентгеноструктурного исследования упорядоченных флюоритоподобных фаз в этих системах. Кластер такого типа встраивается в решетку флюорита (см. рис. 11). Вследствие того что геометрические размеры ассоциатов в общем отличаются от размера областей решетки матрицы, которые они замещают, соответствующие композиты имеют локальные внутренние напряжения и деформации. Заряд кластера отличается от заряда фрагмента решетки флюорита, поэтому образование кластеров сопровождается выбросом в матрицу равного количества дополнительных анионов по уравнению



Как повышение концентрации носителей заряда, так и наличие деформированной зоны в оболочке кластера приводят к резкому возрастанию ионной проводимости.^{212, 213}

Образование твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ соответствует так называемому блочному изоморфизму. При этом сохраняется дальний порядок в мотиве упаковки катионов, хотя анионная подрешетка подвержена очень сильным локальным деформациям.

С увеличением концентрации твердых растворов концентрация кластеров возрастает, и в интервале 6–8 мол.% имеет место явление перколяции — кластеры соприкасаются друг с другом, при этом формируются суперкластеры, в которых сосредотачиваются редкоземельные элементы. Размеры таких суперкластеров могут достигать нескольких микрон.

Схема последовательной ассоциации дефектов в структуре флюорита приведена на рис. 12. Концентрационные границы областей меняются при изменении температуры и химического состава систем. К области наноматериалов относится в основном концентрационный интервал, соответствующий единичным кластерам, содержащим несколько ионов РЗЭ.

Строение кластеров в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ кардинально отличается от строения фторидов редкоземельных элементов. Таким образом, кластеры не могут играть

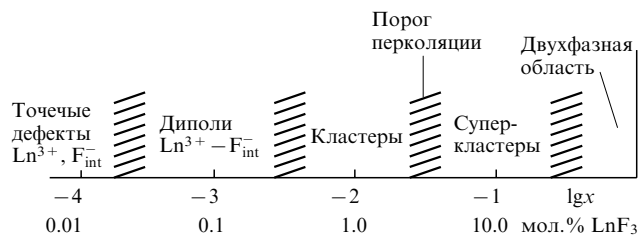


Рис. 12. Области ассоциации дефектов в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита.

роль зародышей фазы LnF_3 . Именно это обуславливает устойчивость твердых растворов к распаду и возможность их применения в качестве материалов фотоники.

Аналогичное дефектное строение (которое мало изучено) характерно и для гетеровалентных твердых растворов со структурой флюорита в системах $\text{MF}_2 - \text{XF}_4$ ($\text{X} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}, \text{Th}$), $\text{NaF} - \text{LnF}_3$, в меньшей степени $\text{KF} - \text{LnF}_3$, а также фаз переменного состава со структурой тисонита, образующихся в системах $\text{MF}_2 - \text{LnF}_3$. Имеется большое сходство и с фианитами — твердыми растворами со структурой флюорита в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - (\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$.²⁰⁶ Когерентные выделения второй фазы субмикронных размеров хорошо известны и в металлических сплавах.

В работе²¹⁴ введено понятие «антистекала» для обозначения кристаллических разупорядоченных фаз, обладающих существенным локальным беспорядком при наличии дальнего порядка (в обычных стеклах отсутствует дальний порядок, но существуют ближний и средний). Рассматриваемые гетеровалентные твердые растворы являются типичными антистеками. Близость физических свойств стекол и антистекол — пример реализации принципа эквивалентности источников беспорядка, выдвинутого Третьяковым.²¹⁵

Учитывая кардинальное различие между стеклами (хаос с островками порядка) и антистеками (порядок с островками хаоса), нельзя считать антистекала промежуточной стадией между кристаллами и стеклами, скорее, они антиподы стекол. Основное отличие приводит к ряду дополнительных существенных расхождений. Твердые растворы — антистекала — из-за повышенной дефектности характеризуются низкой энтропией плавления и, соответственно, имеют низкий активационный барьер при зародышеобразовании, их расплавы затвердевают практически без переохлаждения. Для стеклообразующих расплавов, напротив, сильное переохлаждение — неотъемлемый признак. Появление антистекол в виде сильно разупорядоченных кристаллических фаз переменного состава, наличие кластеров (дефектов) и отсутствие переохлаждения — факторы, ограничивающие стеклообразование.

Стекла (например, $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$ (ZBLAN)) и антистекала (например, твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$, $x \leq 0.5$) со структурой флюорита) имеют как черты сходства:

- наногетерогенность, кластерный (кристаллитный) характер строения;
- высокая степень беспорядка, высокая энтропия;
- широкие многоцентровые спектры люминесценции, уширение, не исчезающее при понижении температуры;
- аномальная низкотемпературная теплопроводность, отсутствие максимумов температурной зависимости теплопроводности;
- хрупкость, отсутствие спайности;
- высокая ионная электропроводность, отсутствие скачка электропроводности при переходе в расплав;

— термодинамическая неустойчивость при стандартных условиях, причем повышение скорости охлаждения расширяет область существования;

— переменный химический состав и высокая изоморфная емкость;

— зависимость физических свойств (плотности, показателя преломления, электропроводности) от условий термообработки;

— особенности колебательных спектров;

— перколяционные явления;

— полифункциональность материалов на их основе;

так и различия;²⁰⁵

для стекол характерны только ближний и средний порядки, сетчатое строение, легкоплавкие композиции, высокая энтропия плавления, сильное переохлаждение расплава, зависящее от скорости охлаждения; для антистекол — дальний порядок, каркасное строение, тугоплавкие материалы, максимумы на кривых плавления, низкая энтропия плавления, небольшое переохлаждение расплава.²¹⁶

3. Эвтектические и эвтектоидные наноккомпозиты

Рассмотрим возможности создания нанокристаллических композитов при кристаллизации эвтектик. При стационарном процессе кристаллизации возможно формирование достаточно упорядоченных структур пластинчатого или стерженькового типа (переход от одного типа к другому определяется объемной долей кристаллизующихся фаз).²¹⁷ Электронная микрофотография эвтектики $\text{LiF}-\text{LiCdF}_4$ с диаметром волокон ~ 1 мкм приведена на рис. 13.²¹⁸

Для стационарной эвтектической кристаллизации справедлива формула

$$\lambda^2 R = \text{const},$$

где λ — характерный линейный размер (например, диаметр стержня), R — скорость кристаллизации. Таким образом, чтобы уменьшить диаметр стержня в 10 раз, необходимо скорость увеличить в сто раз, что при сохранении стационарности процесса выполнить технически трудно.

