

0211

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи
УДК 546:161

ИКРАМИ Мухаббат Бобоевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДА КОБАЛЬТА

02.00.01 — неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА — 1989

Работа выполнена в лаборатории чистых фторидных материалов
Института химии и ЭПЛ-2Ф СКТБ АН Таджикской ССР.

Научные руководители: докт. хим. наук **Б. П. Соболев**,
канд. хим. наук **В. С. Сидоров**.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

докт. хим. наук **Ю. М. Корнев**,
канд. хим. наук **В. Ф. Суховерхов**.

Ведущая организация—Московский химико-технологический Институт
им. Д. И. Менделеева.

Защита диссертации состоится « . . . » 1989 г.

в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01 в Ин-
ституте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР
по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан « . . . » 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность темы. В настоящее время резко расширяются области применения простых и комплексных фторидов переходных металлов, которые помимо прозрачности в видимой области, обладают пьезоэлектрическими, ферромагнитными, электрооптическими свойствами. С усложнением химического состава фторидного материала резко расширяются возможности изменения свойств и области применения. Одновременно возрастают трудности в поиске оптимальных соотношений компонентов, отработке технологических условий получения, обеспечения стабильности свойств материала. Использование физико-химического анализа как научной основы направленного поиска и получения новых многокомпонентных фторидных материалов резко расширяет возможности исследования и применения фторидов, проведение широкого фронта работ по созданию технологии получения большого спектра кристаллических многокомпонентных фторидных материалов. В лаборатории чистых фторидных материалов Института химии АН Таджикской ССР в течение ряда лет проводилось систематическое исследование фторидов щелочноземельных металлов и магния с фторидами 3d-переходных элементов и трифторидами лантанидов. В литературе до настоящего времени нет достаточно полных сведений о двух и более компонентных материалах, содержащих фториды РЗЭ, кадмия и 3d-переходных металлов. Недостаточно полно исследованы диаграммы состояния фторидов щелочных металлов с фторидами кобальта и никеля. Между тем, материалы, содержащие одновременно катионы редкоземельных и 3d-переходных металлов должны обладать рядом новых оптических, магнитооптических и электрооптических свойств.

Целью работы явилось исследование фазовых равновесий в некоторых бинарных фторидных системах на основе дифторидов кобальта и никеля для получения данных об условиях синтеза соединений и определения областей кристаллизации твердых растворов, пределах их устойчивого существования, выбора оптимальных условий и методов получения их монокристаллов.

Задачи исследования:

- изучение систем $Co(Ni)F_2 - MF_n$ (M - щелочные металлы, кадмий, редкоземельные элементы);
- разработка методик синтеза высокочистых, безводных фторидов элементов, используемых для изучения систем;
- установление закономерностей в изменении типа диаграмм состояния и образующихся в них фаз;
- получение поли- и монокристаллических материалов выделенных фаз и изучение их некоторых свойств.

Научная новизна. В результате проведенных исследований построены 20 неизвестных ранее диаграмм состояния систем дифторида кобальта с фторидами щелочных металлов, дифторидом кадмия и трифторидами РЗЭ. Выявлен характер взаимодействия в системах

$\text{Co}(\text{Ni})\text{F}_2 - \text{MF}_n$. Уточнены температуры плавления, показатели преломления, параметры элементарных ячеек образующихся соединений типа MCoF_3 и M_2CoF_4 . Обнаружены новые соединения Li_2CoF_4 и Cs_2CoF_4 . Выявлены области твердых растворов в системах дифторида кобальта с дифторидом кадмия и трифторидами РЗЭ.

Практическое значение. Разработаны методики синтеза фторидов кобальта, никеля, включающие их плавление во фторирующей атмосфере, обеспечивающие достаточно высокую степень чистоты материалов по кислороду, что позволяет непосредственно использовать эти реактивы для синтеза монокристаллов.

Получена серия монокристаллов твердых растворов оптического качества, образующихся в изученных системах, и исследованы их некоторые оптические характеристики. Монокристаллы прошли испытания в ГОИ им.С.И.Вавилова, Институте теплофизики СО АН СССР, НИИ ПФП им.А.Н.Севченко в качестве люминесцентных и лазерных материалов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на VI Всесоюзном совещании по поликристаллическим материалам, Москва, 1985; научной конференции Института химии АН Тадж.ССР, Душанбе, 1980; IO Всесоюзном семинаре по термическому анализу, Куйбышев, 1986; VIII Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов, Полевской, 1987; УП Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу, Фрунзе, 1988.

По материалам диссертации опубликовано IO печатных работ.

Объем работы. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы (глава I), экспериментальной части (главы II-IV), заключения, выводов и приложения, иллюстрирована 37 рисунками, содержит 39 таблиц и список использованной литературы из 126 наименований.