Использование эвтектоидных композитов — более перспективный вариант. Микроструктура сплава после эвтектоидного распада в системе из фторидов кальция и бария представлена на рис. 14. В этой системе при 870°C имеет место равновесие трех фаз со структурами флюорита (твер-

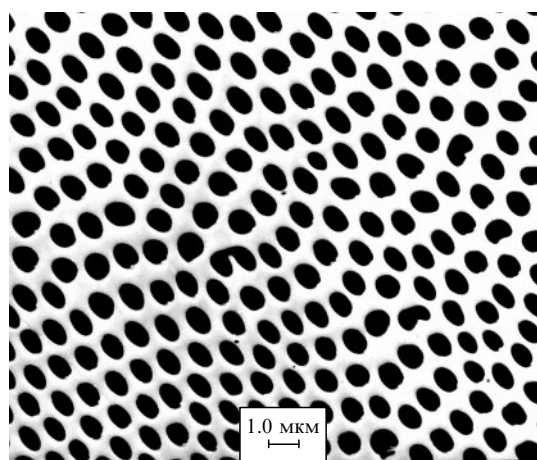


Рис. 13. Электронная микрофотография эвтектического композита $\text{LiF}-\text{LiGdF}_4$.

Направленная кристаллизация со скоростью $10 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$, температурный градиент $70 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

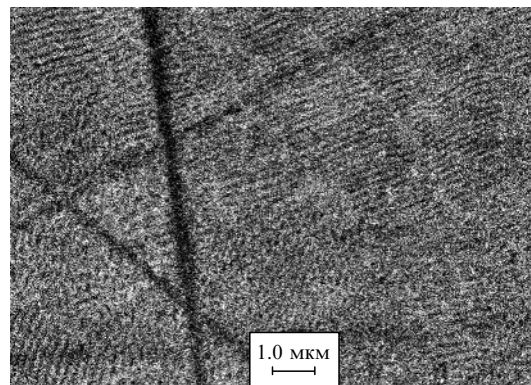


Рис. 14. Изображение продукта эвтектоидного распада твердого раствора в системе $\text{BaF}_2-\text{CaF}_2$.²¹⁹

Охлаждение со скоростью $100 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$; прямые темные линии — царапины на поверхности.

дые растворы на основе компонентов и промежуточная высокотемпературная фаза).²¹⁹ Образец характеризуется повышенной ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью специально сформированного композита, полученного путем последовательного напыления нанослоев фторидов кальция и бария.²²⁰

4. Оксидные наночастицы во фторидных матрицах

Фторидные матрицы используют для внедрения наночастиц другого химического состава. Например, авторами работ^{221,222} золь-гель-методом получены наночастицы ZnO и ZnGa_2O_4 , диспергированные в пленках MgF_2 или LaF_3 .

Известно, что диспергирование в ионной матрице, в том числе и во фторидной, наночастиц диэлектриков, таких как SiO_2 и Al_2O_3 , вызывает увеличение фтор-ионной проводимости. Прием известен под названием «гетерогенное легирование». Максимум проводимости наблюдается при определенной объемной доле диспергированных частиц субмикронных размеров. Теоретические аспекты процесса гетерогенного легирования рассмотрены в публикациях^{223–225}. Существенное повышение проводимости по ионам фтора наблюдалось в таких гетерогенных системах, как $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$,²²⁶ $\text{BaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$,²²⁶ $\text{Ca}_{0.995}\text{Na}_{0.005}\text{F}_{1.995}:\text{CeO}_{2-x}$ и $\text{Ca}_{0.992}\text{Y}_{0.008}\text{F}_{2.008}:\text{CeO}_{2-x}$.²²⁷

5. Прочие фторидные наноматериалы

Перечень нанокристаллических материалов не ограничивается неорганическими фторидами. Очевидно, что кристаллические фторорганические полимеры,²²⁸ аналогично обычным полимерам, в широком температурном интервале представляют собой наночастицы (с упорядоченным расположением молекул), находящиеся в матрице с меньшей степенью порядка. Такие материалы — аналоги стеклокерамики.

Получены ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена (УДПТФЭ).²²⁹ Технология получения этого материала основана на процессах нуклеации и конденсации газобразных продуктов термического разложения промышленного политетрафторэтилена марки фторопласт-4. Размер частиц, образовавшихся в газовой среде, составляет $25-50 \text{ нм}$.^{229,230} Частицы порошка УДПТФЭ, размеры которых изменяются от 100 до 1200 нм (среднестатистическое значение — 550 нм) состоят из наноблоков. Микрофотография отдельной частицы приведена на рис. 15. Частица состоит из блоков размером до 100 нм. Блоки скреплены

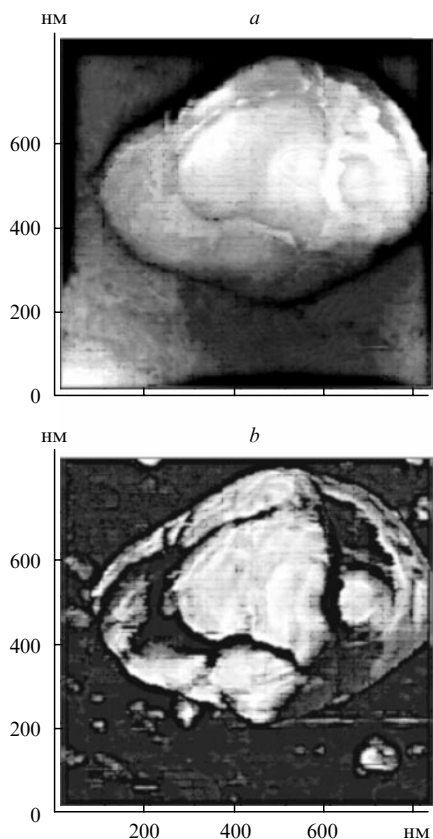


Рис. 15. Изображения наночастицы ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (предоставлено В.М.Бузником).
a, b — разные режимы съемки.

низкомолекулярным политетрафторэтиленом (ПТФЭ), отличающимся от обычного высокомолекулярного соединения строением и свойствами. Некоторые частицы имеют покрытие из этого материала. Отличительной особенностью низкомолекулярного ПТФЭ является его растворимость в ряде растворителей и сверхкритическом диоксиде углерода, что позволило получить полимерные покрытия толщиной 2–4 нм.²³⁰

Путем осаждения металлических наночастиц (Fe, Co, Ni, Cu, Pd) на поверхности гранул ультрадисперсного ПТФЭ создано семейство новых наноматериалов, в том числе магнитных. При осаждении происходит химическое взаимо-

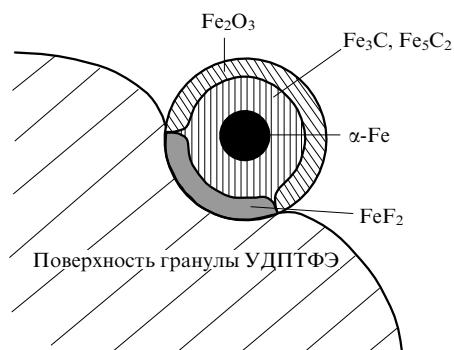


Рис. 16. Модель строения железной наночастицы на поверхности наногранулы ультрадисперсного политетрафторэтилена.²³²

действие. Наночастицы в ряде случаев имеют сложный состав. Наблюдается деформирование ПТФЭ с образованием прослойки фторида и карбидного слоя.^{230–232} Модель строения железной наночастицы на поверхности наногранулы ультрадисперсного УДПТФЭ представлена на рис. 16.

VII. Нанотехнология и наноархитектура

Получение наночастиц, — как правило, это только первый этап создания материала. Фторидные наночастицы используют на промежуточных этапах, а также при построении более сложных конструкций, имеющих функциональное значение, т.е. в дизайне нанообъектов.

В работе¹⁵⁸ установлено, что разложение пленки CoF_2 в трансмиссионном электронном микроскопе привело к образованию наночастиц кобальта размером 5–10 нм.

Авторами работы²³³ обнаружено, что введение наночастиц YF_3 в оболочку полиэлектролитных многослойных капсул улучшает их механические характеристики. Схема такого многоэтапного процесса представлена на рис. 17.

Одной из операций нанотехнологии является нанесение на наночастицу оболочки, при этом, учитывая люминесцентные свойства соединений лантанидов, серьезной проблемой становится взаимодействие активных ионов металлов с ионами OH^- — эффективными тушителями люминесценции. В работе⁴⁹ на поверхность наночастиц фторидов $\text{Gd}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{F}_3$, находящихся в пористой матрице SiO_2 , наносилась оболочка Gd_2O_3 . Суспензию помещали в водный раствор, содержащий Gd^{3+} и уротропин; при прогревании при 80°C в течение 2 ч осаждался слой $\text{Gd}(\text{OH})_3$. В дальнейшем при нагревании до 500°C гидроксидная оболочка превращалась в оксидную. Путем разложения трифторацетата европия в расплаве оксида триоктилфосфина (ТОРО) получены⁵¹ наночастицы EuF_3 , покрытые оболочкой из ТОРО, которая предотвращает пирогидролиз и эффективно передает энергию излучения европия наружу.

Более сложный нанотехнологический процесс использован в работе¹³ при получении золь–гель-методом люминесцентных пленок из кремнезема, содержащих наночастицы LaF_3 , легированные Er^{3+} , Nd^{3+} и Ho^{3+} (по 5%). Авторы решали две задачи: изолирование люминесцентных ионов от OH^- -групп (для чего наночастицы покрывали оболочкой из нелегированного LaF_3) и диспергирование наночастиц в коллоидном состоянии в растворе с целью их равномерного вхождения в золь–гель-матрицу (для этого использовали цитратные лиганды, сорбирующиеся на поверхности наночастиц). Последовательно проводили следующие операции: осаждение ядер наночастиц, «одевание» их оболочкой, стабилизацию частиц в коллоидном растворе, введение частиц в гель, формирование пленок.

Начаты работы по получению гибридных органических/неорганических систем на основе фторидных наночастиц (см., например, работы^{25, 82, 234, 235}).

В статье²³⁶ описано покрытие многослойных углеродных нанотрубок наночастицами EuF_3 и TbF_3 с использованием промежуточного гидрофобного взаимодействия поверх-

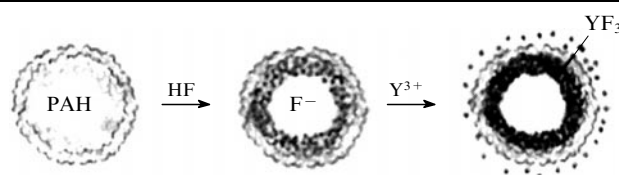


Рис. 17. Схема модификации полиэлектролитных капсул наночастицами фторида иттрия.²³³
ПАН — поли(аллиламиногидрохлорид).

ности углеродных нанотрубок с додецилсульфатом натрия. Размер наночастиц не превышал 10 нм.

VIII. Заключение

В последние годы наблюдается бурный рост исследований в области нанотехнологии фторидов. Однако можно определенно сказать, что эти исследования являются только стартом и следует ожидать дальнейшего развития работ, в частности по методам синтеза наночастиц (аэрозольный метод, термическое разложение фтораммиакатов и т.д.).

Требуется дальнейшее изучение влияния дисперсности на процесс гидролиза фторидов и особенно исследование первой стадии — адсорбции воды и других веществ на поверхности фторидных частиц, — а также разработка способов создания защитных оболочек на поверхности фторидных наночастиц. Учитывая близкий размер ионов F^- и OH^- , можно предположить, что во многих случаях, когда наночастицы фторидов получены из водного раствора или на воздухе, они должны содержать определенную долю OH^- -групп, увеличивающуюся по мере приближения к поверхности (т.е. представлять собой гидроксофториды). По данным химического анализа, содержание кислорода возрастает с увеличением содержания РЗЭ в монокристаллах, полученных гидротермальным методом. При этом параметры решетки и температуры фазовых переходов удовлетворительно соответствуют величинам для образцов, синтезированных в безводных условиях. Имеющиеся данные (см., например, ^{11, 14, 75}) свидетельствуют о том, что степень гидролиза в процессе получения наночастиц соединений нарастает при замене натрия на калий, что естественно с учетом существенно большей гигроскопичности KF по сравнению с NaF . При осаждении натриевых соединений РЗЭ доля ионов OH^- практически не заметна. Для калиевых соединений наблюдается заметный гидролиз. Отметим, что, согласно старым данным (см. работы ^{69, 70, 72}), при осаждении фторидом натрия и фторидом калия из водных растворов солей РЗЭ кубических двойных фторидов $M_{0.5-x}Ln_{0.5+x}F_{2+2x} \cdot nH_2O$ ($x = 0.05-0.17$) степень гидратации меньше для $M = Na$ ($n = 0.2-0.5$), чем для $M = K$ ($n = 1-3$).

Парадоксальными выглядят результаты работы ⁶¹, в которой при смешении гигроскопичного фторида калия с легкогидролизующимися фторидами переходных металлов после завершения процесса механохимического синтеза, проводимого на воздухе, не отмечено признаков гидролиза.

На многих фотографиях фторидные нанообъекты выглядят как образования типа облаков и клочков ваты, не имеющие резких границ. Это — характерный признак фрактального строения объектов.^{237, 238} В работе ⁸⁶ отмечено самоподобие в форме частиц на нескольких структурных уровнях. Этот вопрос требует дальнейшего изучения. Заметим, что для фракталов понятие «площадь поверхности» неоднозначно (может быть определено по-разному), а сама величина зависит от методики измерений. В частности, при определении такого практически важного (например, для катализаторов) параметра, как удельная поверхность, методом адсорбции при использовании разных адсорбированных газов могут получаться различные значения.