Во введении рассматриваются области применения фторидов 3d-переходных металлов и материалов на их основе, обосновывается актуальность темы, цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы (глава I) обсуждаются физико-химические свойства и методы получения дифторидов кобальта и никеля, взаимодействие в системах $\text{CoF}_2 - \text{MF}_n$ и $\text{NiF}_2 - \text{MF}_n$, дается

характеристика образующихся в них фаз. В заключении обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

Исходные вещества и методики эксперимента. В качестве исходных веществ были использованы дифториды кобальта и никеля, полученные спеканием гидрокарбонатов со фторидом или гидрофторидом аммония по разработанной нами методике. В работе приводятся результаты исследования влияния соотношения реагирующих компонентов и температуры на полноту фторирования и выход безводных фторидов, условия образования и разложения фторметаллатов. Фторид лития и трифториды редкоземельных элементов были синтезированы по методикам, разработанным в лаборатории чистых фторидных материалов Института химии, фториды натрия, рубидия и цезия промышленного изготовления. Фторид кадмия был получен из свежесажённого карбоната кадмия взаимодействием с дважды перегнанной фтористоводородной кислотой. Отфильтрованный осадок фторида был промыв спиртом и эфиром и высушен до получения рассыпчатого порошка.

Для уменьшения активной сорбирующей поверхности, удаления влаги и кислородсодержащих примесей все исходные вещества проплавились во фторирующей атмосфере, создаваемой продуктами пиролиза тефлона. В работе приводятся результаты исследования влияния материалов тиглей при плавлении фторидов.

Контроль чистоты осуществлялся методами химического и эмиссионного спектрального анализа, а также дифференциальным термическим, рентгенофазовым и кристаллооптическим методами анализа. Температуры плавления и показатели преломления исходных веществ близки к литературным данным. В качестве критерия чистоты исходных фторидов по кислородсодержащим примесям было принято отсутствие дополнительных эффектов на кривых ДТА и отражений оксифторидов в рентгенограммах порошков.

Физико-химические методы исследования.

Термогравиметрические исследования выполнялись на воздухе на дериватографе "ОД-102" системы Paulik, Paulik, Erday с дифференциальной записью температуры и потери массы при скоростях нагревания 150-600°/час. Химический анализ проводили по известным методикам.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре "ДРОН-2" (излучение $Co K_{\alpha}$, железный фильтр) и на дифрактометре HZG -4 (излучение $Cu K_{\alpha}$, никелевый фильтр) после изотермического отжига образцов во фторирующей атмосфере в герметически заваренных

никелевых контейнерах и последующей закалки в ледяной воде.

С целью уточнения границ существования фаз применяли кристаллооптический анализ. Кристаллооптические исследования проводили на микроскопе МИН-8 или Полам III. Показатели преломления образцов измеряли статистическим иммерсионным методом с помощью стандартного набора иммерсионных жидкостей, а также высокопреломляющий и низкопреломляющий наборы.

Дифференциально-термический анализ проводили в атмосфере гелия на высокотемпературной установке УДА-3, сконструированной в лаборатории чистых фторидных материалов. Автор принимал участие в конструировании и изготовлении данной установки. Установка предусматривает проведение эксперимента в атмосфере инертного газа, а также во фторирующей атмосфере и обеспечивает: рабочую температуру до 1600°C , откачку камеры до 10^3 Па, напуск инертной или фторирующей среды до давления 5 атм, автоматизированное управление нагревом с помощью ЭВМ. Установка снабжена дозатором и манипулятором, позволяющими вести запись нескольких образцов разного состава без вскрытия камеры. При конструировании дозатора и манипулятора за основу был взят принцип, разработанный в Институте кристаллографии АН СССР.

Микро-ЭВМ работает в качестве устройства сбора и обработки информации, а также управления температурой установки по заданной программе. Выходные данные в виде графиков можно получить на графопостроителе. Предусмотрена также работа установки по регистрации тепловых эффектов без ЭВМ. В установке отсутствуют керамические детали в зоне нагрева, использованы графитовый нагреватель сопротивления, молибденовые экраны. Регистрация температуры осуществляется струнной термопарой из вольфрам-ренийевой проволоки W-Re-5/W-Re-20. Термопара калибровалась по реперным веществам, в качестве которых применялись эталонные фторид лития и трифторид иттрия. Разность заводской калибровки и показаний термопары не превышала $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Плавление образцов проводили в вакуумированных и герметически заваренных никелевых ампулах. Так как фторид кадмия восстанавливается металлическим никелем, образцы с большим содержанием фторида кадмия плавляли в графитовых тиглях, плотно закрытых крышками. Все операции, связанные с подготовкой эксперимента в системах с фторидами рубидия и цезия, проводились в сухой камере. Диаграммы состояния систем строились по кривым нагревания. Кривые охлаждения использовались для контроля переохлаждения и исключения наложения термических эффектов. Скорость нагрева состав-

для 5–40°/мин. Воспроизводимость определения температур оценивалась с помощью распределения Стьюдента и находилась в пределах $\pm 2+6^\circ$ для шести измерений при доверительной вероятности 95%.