Беспорядочное соединение фтор-алюминатных октаэдров, постулируемое во фторидном геле (см. рис. 6), соответствует сетке во фтор-алюминатных стеклах. Таким образом, можно предположить, что аналогичный гель может быть получен и для других групп фторидных стеклообразователей — фтор-бериллатных, фтор-гафнатных, фтор-цирконатных, фтор-индатных. Имеются широкие перспективы использования аморфных порошков фторидов, полученных по золь-гель-технологии, для синтеза фторидных стекол различных типов.

Нанофториды перспективны для использования в качестве сырья для синтеза монокристаллов, особенно в тех случаях, когда компоненты соединений сильно отличаются по летучести. Примером является $SrAlF_5$, монокристаллы которого — перспективные нелинейно-оптические материалы для преобразования лазерного излучения в УФ-диапазон.²²

Повышенная подвижность ионов фтора, которая вероятна в наночастицах фторидов, может иметь практическое значение.⁶⁴ Для исследования этого явления лучше всего использовать метод ЯМР ^{19}F .⁴⁴

Необходимо также проведение исследований зависимости токсического действия фторидов от размера частиц.

За предоставление информации авторы признательны А.И.Болталину, В.М.Бузнику, И.И.Бучинской, Т.И.Глазуновой, М.Г.Иванову, О.Б.Петровой, Б.П.Соболеву, J.Ballato, A.Bednarkiewicz, D.Boyer, E.E.Carpenter, Y.Chunhua, M.Dejneka, A.Fery, W.Filho, R.N.Grass, C.L.Griffiths, Ishizawa Hitoshi, E.Kemnitz, R.N.Kostoff, Y.D.Li, J.L.Light, M.Lezhnina, R.Mahiou, J.-M.Nedelec, L.Prentice, S.Fumio, W.J.Stark, N.Stubicar, M.Tyas, J.Botta, F.van Veggel, Xianping Fan, Xianwen Wei, Yuhua Wang, Qiwu Zhang, Jishuang Zhang, P.Zipper. Авторы благодарны также Е.В.Черновой за техническую помощь при подготовке рукописи.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта Министерства образования и науки 02.435.11.2011 от 15 июля 2005 г.

Литература

1. *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). Taylor Francis, London, 2006
2. B.L.Cushing, V.L.Kolesnichenko, Ch.J.O'Connor. *Chem. Rev.*, **104**, 3893 (2004)
3. J.Lu, M.Prabhu, J.Song, C.Li, J.Xu, K.Ueda, A.Kaminskii, H.Yagi, T.Yanagitani. *Appl. Phys. B*, **71**, 469 (2000)
4. J.Lu, K.Ueda, H.Yagi, T.Yanagitani, Y.Akiyama, A.Kaminskii. *J. Alloys Compd.*, **341**, 220 (2002)
5. I.Hitoshi. In *Proceedings of the 13th International Workshop on Sol-Gel Sciences Technology*. Los Angeles, CA, 2005. P. 289
6. R.N.Grass, W.J.Stark. *Chem. Commun.*, 1767 (2005)
7. П.П.Федоров, В.В.Осико, Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, С.Васильев, В.В.Воронов, С.В.Лаврищев, С.В.Кузнецов, Е.А.Ткаченко, В.А.Конюшкин, Е.Беляев, И.А.Миронов, В.А.Демиденко, М.Ш.Акчурин, И.В.Яроцкая. *Отчет о научно-исследовательской работе по Государственному контракту 02.435.11.2011*. Министерство образования и науки, Москва, 2005
8. М.Ш.Акчурин, Р.В.Гайнутдинов, П.Л.Смолянский, П.П.Федоров. *Докл. АН*, **406**, 180 (2006)
9. R.S.Meltzer, W.M.Yen, H.Zheng, S.P.Feofilov, M.J.Dejneka. *Phys. Rev. B*, **66**, 224202 (2002)
10. С.П.Феофилов. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ФТИ, Санкт-Петербург, 2004
11. A.Bednarkiewicz, A.Mech, M.Karbowiak. *J. Lumin.*, **114**, 247 (2005)
12. V.Sudarsan, F.C.J.M.van Veggel, R.A.Herring, M.Raudsepp. *J. Mater. Chem.*, **15**, 1332 (2005)
13. V.Sudarsan, S.Sivakumar, F.C.J.M.van Veggel. *Chem. Mater.*, **17**, 4736 (2005)
14. M.Karbowiak, A.Mech, A.Bednarkiewicz, W.Strek. *J. Alloys Compd.*, **380**, 321 (2004)
15. S.Sivakumar, F.C.J.M.van Veggel. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12464 (2005)
16. Т.С.Королева, М.М.Кидибаев, Б.К.Джолдошов, С.Pedrin, V.Hautefeuille, K.Lebbou, O.Tillement, J.-M.Fourmigue, Б.В.Шульгин, А.Н.Черепанов, В.И.Соломонов, М.Г.Иванов. *Физика тв. тела*, **47**, 1417 (2005)
17. E.Kemnitz, U.Gross, S.Rudiger, C.S.Shekar. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4251 (2003)