Изотермический отжиг. Фазовые равновесия в субсолидусе изучались методом изотермического отжига во фторирующей атмосфере при определенных температурах с последующей закалкой равновесного состояния и анализов продуктов взаимодействия. Отжижки проводили в герметически заваренных никелевых контейнерах при температурах от 500° и выше, составы брали через 1–10 мол.%, точность поддержания температур $\pm 2^\circ$.

Взаимодействие в системах дифторидов кобальта и никеля с фторидами элементов I, II и III групп.

Системы $\text{CoF}_2 - \text{MF}$ (M – Li, Na, Rb, Cs).

Диаграмма состояния системы дифторида кобальта с фторидом лития (рис. 1а) – эвтектическая с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов. Область твердых растворов на основе фторида лития составляет 25 мол.% CoF_2 и резко уменьшается при понижении температуры, что связано с образованием при 670°С двойного соединения. Методом гомологии было определено, что оно подобно известному соединению Li_2NiF_4 , имеющему кубическую сингонию и его формула Li_2CoF_4 . Две горизонталы при 606 и 670°С отнесены к границам существования соединения Li_2CoF_4 . Растворимость фторида лития во фториде кобальта по данным ДТА и РФА составляет 10 мол.% LiF при температуре эвтектики и быстро уменьшается при понижении температуры. Во фториде кобальта растворяется до 5 мол.% LiF при комнатной температуре. Максимальная концентрация дифторида кобальта во фториде лития при выращивании монокристаллов, определенная нами, составила 0,1 мол.%. Параметры твердых растворов не меняются с изменением состава. Эвтектика содержит 28 мол.% CoF_2 и плавится при температуре 700°С.

В системе $\text{CoF}_2 - \text{NaF}$ (рис. 1б) образуется конгруэнтно плавящееся соединение NaCoF_3 ромбической сингонии, параметры элементарной ячейки которого хорошо согласуются с литературными данными. Определенная нами температура плавления соединения 894°С существенно отличается от литературных данных (844°С). Взаимная растворимость компонентов не превышает 1 мол.%. Эвтектики

содержат 28 и 64 мол.% CoF_2 и плавятся при температурах 753 и 668°C, соответственно.

Диаграмма состояния системы $\text{CoF}_2 - \text{RbF}$ (рис. Iв) показывает, что в системе существуют конгруэнтно плавящееся при 865°C соединение RbCoF_3 и инконгруэнтно плавящееся соединение Rb_2CoF_4 , разлагающееся при 780°C. Температура плавления, показатели преломления и параметр элементарной ячейки RbCoF_3 ($a = 4,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$), определенные нами, соответствуют литературным данным. Для соединения Rb_2CoF_4 проведено индифференцирование рентгенограммы порошка методом гомологии с Rb_2NiF_4 . Соединение имеет тетрагональную структуру, а параметры элементарной ячейки, равные $a = 4,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 3,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$, соответствуют литературным данным. Показатели преломления Rb_2CoF_4 равны $n_m = 1,463$ и $n_g = 1,458$. Координаты эвтектик в системе $\text{CoF}_2 - \text{RbF}$ составляют 35 мол.% RbF при 846°C и 88 мол.% RbF при 672°C.

В системе $\text{CoF}_2 - \text{CsF}$ (рис. Iг) образуются два конгруэнтно плавящихся соединения CsCoF_3 ($T_{\text{пл.}} = 740^\circ\text{C}$) и Cs_2CoF_4 ($T_{\text{пл.}} = 720^\circ\text{C}$). По данным дифференциального термического и кристаллооптического анализов обнаружена узкая область твердых растворов на основе CsCoF_3 . Измеренные показатели преломления CsCoF_3 равны $n_m = 1,526$ и $n_g = 1,537$.

Анализируя диаграммы состояния дифторида кобальта с фторидами щелочных металлов, можно отметить, что при переходе от лития к цезию происходит изменение вида диаграмм состояния от систем с ограниченными твердыми растворами и с соединением, существующим в субсолидусе в узком температурном интервале ($\text{CoF}_2 - \text{LiF}$) к системам с образованием соединений, которые плавятся конгруэнтно. В системах изменяется количество образующихся соединений и их устойчивость. Некоторое несоответствие наблюдается в системе $\text{CoF}_2 - \text{KF}$ *, где образуются три конгруэнтно плавящихся соединения — KCoF_3 и K_2CoF_4 , известные ранее и KCo_2F_5 — впервые полученное в указанной работе.

*Беляев И.Н., Шилов С.А. Система $\text{KF} - \text{CoF}_2$ как возможная модель системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ // Ж. неорганич. химии. 1969. — Т. 14, № 7. — С. 1994—1995.

Системы $\text{CoF}_2 - \text{CdF}_2$, $\text{NiF}_2 - \text{CdF}_2$

Системы $\text{CoF}_2 - \text{CdF}_2$ и $\text{NiF}_2 - \text{CdF}_2$ (рис. 1д, е) — эвтектические с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов. Координаты эвтектики в системе $\text{CoF}_2 - \text{CdF}_2$ равны 65 мол.% CdF_2 при 877°C , а в системе $\text{NiF}_2 - \text{CdF}_2$ — 75 мол.% CdF_2 при 944°C . Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных в течение 366 часов при 700°C и закаленных в ледяной воде, показал наличие флюоритовых твердых растворов с концентрацией 14 и 10 мол.% CoF_2 и NiF_2 , соответственно. С понижением температуры предельная растворимость CoF_2 и NiF_2 во фториде кадмия уменьшается, однако область твердых растворов довольно широкая, что способствует получению монокристаллов в достаточно широком интервале концентраций легирующего компонента. С данными ДТА хорошо согласуются результаты кристаллооптического анализа.

Системы $\text{CoF}_2 - \text{LnF}_3$ (рис. 2 и 3).

Соболевым Б.П. и Федоровым П.П.* было показано, что в зависимости от структурных модификаций и полиморфизма ряд трифторидов РЗЭ можно разбить на 4 группы. В соответствии с полиморфизмом и морфотропными переходами в ряду трифторидов РЗЭ, системы с дифторидом кобальта также можно разделить на 4 группы. Системы с трифторидами лантана, церия, празеодима, неодима, кристаллизующимися в структуре тисонита и не имеющими полиморфных переходов, а также с трифторидами тербия, диспрозия, гольмия, кристаллизующимися в структуре $\beta\text{-YF}_3$ и также не имеющими полиморфных переходов, — эвтектические с ограниченными твердыми растворами на основе дифторида кобальта. Диаграммы состояния систем дифторида кобальта с трифторидами второй группы (GdF_3) и четвертой группы морфотропного ряда (трифториды эрбия, туллия, иттербия) и трифторидом иттрия, которые диморфны, — эвтектические с невариантным метатектическим равновесием между жидкой фазой и высокотемпературной модификацией вышеперечисленных трифторидов и ограниченными твердыми растворами на основе дифторида кобальта. Растворимость трифторидов РЗЭ в дифториде кобальта составляет 2–10 мол.% LnF_3 при температурах эвтектик, увеличивается при переходе от трифторида лантана к последующим трифторидам, дости-

* Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachenko N.L. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of LnF_3 with MF_2 . // Solid state chem. 1976. — V.17, N2. — P. 201–212.

гает максимума в системах с GdF_3 и TbF_3 и затем вновь понижается. Твердые растворы дифторида кобальта в высокотемпературных модификациях трифторидов РЗЭ, имеющие структуру $\alpha-VF_3$, при понижении температуры распадаются с образованием жидкой фазы и низкотемпературной формы LnF_3 . Температура распада понижается при переходе от GdF_3 к YbF_3 . В системе CoF_2-LuF_3 наблюдается эвтектидный распад высокотемпературного твердого раствора. По данным РФА образцов после изотермического отжига при $700^\circ C$ промежуточные фазы в твердом состоянии не обнаружены во всех системах.

В системах с трифторидами РЗЭ найдена зависимость координат эвтектик от ионного радиуса лантанидов. Состав эвтектик при переходе от лантана к гадолинию резко смещается в сторону большего содержания LnF_3 и в последующих системах остается почти неизменным. Изменение температур плавления эвтектик согласуется с закономерным изменением температур плавления трифторидов РЗЭ. Быстрое изменение составов эвтектик можно объяснить преобладающим влиянием температурного фактора. Температуры плавления трифторидов быстро растут от GdF_3 к LaF_3 и незначительно изменяются у остальных от LuF_3 до GdF_3 .

Общая характеристика систем $NiF_2 - LnF_3$.

Экспериментальное исследование систем дифторида никеля с трифторидами РЗЭ осложняется большой его летучестью и высокими температурами плавления как дифторида никеля, так и трифторидов РЗЭ. Так как ионные радиусы $0,875$ (Co^{2+}) и $0,84$ (Ni^{2+}) близки, а дифториды их кристаллизуются в одном структурном типе, можно предположить, что диаграммы состояния систем дифторидов кобальта и никеля с соответствующими трифторидами РЗЭ будут подобными. Поэтому мы ограничились определением некоторых точек в системах дифторида никеля с трифторидами РЗЭ и на их основании сделали прогноз взаимодействия в системах $NiF_2 - LnF_3$. Были определены температуры плавления эвтектик и предельные концентрации областей твердых растворов на основе фторида никеля. Зависимость температур плавления эвтектик и концентраций твердых растворов от ионного радиуса Ln^{3+} аналогичны подобным зависимостям в системах $CoF_2 - LnF_3$. Изотермический отжиг образцов систем $NiF_2 - LnF_3$ проведен в течение 72 часов при $1000^\circ C$. Рентгено-

граммы содержат только лишь линии дифторида никеля и трифторидов РЗЭ - в системах не образуются двойные соединения или промежуточные фазы переменного состава.