18. J.K.Murthy, U.Gross, S.Rudiger, E.Kemnitz. *Appl. Catal., A*, **278**, 133 (2004)
19. T.Krahl, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6653 (2004)
20. J.K.Murthy, U.Gross, S.Rudiger, E.Unveren, W.Unger, E.Kemnitz. *Appl. Catal., A*, **282**, 85 (2005)
21. Т.Ю.Глазунова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2005
22. S.Fujihara, S.Ono, Y.Kishiki, M.Tada, T.Kimura. *J. Fluorine Chem.*, **105**, 65 (2000)
23. Пат. 0121235 США (2004)
24. M.Markovic, S.Frukhtbeyn, S.Takagi, L.C.Chow. In *The IADR/AADR/CADR of the 80th General Session of the International Association of Dental Research*. San Diego, CA, 2002
25. K.J.Cross, N.L.Huq, D.P.Stanton, M.Sum, E.C.Reynolds. *Biomaterials*, **25**, 5061 (2004)
26. L.H.Prentice, M.J.Tyas, M.F.Burrow. *Dent. Mater.*, (2006) (in the press)
27. N.Martin, P.Boutinaud, R.Mahiou, J.-C.Cousseins, M.Bouderbala. *J. Mater. Chem.*, **9**, 125 (1999)
28. M.Karbowiak, A.Mech, A.Bednarkiewicz, W.Strek. *J. Lumin.*, **114**, 1 (2005)
29. P.P.Fedorov, V.V.Osiko. In *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. (Ed. P.Capper). Wiley, San Diego, 2005. P. 339
30. Э.Г.Раков, В.В.Тесленко. *Пирогидролиз неорганических фторидов*. Энергоатомиздат, Москва, 1987
31. L.Domange. *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 225 (1937)
32. J.C.Warf, W.C.Cline, R.D.Tevebaugh. *Anal. Chem.*, **26**, 342 (1954)
33. C.V.Banks, K.E.Burke, J.W.O'Laughlin. *Anal. Chim. Acta*, **19**, 230 (1958)
34. D.R.Messier. *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 397 (1968)
35. Y.Susumu, J.-H.Kim, M.Takashima. *Solid State Sci.*, **4**, 1481 (2002)
36. T.Inagaki, Y.Yoshimura, Y.Kanda, Y.Matsumoto, K.Minami. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*, **443**, 126 (2000)
37. М.А.Михайлов, Е.П.Ожигов. *Сообщения Дальневосточного филиала СО АН СССР*, (9), 13 (1958)
38. П.П.Федоров, О.С.Бондарева, В.А.Стасюк, М.Д.Скорыхватов, Б.П.Соболев, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **42**, 698 (1997)
39. R.Lebullenger, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 166 (1995)
40. С.Греч, К.Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, Москва, 1994
41. Г.К.Борисов, С.Л.Вершинин, С.Г.Чугунова, М.Ф.Чурбанов. *Высококистые вещества*, (4), 75 (1993)
42. R.C.Pastor. *J. Cryst. Growth*, **203**, 421 (1999)
43. P.Thangadurai, S.Ramasamy, R.Kesavamorthy. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 863 (2005)
44. W.Puin, P.Heitjans. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 885 (1995)
45. Г.Г.Лепешков, А.О.Ларина, А.П.Дудка, А.С.Авилов, Б.П.Соболев. В кн. *Тезисы докладов V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем*. ИКРАН, Москва, 2005. С. 229
46. B.Bureau, H.Guéralt, G.Silly, J.Y.Buzaré, J.M.Grenèche. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 423 (1999)
47. H.Guéralt, J.M.Greneche. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 4791 (2000)
48. S.Fujihara, S.Koji, Y.Kadota, T.Kimura. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1959 (2004)
49. M.M.Lezhnina, H.Kätker, U.H.Kynast. *Физика тв. тела*, **47**, 1423 (2005)
50. Р.М.Закалюкин, А.И.Болталин, Н.Г.Фурманова, С.И.Троянов. В кн. *II Национальная кристаллохимическая конференция. (Тезисы докладов)*. Черноголовка, 2000. С. 125
51. N.G.Zhuravleva, A.A.Eliseev, N.A.Sapoletova, A.V.Lukashin, U.Kynast, Yu.D.Tretyakov. *Mater. Sci. Eng. C*, **25**, 549 (2005)
52. Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталин, П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **51**, 1061 (2006)
53. L.J.Ling, A.D.Berry, A.P.Purdy, K.J.Ewing. *Thin Solid Films*, **209**, 9 (1992)
54. J.A.Samuels, K.Folting, J.C.Huffman, K.G.Caulton. *Chem. Mater.*, **7**, 929 (1995)
55. G.G.Condorelli, S.Gennaro, I.L.Fragata. *Chem. Vap. Deposition*, **7**, 151 (2001)
56. O.Poncelet, J.Guilment, D.Martin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 129 (1998)
57. B.Huang, Zh.Liu, J.-M.Hong, X.-T.Chen, Z.-L.Xue, X.-Z.You. *J. Cryst. Growth*, **276**, 613 (2005)
58. E.Avvakumov, M.Senna, N.Kosova. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*. Kluwer Academic, Boston, 2001
59. J.Lu, Q.Zhang, F.Saito. *Chem. Lett.*, **31**, 1176 (2002)
60. J.Lee, W.Zhang, F.Saito. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 863 (2001)
61. J.Lee, Q.Zhang, F.Saito. *J. Alloys Compd.*, **348**, 214 (2003)
62. Jg.Lee, H.Shin, Jn.Lee, H.Chung, Q.Zhang, F.Saito. *Mater. Trans., JIM*, **44**, 1457 (2003)
63. Б.П.Соболев, И.А.Свиридов, В.И.Фадеева, С.Н.Сульянов, Н.И.Сорокин, З.И.Жмурова, П.Эреро, А.Ланда-Кановас, Р.М.Рохас. *Кристаллография*, **50**, 536 (2005)
64. M.Kumar, S.S.Sekhon. *J. Phys. D*, **34**, 2995 (2001)
65. A.R.Yavari, A.LeMoulec, J.F.R.de Castro, S.Deledda, O.Friedrichs, W.J.Botta, G.Vaughan, T.Klassen, A.Fernandez, A.Kvick. *Scr. Mater.*, **52**, 719 (2005)
66. D.R.Leiva, J.F.R.de Castro, T.T.Ishikawa, W.J.Botta. In *Proceedings of the 5th International Latin-American Conference on Powder Technology*. Costa do Saupe, Brazil, 2005
67. S.Deledda, A.Borisova, C.Poinsignon, W.J.Botta, M.Dornheim, T.Klassen. *J. Alloys Compd.*, **404–406**, 409 (2005)
68. B.P.Sobolev. *The Rare Earth Trifluorides. Pt. 1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides*. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000
69. Л.Р.Бацанова, Л.М.Янковская, Л.В.Лукина. *Журн. неорг. химии*, **17**, 1258 (1972)
70. Б.Н.Иванов-Эмин, В.А.Зайцева, А.И.Ежов. *Журн. неорг. химии*, **12**, 1343 (1967)
71. Л.Р.Бацанова, В.П.Доронина, Н.В.Подберезская. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **4** (2), 41 (1968)
72. R.K.Narasimmba, M.A.H.Shareef. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 83 (1983)
73. M.Shareefuddin, M.Narasimha Chary. *J. Alloys Compd.*, **218**, 121 (1995)
74. Е.И.Мельниченко, Т.А.Калачева, С.А.Полищук. В кн. *VII Всесоюзная конференция по химии и технологии редких и рассеянных элементов. (Тезисы докладов)*. Апатиты, 1988. С. 39
75. A.Mech, M.Karbowiak, L.Kepinski, A.Bednarkiewicz, W.Strek. *J. Alloys Compd.*, **380**, 315 (2004)
76. П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1791 (1999)
77. П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **37**, 1210 (1992)
78. M.Wang, Q.-L.Huang, J.-M.Hong, W.-H.Wu, Z.Yu, X.-T.Chen, Z.-L.Xue. *Solid State Commun.*, **136**, 210 (2005)
79. R.E.Thoma, H.Insley, G.M.Hebert. *Inorg. Chem.*, **5**, 1222 (1966)
80. П.П.Федоров, В.Б.Александров, О.С.Бондарева, И.И.Бучинская, М.Д.Вальковский, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **46**, 280 (2001)
81. V.Sudarsan, F.C.J.M.Veggel, R.A.Herring, M.Raudsepp. In *Proceedings of the 87th Canadian Chemistry Conference and Exhibition*. London, ON, Canada, 2004. Poster 676
82. P.R.Diamante, R.D.Burke, F.C.J.M.Veggel. *Langmuir*, **22**, 1782 (2006)
83. Ja.W.Stouwdam, F.C.J.M.Veggel. *Langmuir*, **20**, 11763 (2004)
84. C.Sassoye, A.De Kozak, M.Mortier. In *Proceedings of the 13th International Workshop on Sol-Gel Sciences Technology*. Los Angeles, CA, 2005. P. 549
85. N.Stubicar. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 113 (2005)
86. N.Stubicar, M.Stubicar, P.Zipper, B.Chernev. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 123 (2005)
87. S.Heer, K.Kompte, H.-U.Gudel, M.Haase. *Adv. Mater.*, **16**, 2102 (2004)
88. Б.П.Соболев, Д.А.Минеев, В.П.Пашутин. *Докл. АН СССР*, **150**, 791 (1963)
89. Л.Р.Бацанова, Л.Ю.Кравченко, Н.В.Подберезская, Л.А.Байдина. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **10**, 1979 (1974)