Методом дифференциального термического анализа исследована система $NiF_2 - HoF_3$ (рис. 3). Диаграмма состояния построена в пределах концентраций от 100 до 55 мол.% HoF_3 . Далее она экстраполировалась к температуре плавления чистого дифторида никеля. Система эвтектического типа. Состав эвтектики 88 мол.% HoF_3 , температура плавления $1046 \pm 3^\circ C$.

Получение многокомпонентных кристаллических материалов на основе изученных систем и их некоторые свойства.

Диаграммы состояния исследованных нами систем позволили установить концентрационные области, из которых возможно выращивание монокристаллов из расплава.

Рост монокристаллов дифторида кобальта, а также фторидов лития, натрия и кадмия, легированных ионами Co^{2+} и Ni^{2+} проводился модифицированным методом Бриджмена на установке "Донец-1" с индукционным нагревом в смешанной фторидирующей атмосфере (гелий + продукты пиролиза тефлона). Температуру поднимали на $50-70^\circ$ выше температуры плавления твердого раствора, расплав выдерживали в течение 0,5-1 часа, затем тигель с расплавом протягивали вниз со скоростью $5 \cdot 10^{-3}$ м/час. После окончания кристаллизации монокристаллы отжигали в течение 5-10 часов при температуре на 100° ниже точки кристаллизации. Затем температуру понижали со скоростью $100-150^\circ/\text{час}$.

Кристаллы дифторида кобальта, легированные трифторидами РЗЭ, растили в молибденовых и никелевых тиглях с коническим дном. Монокристаллы фторидов лития, натрия и дифторида кадмия, легированные дифторидами кобальта и никеля, выращивали в графитовых четырехканальных тиглях с плотно закрытыми крышками.

Была получена серия монокристаллов фторида лития, легированного дифторидами кобальта и никеля (0,2; 1,5 мол.%, соответственно), фторида натрия, легированного дифторидами кобальта и никеля (0,5 мол.%), а также монокристаллы твердых растворов ($x = 0-0,1$) хорошего оптического качества. Монокристаллы имели диаметр 10 мм и длину 50 мм.

Оптические свойства полученных монокристаллов исследовались и прошли всесторонние испытания в ГОИ им.С.И.Вавилова, Институте теплофизики СО АН СССР, НИИ ПФП им.А.Н.Севченко (Белорусский Гос. университет). В приложении к диссертации приведены акты испытаний и заключения указанных организаций.

В спектрах пропускания фторидов лития, натрия и кадмия, легированных дифторидами кобальта и никеля присутствуют полосы поглощения, характерные для ионов Co^{2+} и Ni^{2+} (рис. 4а,б). Спектры пропускания монокристаллов фторида лития с ионами никеля характеризуются полосами поглощения с максимумами при 0,4; 0,67; 0,75; 1,25 мкм. С ростом концентрации дифторида никеля полосы уширяются. В спектре монокристалла состава $\text{LiF} + 1,5 \text{ мол.}\% \text{NiF}_2$ полоса при 0,67 мкм перекрывается сильным поглощением в области 0,75 мкм. Спектр пропускания монокристалла состава $\text{LiF} + 0,2 \text{ мол.}\% \text{CoF}_2$ характеризуется полосами поглощения 0,5; 0,95; 1,27 мкм. На кристаллах фторида натрия с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} получены аналогичные спектры с незначительным сдвигом полос в сторону длинных волн. Так как растворимость их в NaF очень мала (менее 0,1 мол.%) полосы поглощения очень слабые. По полученным спектрам определили условия для возбуждения люминесценции этих кристаллов. Люминесценцию возбуждали с помощью лазера на основе иттрий-алюминиевого граната с ионами неодима на длине волны 1,06 мкм при комнатной температуре. Люминесценция была обнаружена только для кристаллов фторида лития с ионами никеля. Спектр люминесценции монокристалла фторида лития с 1,5 мол. % NiF_2 имеет широкую полосу излучения в области от 1,55 до 1,76 мкм. В спектре поглощения монокристалла $\text{CdF}_2 : \text{Ni}^{2+}$, который приведен на рис. 4г, наблюдаются широкие полосы с максимумами 1,48 и 0,82 мкм в ИК-области спектра и 0,44 мкм в видимой области. Кроме того в спектре поглощения присутствуют слабые полосы в области 0,67 и 0,56 мкм. Оптический спектр поглощения CdF_2 с Co^{2+} характеризуется полосами в ИК-области - 2,5 и 1,43 мкм и в видимой - 0,53 мкм. В кристалле $\text{CdF}_2 : \text{Co}^{2+}$ наблюдается люминесценция в ИК-области спектра (рис. 4в). В данной работе впервые выращены монокристаллы и измерены свойства дифторида кадмия, содержащего ионы Co^{2+} и Ni^{2+} с к.ч. = 8, позволяющие в случае реализации в них режима стимулированного излучения значительно расширить диапазон пере-
стройки генерации.

II Заключение.

В диссертации рассматривается изменение типов взаимодействия в ряду систем, в котором один компонент остается постоянным, а второй меняется по группам Периодической системы. Результаты исследованных нами систем совместно с известными литературными данными позволяют рассмотреть вопрос об образовании соединений в этих системах. Обсуждение проводится в рамках ионной модели. Образование соединений в системах с общим анионом представляется как конкурирующее притяжение анионов катионами, как результат поляризирующего и контрполяризирующего действия катионов.

В ы в о д и.

1. Впервые методами ДТА, РФА и КОА исследованы 20 бинарных систем, образованных дифторидами кобальта, никеля с фторидами элементов I (ЩМ), II (кадмий) и III (РЗЭ) групп Периодической системы и построены диаграммы конденсированного состояния.
2. Отработана методика ДТА бинарных систем с участием дифторидов кобальта и никеля. Показано, что ДТА этих систем необходимо проводить в предварительно вакуумированных, герметически заваленных никелевых тиглях.
3. Прослежена трансформация диаграмм состояния по группе щелочных металлов от лития до цезия, от эвтектического с образованием соединения в твердой фазе до диаграмм состояния с образованием конгруэнтно плавящихся соединений. В системах обнаружены новые соединения Li_2CoF_4 и Cs_2CoF_4 .
4. Установлено, что системы $Co(Ni)F_2 - CdF_2$ - эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов на основе компонентов.
5. В системах $Co(Ni)F_2 - LnF_3$ найдены твердые растворы $Co(Ni)_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ рутиловой структуры на основе $Co(Ni)F_2$. Показано, что на основе высокотемпературных модификаций трифторидов, кристаллизующихся в структурном типе $\alpha-YF_3$ образуются твердые растворы, распадающиеся по перитектоидной и эвтектоидной схемам.
6. Определены условия образования твердых растворов и получены монокристаллы оптического качества:
- фторида лития, легированного дифторидом кобальта, никеля (0,2; 1,5 мол.%, соответственно);

- твердых растворов $Cd_{1-x}Co(Ni)_x F_2$ ($x = 0-0,1$).

7. Измерены оптические характеристики полученных монокристаллов. Согласно актам испытания и изучения оптических свойств в Институте теплофизики СО АН СССР, ГОИ им.С.И.Вавилова, НИИ ПФИ им.А.Н.Севченко полученные монокристаллы могут быть использованы в качестве люминесцентных материалов и оптических элементов перестраиваемых по частоте лазеров.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Охунов Р., Икрами Д.Д., Левина Н.Н., Икрами М.Б., Хасанова А.А. Химия фторидов кобальта. // Изв. АН Тадж.ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. Душанбе. 1985. Деп. № 3382-85.
2. Икрами Д.Д., Охунов Р., Левина Н.Н., Икрами М.Б., Хасанова А.А. Химия фторидов никеля. // Изв. АН Тадж.ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. Душанбе. 1986. Деп. № 3780-86.
3. Сидоров В.С., Икрами М.Б. Системы $LnF_3 - CoF_2$ // Ж. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 9. С. 2385-2388.
4. Сидоров В.С., Ольховая Л.А., Икрами М.Б., Апинов А. Получение монокристаллов фторидов лития и натрия, активированных Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 9. С. 1547-1549.
5. Икрами М.Б., Сидоров В.С., Ручкин Е.Д., Грачева И.Ю. Системы $CoF_2 - (La, Ce, Pr, Nd)YbF_3$ и $Co(Ni)F_2 - CdF_2$ // УШ Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Полевской. 1987. С. 163.
6. Сидоров В.С., Икрами М.Б., Кузнецова Н.И. Взаимодействие в ряду фторидов 3d-переходных металлов с трифторидами редкоземельных металлов. // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32. № II. С. 2797-2799.
7. Икрами М.Б., Сидоров В.С., Ручкин Е.Д. Системы $CdF_2 - CoF_2$ и $CdF_2 - NiF_2$ // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 1074-1075.
8. Ольховая Л.А., Икрами М.Б., Николаева Т.А., Грачева И.Ю. Исследование взаимодействия в системах $LiF - CoF_2$, $NaF - CoF_2$ // УП Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тез. докл. Фрунзе. 1988. с. 230.
9. Икрами М.Б., Сидоров В.С. Диаграммы состояния систем фторид кобальта - фторид рубидия (цезия). // Там же. С. 232.

Ю. Ольховая Л.А., Икрами М.Б., Николаева Т.А., Грачева И.Ю.
Системы $\text{LiF} - \text{CoF}_2$, $\text{NaF} - \text{CoF}_2$ // Ж. неорган. химии.
1989. Т. 34. № 4. С. 1009-1012.