90. K.Yanasigawa, M.Yoshimura, S.Somiya. *Nippon Kagaku Kaishi*, **9**, 1382 (1981)
91. L.N.Demianets. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **21**, 299 (1990)
92. Н.М.Хайдуков, П.П.Федоров, Л.Н.Демьянец, И.П.Зибров, В.А.Малюсов. *Журн. неорг. химии*, **35**, 679 (1990)
93. Н.М.Хайдуков, П.П.Федоров, Н.А.Абрамов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **27**, 2614 (1991)
94. C.Zhao, S.Feng, R.Xu, C.Shi, J.Ni. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 945 (1994)
95. X.Wang, Y.Li. *Angew. Chem.*, **42**, 3497 (2003)
96. X.Wang, Y.Li. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 5627 (2003)
97. G.De, W.Qin, J.Zhang, D.Zhao, J.Zhang. *Chem. Lett.*, **34**, 7 (2005)
98. Y.Ruoxue, Y.Li. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 763 (2005)
99. Пат. 6316377 США (2001)
100. Пат. 6667019 США (2003)
101. B.Huang, J.-M.Hong, X.-T.Chen, Z.-L.Xue, X.-Z.You. *J. Cryst. Growth*, **276**, 491 (2005)
102. M.Zhang, Z.Wang, M.Mo, X.Chen, R.Zhang, W.Yu, Y.Qian. *Mater. Chem. Phys.*, **89**, 373 (2005)
103. S.Eiden-Assmann, G.Maret. *Mater. Res. Bull.*, **39**, 21 (2004)
104. S.Fujihara, C.Mochizuki, T.Kimura. *J. Non-Cryst. Solids*, **244**, 267 (1999)
105. M.Nagai, T.Nishino. *Solid State Ionics*, **99**, 221 (1997)
106. T.P.Hoar, J.H.Schulman. *Nature (London)*, **152**, 102 (1943)
107. J.H.Schulman, D.P.Riley. *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948)
108. M.Boutonnet, J.Kizling, P.Stenius, G.Maire. *Colloids Surf.*, **5**, 209 (1982)
109. M.Roth, R.Hempelmann, O.Borgmeier, T.Eifert, H.Lueken. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 855 (1999)
110. C.J.O'Connor, V.Kolesnichenko, E.Carpenter, C.Sangregorio, W.Zhou, A.Kumbhar, J.Sims, F.Agnoli. *Synth. Met.*, **122**, 547 (2001)
111. E.E.Carpenter. Ph.D. Thesis. University of New Orleans, New Orleans, LA, 1999
112. C.M.Bender, J.M.Burlitch. *Chem. Mater.*, **12**, 1969 (2000)
113. R.Hua, C.Zang, C.Shao, D.Xie, C.Shi. *Nanotechnology*, **14**, 588 (2003)
114. S.Qiu, J.Dong, G.Chen. *Powder Technol.*, **113**, 9 (2000)
115. H.Lian, J.Liu, Z.Ye, C.Shi. *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 291 (2004)
116. H.Lian, M.Zhang, J.Liu. *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 362 (2004)
117. H.Lian, J.Liu, Z.Ye, C.Shi. *J. Rare Earth*, **22**, 67 (2004)
118. H.Lian, Z.Ye, C.Shi. *Nanotechnology*, **15**, 1455 (2004)
119. H.Lian, J.Liu, Z.Ye, C.Shi. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 394 (2005)
120. Г.Гениш. *Выращивание кристаллов в гелях*. Мир, Москва, 1973. С. 112
121. К.-Т.Вильке. *Выращивание кристаллов*. Недра, Ленинград, 1977
122. P.J.Melling, M.A.Thomson. *J. Mater. Res.*, **5**, 1092 (1990)
123. R.E.Riman, M.Dejneka, J.Eamsiri, E.Snitzer, A.Mailhot, A.Leaustic. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 849 (1994)
124. A.A.Rywak, J.M.Burlitch. *Chem. Mater.*, **8**, 60 (1996)
125. S.Fujihara, M.Tada, T.Kimura. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 311 (2000)
126. S.Lepoutre, D.Boyer, R.Mahiou. *Opt. Mater.*, **28**, 592 (2006)
127. D.Boyer, H.Kharbache, R.Mahiou. *Opt. Mater.*, **28**, 53 (2006)
128. S.Fujihara, Y.Kishiki, T.Kimura. *J. Alloys Compd.*, **333**, 76 (2002)
129. P.Gredin, L.Jessica. *Solid State Sci.*, **6**, 1221 (2004)
130. Пат. 1 008 555 B9, Европа (1999)
131. S.Fujihara, T.Kato, T.Kimura. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2716 (2001)
132. A.Biswas, G.S.Maciel, C.S.Friend, P.N.Prasad. *J. Non-Cryst. Solids*, **316**, 393 (2003)
133. E.Kemnitz, S.Ruediger, U.Gross. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1696 (2004)
134. S.K.Ruediger, U.Gross, M.Feist, H.A.Prescott, C.S.Shekar, S.I.Troyanov, E.Kemnitz. *J. Mater. Chem.*, **15**, 588 (2005)
135. K.Takeuchi, Y.Kuga. *J. Aerosol Sci.*, **28**, S343 (1997)
136. K.Takeuchi, Y.Kuga, S.Satooka, K.Okuyama. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 1027 (1998)
137. M.Hirasava, Y.Kuga, T.Seto, K.Okuyama, K.Takeuchi. *Appl. Phys. A*, **74**, 513 (2002)
138. M.Mortier, G.Patriarche. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, (2006) (in the press)