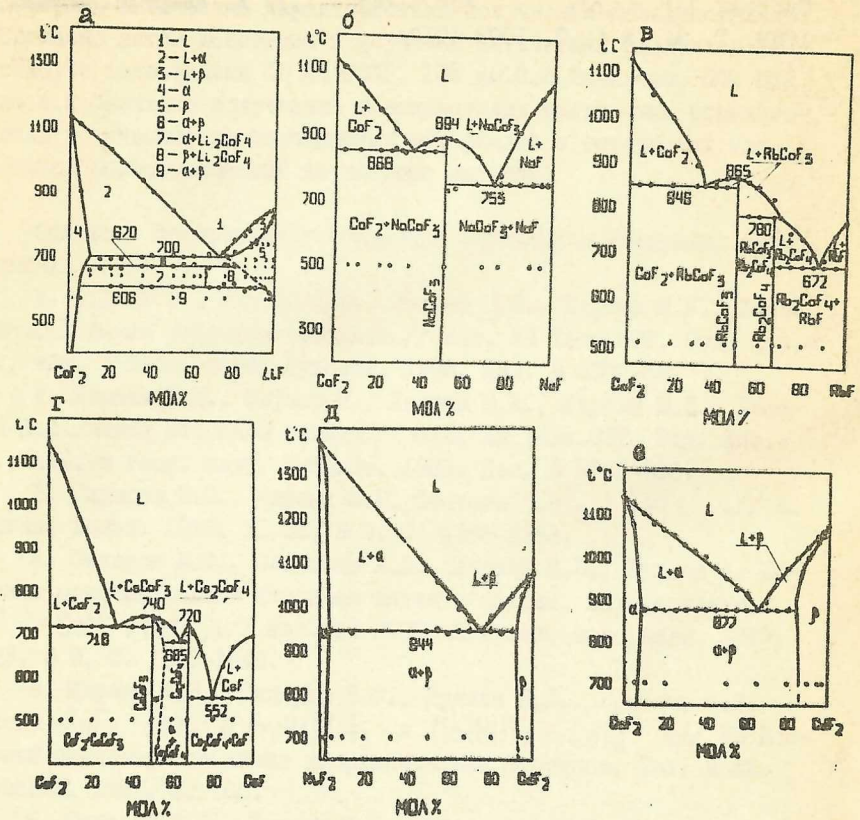


Рис. I

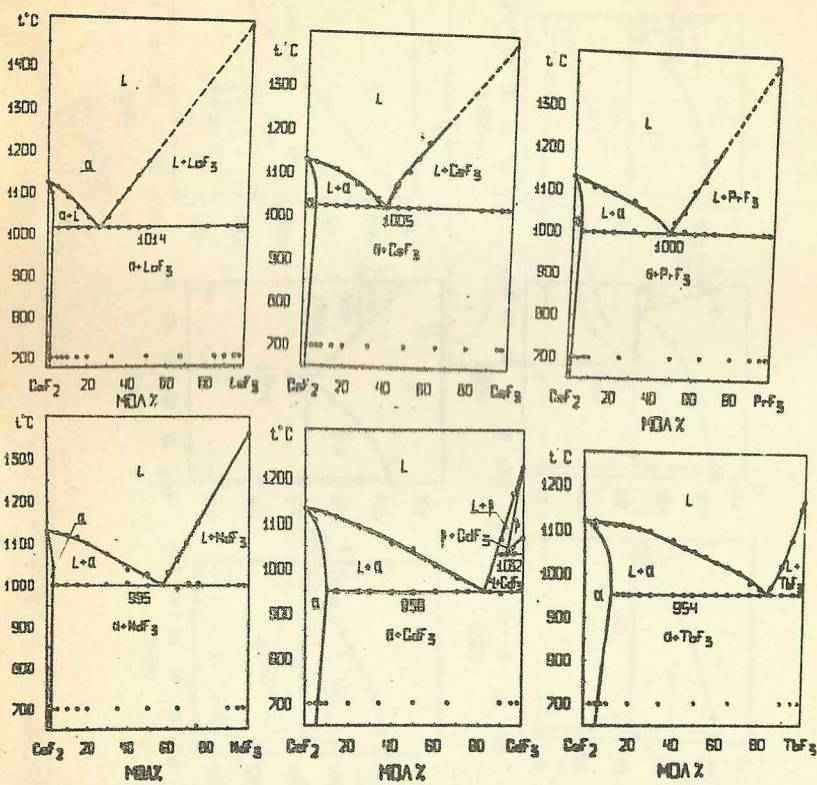


Рис. 2

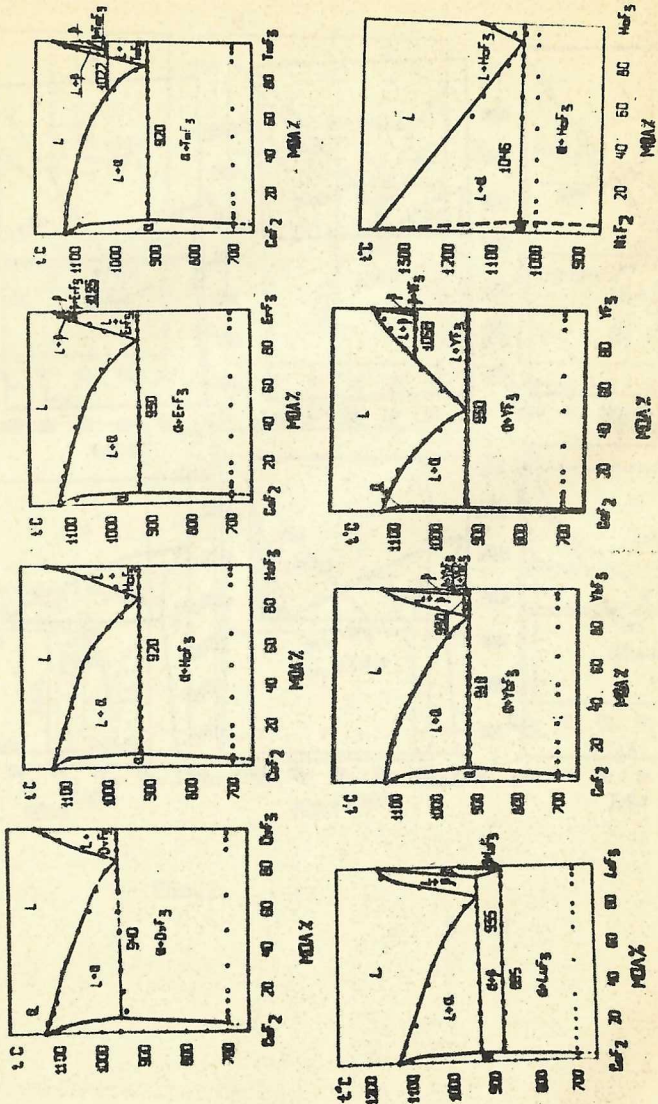


Рис. 5.

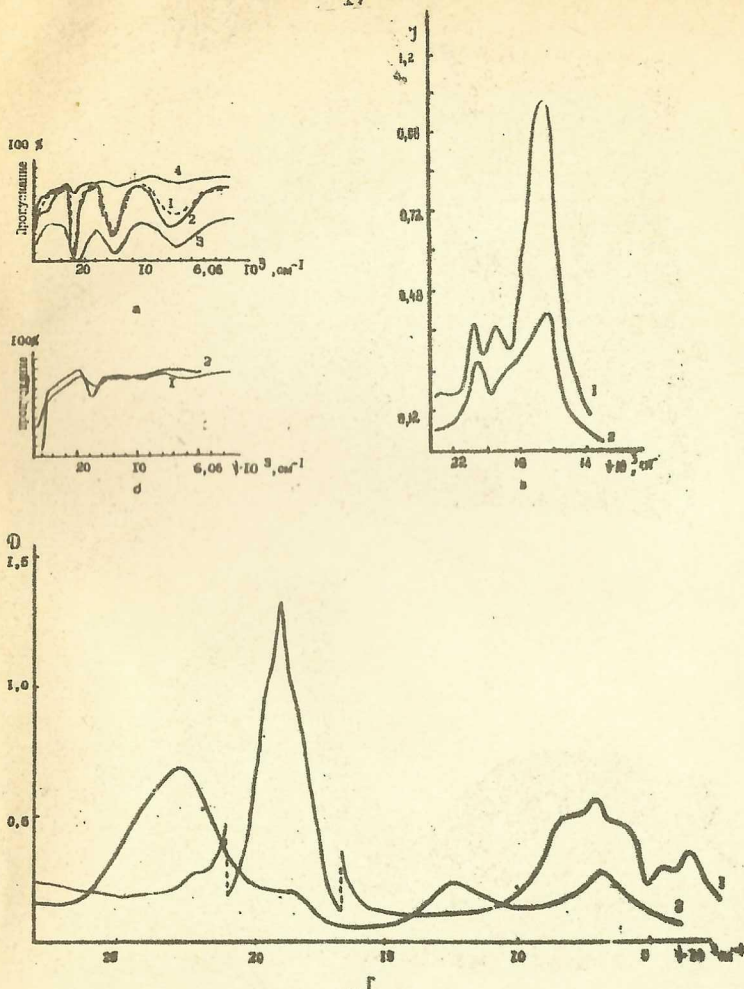


Рис. 4

- а. Спектры пропускания LiF (1-3) и NaF (4), легированных дифторидом никеля: 0,1 (1); 0,5 (2); 1,5 (3) и 0,05 (4) мол. % NiF_2 ;
- б. Спектры пропускания LiF (1) и NaF (2), легированных CoF_2 ;
- в. Спектры люминесценции CdF_2 , легированного дифторидом кобальта: 1 - 5 мол. % CoF_2 , 2 - 2 мол. % CoF_2 ;
- г. Спектры поглощения CdF_2 , легированного дифторидами кобальта (1) и никеля (2) .

Подписано в печать 11.05-89. КЛ. 03004. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Бумага тип. № 1. Офсетная печать. Усл.печ.л.1,1.Усл.краск.-этт.
Уч.изд.л. 1,0. Тираж 100. Заказ 659.

Типография издательства "Дониш",
734029, г.Душанбе, ул. Айни,121, корп.2.