139. Г.В.Бережкова. *Нитевидные кристаллы*. Наука, Москва, 1969
140. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров. *Современная кристаллография*. Т. 3. Наука, Москва, 1980
141. И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. В кн. *Шестая Международная конференция «Рост кристаллов и теплоперенос»*. (Сборник трудов). Т. 1. Обнинск, 2005. С. 160
142. М.С.Сун, С.Ху, Е.Ванг. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11196 (2003)
143. A.Golubovic, J.Fitzgerald, I.Berman, J.Bruce, R.Bradbury, J.J.Comer, W.S.Ewing, H.G.Lipson. *U.S. Dept. Commer. Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, **462**, 271 (1976)
144. *Физика тонких пленок*. (Под ред. Дж.Хасса). Мир, Москва, 1978
145. М.Я.Ходос, А.А.Голота, Ю.Ф.Журавлев, Л.В.Линманская. *Неорг. матер.*, **27**, 607 (1991)
146. А.Ф.Голота. Дис. д-ра хим. наук. СГУ, Саратов, 1999
147. C.J.Palmstrom. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 389 (1995)
148. E.Doran, L.E.Bausa, R.Legros, C.Fontaine. *Solid State Commun.*, **94**, 379 (1995)
149. J.M.Ko, T.Fukuda. *J. Cryst. Growth*, **200**, 490 (1999)
150. A.El Fajri, M.Moussetad, P.Tardy, A.S.Barriere. *Phys. Status Solidi A*, **179**, 373 (2000)
151. C.Dujardin, C.Pedrini, N.Garnier, A.N.Belsky, K.Lebbou, J.M.Ko, T.Fukuda. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **16**, 69 (2001)
152. M.Vijayakumar, S.Selvasekarapandian, T.Gnanasekaran, S.Fujihara, S.Koji. *J. Fluorine Chem.*, (2006) (in the press)
153. C.L.Griffiths, J.E.MacDonald, R.H.Williams. *Appl. Surf. Sci.*, **56–58**, 782 (1992)
154. L.C.Jenkins, C.L.Griffiths, A.Hughes, J.Richards, R.H.Williams. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **11**, 1541 (1993)
155. П.П.Федоров. Дис. д-ра хим. наук. МИТХТ, Москва, 1991
156. N.S.Sokolov, N.N.Faleev, S.V.Gastev, L.Yakovlev. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **13**, 2703 (1995)
157. V.A.Rozhkov, M.B.Shalimova. *Semiconductors*, **33**, 731 (1999)
158. M.Malac, M.Schoefeld, Y.Zhu. *J. Appl. Phys.*, **92**, 1112 (2002)
159. G.B.Thompson, D.D.Allred. *J. X-Ray Sci. Technol.*, **7**, 159 (1997)
160. J.Ballato, R.E.Riman, E.Snitzer. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 126 (1997)
161. S.Fujihara, M.Tada, T.Kimura. *Thin Solid Films*, **304**, 252 (1997)
162. M.Tada, S.Fujihara, T.Kimura. *J. Mater. Res.*, **14**, 1610 (1999)
163. S.Fujihara, Y.Kadota, T.Kimura. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 147 (2002)
164. W.Pannhorst. *J. Non-Cryst. Solids*, **219**, 198 (1997)
165. P.A.Tick, N.F.Borelli, L.K.Cornelius, M.A.Newhouse. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6367 (1995)
166. P.A.Tick. *Opt. Lett.*, **23**, 1904 (1998)
167. P.A.Tick, N.F.Borelli, I.M.Reaney. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **15**, 81 (2000)
168. S.Tanabe, H.Hayashi, T.Hanada, N.Onodera. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **19**, 343 (2002)
169. F.Goutaland, P.Jander, W.S.Brocklesby, D.Goujun. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **22**, 383 (2003)
170. R.S.Meltzer, H.Zheng, M.J.Dejneka. *J. Lumin.*, **107**, 166 (2004)
171. M.J.Dejneka. *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, 149 (1998)
172. M.En, Z.Hu, Y.Wang, F.Bao. *J. Lumin.*, **118**, 131 (2005)
173. S.Tanabe, H.Hayashi, T.Hanada. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 839 (2002)
174. M.Beggiora, I.M.Reaney, A.B.Seddon, D.Furniss, S.A.Tikhomirova. *J. Non-Cryst. Solids*, **326–327**, 476 (2003)
175. W.Glass, J.Toulouse, P.A.Tick. *J. Non-Cryst. Solids*, **222**, 258 (1997)
176. V.K.Tikhomirov, D.Furniss, A.B.Seddon. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1937 (2002)
177. J.B.Qiu, Y.Kawamoto, J.J.Zhang. *J. Appl. Phys.*, **92**, 5163 (2002)
178. D.Chen, Y.Wang, Y.Yu, M.En, F.Bao, Z.Hu, Y.Chen. *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 264 (2006)
179. F.C.Guinhos, P.C.Nobrega, P.A.Santa-Cruz. *J. Alloys Compd.*, **323–324**, 358 (2001)
180. R.Dekker, V.Sudarsan, F.C.J.M.Veggel, K.Wörhoff, A.Driessen. In *Proceedings of the Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter*. Ghent, 2004. P. 295

181. H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
182. А.А.Лебедев. *Избранные труды*. Наука, Ленинград, 1974. С. 286
183. W.H.Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)
184. В.Е.Варрен. *J. Appl. Phys.*, **8**, 645 (1937)
185. В.Е.Варрен. *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 256 (1941)
186. E.A.Porai-Koshits. *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 7 (1990)
187. G.N.Greaves. *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 203 (1985)
188. В.М.Бузник. *Ядерная спектроскопия неорганических фторидов*. Дальнаука, Владивосток, 1997
189. С.Н.Л.Гудман. *Phys. Chem. Glasses*, **26**, 1 (1985)
190. J.Lucas. *J. Fluorine Chem.*, **72**, 177 (1995)
191. П.П.Федоров. *Кристаллография*, **42**, 1141 (1997)
192. П.П.Федоров. *Неорг. матер.*, **33**, 1415 (1997)
193. П.П.Федоров, Р.М.Закалюкин, Л.Н.Игнатъева, В.М.Бузник. *Успехи химии*, **69**, 767 (2000)
194. Р.М.Закалюкин, П.П.Федоров. *Неорг. матер.*, **39**, 756 (2003)
195. M.Baricco, L.Battezzatti, M.Braglia, G.Cocito, M.Gava, J.Kraus, S.Mosso. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 79 (1997)
196. D.R.MacFarlane, J.Javorniczky, P.J.Newman. *J. Non-Cryst. Solids*, **256–257**, 366 (1999)
197. S.Schweizer, S.Assmann, M.Secu, A.Edgar, J.-M.Spaeth. *Radiat. Meas.*, **33**, 487 (2001)
198. S.J.L.Ribeiro, Ph.Goldner, F.Auzel. *J. Non-Cryst. Solids*, **219**, 176 (1997)
199. В.Д.Федоров, В.В.Сахаров, П.Б.Басков, А.М.Проворова, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, П.Х.Иоахим, П.Марсель, И.Кирхоф, И.Кобелка. *Рос. хим. журн.*, **45**, 51 (2001)
200. W.A.Pisarka, J.Pisarka, T.Goryczka, G.Domoniak-Dzik, W.Ruba-Romanowski. *J. Alloys Compd.*, **398**, 272 (2005)
201. M.Mortier, A.Monteville, G.Patriarche, G.Maze, F.Auzel. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **16**, 255 (2001)
202. L.Anselm, G.H.Frischat. *J. Non-Cryst. Solids*, **213–214**, 375 (1997)
203. Т.М.Туркина. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИК АН, Москва, 1990
204. Б.П.Соболев, А.М.Голубев, П.Эрреро. *Кристаллография*, **48**, 148 (2003)
205. P.P.Fedorov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45**, Suppl. 3, S268 (2000)
206. В.В.Осико. *Лазерные материалы. Избранные труды*. Наука, Москва, 2002
207. А.М.Прохоров, В.В.Осико. В кн. *Проблемы современной кристаллографии*. Наука, Москва, 1975. С. 280
208. P.P.Fedorov. *Bull. Soc. Sci. Cien.*, **12**, 349 (1991)
209. Е.А.Сульянова, А.П.Щербаков, В.Н.Молчанов, В.И.Симонов, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **50**, 235 (2005)
210. O.Greis, J.M.Haschke. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 5. (Eds K.A.Gscheidner, L.Eyring). Amsterdam, New York, Oxford, 1982. P. 387
211. С.А.Казанский. В кн. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Ленинград, 1989. С. 110
212. M.Svantner, E.Mariani, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. *Cryst. Res. Technol.*, **16**, 617 (1981)
213. A.K.Ivanov-Shits, N.I.Sorokin, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. *Solid State Ionics*, **31**, 253 (1989)
214. M.Tromel. *Z. Kristallogr.*, **183**, 15 (1988)
215. Ю.Д.Третьяков. *Неорг. матер.*, **21**, 693 (1985)
216. П.П.Федоров. *Конденс. среды межфаз. границы*, **4**, 346 (2002)
217. Б.Чалмерс. *Теория затвердевания*. Металлургия, Москва, 1968
218. V.Trnovcova, V.Labas, P.P.Fedorov, M.Yu.Starostin. In *Solid State Ionics: Science and Technology. Microstructure and Physical Properties of Superionic Eutectic Composites Prepared from Melt*. World Scientific Publ., Singapore; New Jersey; London; Hong Kong, 1998. P. 325
219. П.П.Федоров, И.И.Бучинская, Н.А.Ивановская, В.В.Коновалова, С.В.Лаврищев, Б.П.Соболев. *Докл. АН*, **401**, 652 (2005)
220. N.Sata, N.Y.Jin-Phillipp, K.Eberl, J.Maier. *Solid State Ionics*, **154**, 497 (2002)
221. H.Naito, S.Fujihara, T.Kimura. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 997 (2003)
222. S.Fujihara, H.Naito, T.Kimura. *Thin Solid Films*, **389**, 227 (2001)
223. J.J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309 (1985)
224. J.J.Maier. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 313 (1993)
225. A.B.Yaroslavl'tsev. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45**, Suppl., 3, S249 (2000)
226. S.Fujitsu, M.Miyayama, K.Kuomoto, H.Yanagida, T.Kanazawa. *J. Mater. Sci.*, **20**, 2103 (1985)
227. R.Akila, K.T.Jacob. *Solid State Ionics*, **25**, 217 (1987)
228. Ю.А.Паншин, С.Г.Малкевич, И.С.Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Ленинград, 1978
229. В.М.Бузник, В.М.Фомин, А.П.Алхимов, Л.И.Игнатъева, А.К.Цветников, В.Г.Курявый, В.Ф.Косарев, С.П.Губин, О.И.Ломовский, А.А.Охлопкова, Н.Ф.Уваров, С.В.Клинов, И.И.Шабалин. *Металлополимерные нанокмозиты (получение, свойства, применение)*. СО РАН, Новосибирск, 2005
230. С.П.Губин, М.С.Коробов, Г.Ю.Юрков, А.К.Цветников, В.М.Бузник. *Докл. АН*, **388**, 126 (2003)
231. М.С.Коробов, Г.Ю.Юрков, А.В.Козинкин, Ю.А.Кокшаров, И.В.Пирог, С.В.Зубков, В.В.Китаев, Д.А.Сарычев, В.М.Бузник, А.К.Цветников, С.П.Губин. *Неорг. матер.*, **40**, 31 (2004)
232. М.С.Коробов. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2004
233. F.Dubreuil, D.G.Shchukin, G.B.Sukhorukov, A.Fery. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1078 (2004)
234. F.Wang, Y.Zhang, X.Fan, M.Wang. *Nanotechnology*, **17**, 1527 (2006)
235. G.Yi, H.Lu, S.Zhao, Y.Ge, W.Yang, D.Chen, L.-H.Guo. *Nano Lett.*, **4**, 11, 2191 (2004)
236. X.-W.Wei, J.Xu, X.-J.Song, Y.-H.Ni, P.Zhang, C.-J.Xia, G.-C.Zhao, Z.-S.Yang. *Mater. Res. Bull.*, **41**, 92 (2006)
237. Б.Мандельброт. *Фрактальная геометрия природы*. Изд-во ин-та компьютерных исследований, Москва, 2002
238. Е.Федер. *Фракталы*. Мир, Москва, 1991

INORGANIC NANOFLUORIDES AND NANOCOMPOSITES BASED ON THEM

S.V.Kuznetsov, V.V.Osiko, E.A.Tkatchenko, P.P.Fedorov

*Laser Materials and Technologies Research Centre,
A.M.Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38, Ul.Vaviova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–7744*

The properties and application prospects of fluoride nanoparticles are discussed. Pyrohydrolysis as a key process determining the chemistry and technology of fluorides whose role increases on passing to the nano-size region is considered. The physical and chemical methods for the preparation of fluoride nanoparticles and one- and two-dimensional nanoobjects as well as methods for the preparation of nanocomposites (glass ceramics, heterovalent solid solutions with defect clusters, eutectoid composites, etc.) are analysed. Nanotechnology techniques used to produce heterogeneous nanoobjects are described. Bibliography — 238 references.

Received 19th March 2006