

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет хімії та фармації

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «**Окисно-відновні реакції системи EuF_3 — CeF_3 у
розплаві NaCl — KCl** »

«Redox reactions of EuF_3 — CeF_3 in NaCl — KCl melt»

Виконав: студент денної форми навчання

Спеціальності 102 Хімія

Освітня програма: Хімія

Бабенко Антон Володимирович

Керівник: к. х. н., доц. Тимчук А. Ф. _____
(підпис)

Консультант: к. х. н., с. н. с. Вольчак Г. В. _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Хома Р. Е. _____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 5 від 01.12.2022 р.

Завідувачка кафедри

_____ Стрельцова О. О.
(підпис) (прізвище, ініціали)

Захищено на засіданні ЕК № _____

протокол № _____ від _____ 20__ р.

Оцінка _____ / _____ / _____

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК

_____ Марцинко О. Е.
(підпис) (прізвище, ініціали)

Одеса – 2022

РЕФЕРАТ

Дипломна робота присвячена вивченню окисно-відновних реакцій у системі $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$. Роботу виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії у межах хіміко-фармацевтичного навчально-науково-виробничого комплексу спільно з Фізико-хімічним інститутом ім. О. В. Богатського НАН України, відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів, програмно-цільова тема «Закономірності впливу складу й умов синтезу на люмінесцентні властивості Eu(II) у галогенідних й оксогалогенідних сполуках і системах – перспективних матеріалів для детекторів та перетворювачів УФ випромінювання» (№ держреєстрації 0122U000854 2022р. – 2023р., керівник завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, д.х.н., проф. В. Ф. Зінченко).

У роботі досліджено процеси, що відбуваються при розчиненні системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ у розплаві NaCl--KCl . Синтезовано системи у співвідношенні 1:1 та досліджено їх властивості фізико-хімічними методами.

Дипломна робота складається із: 54 сторінок машинописного тексту, 5 таблиць, 20 рисунків, 81 використаних джерел літератури.

Ключові слова: розплав, спектр, люмінесценція, спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$, NaCl--KCl .

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Загальна характеристика сольових розчинів-розплавів.....	6
1.2. Спектроскопічні властивості фторидів лантанідів.....	10
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
2.1. Характеристика фторидів лантанідів.....	22
2.2. Методика проведення експерименту.....	23
2.2.1. Метод люмінесцентного аналізу.....	23
2.2.2. Метод спектроскопії дифузного відбиття	26
2.2.3. Метод інфрачервоної спектроскопії.....	27
2.3. Результати експерименту та обговорення.....	30
2.3.1. Синтез систем фторидів лантанідів та їх сольових розчинів-розплавів.....	30
2.3.2. Результати термодинамічних розрахунків процесів розчинення.....	32
2.3.3. Результати спектроскопічних вимірювань.....	37
ВИСНОВКИ	45
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	46
ДОДОТКИ	55

ВСТУП

Для отримання інформації, необхідної для спрямованого пошуку нових оптичних матеріалів, люмінофорів, датчиків та агентів біовізуалізації необхідно встановити зв'язок між хімічним складом, структурою, взаємним впливом фторидів Р.З.Е., валентною стабільністю, спектральними характеристиками. Деякі питання як фундаментального і прикладного характеру залишаються не з'ясованими до нашого часу. Залишаються відкритими питання про взаємний вплив фторидів лантанідів при високотемпературній взаємодії, а окисно-відновний вплив недостатньо вивчений. У зв'язку з цим виникає ціла низка хіміко-матеріалознавчих завдань у галузі синтезу матеріалів.

Розробка матеріалів, призначених для фотонних застосувань, є передовою сферою сучасних досліджень через їх численні застосування в багатьох галузях. Таким чином, досі докладаються значні зусилля для покращення оптичних параметрів таких матеріалів, наприклад, налаштування випромінювання в бажаному діапазоні спектру. Оскільки рідкоземельні іони демонструють широкий спектр випромінювання у видимому спектральному діапазоні, вони вважаються важливими частинами у розробці призначених для фотонних застосувань матеріалів RGB, що випромінюють біле світло. Також вони широко використовуються як матеріали для інтерференційної оптики різних пристроїв та приладів. Разом з тим, індивідуальні фториди лантанідів (Ln) не завжди задовольняють висунутим до них вимогам. У процесі високотемпературної обробки у вакуумі відбувається їх часткова деструкція, що призводить до виникнення дефектів в структурі покриття й відповідному погіршенню властивостей, зокрема, зниженню механічної міцності та оптичної прозорості. У цьому відношенні більш привабливими є композиційні фторидні матеріали.

Метою досліджень було вивчення загальних закономірностей поведінки фторидів лантанідів, що мають змінні ступені окиснення (Eu; Ce), їх взаємного впливу у спільних системах на стабілізацію нехарактерних валентних станів та властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідне вирішення наступних завдань:

1. Провести синтез бінарної системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ у сольовому розплаві NaCl--KCl .

2. Встановити загальні закономірності впливу донорно-акцепторної взаємодії у системі фторидів лантанідів $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ на стабілізацію валентних станів Eu(II) та Ce(IV) .

Було досліджено бінарну систему на основі тривалентних фторидів лантанідів $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ у сольовому розплаві NaCl--KCl . Синтез $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ проводили у сольовому розплаві за різних умов.

Для вирішення поставлених у роботі завдань використовувалися такі методи: спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), люмінесцентний та інфрачервоний спектроскопічні методи.

ВИСНОВКИ

1. Проведено синтез системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ із молярним співвідношенням 1:1 й масовим співвідношенням 1:9 по відношенню до сольової системи NaCl--KCl твердофазовим способом.
2. Проведено термодинамічні розрахунки для досліджуваних реакцій з використанням I, II, III наближення. Розраховані ΔH , ΔS , ΔG процесу розчинення при температурі 973 К і визначені константи рівноваги та розчинність отриманих солей.
3. Встановлено факт розчинення зазначених продуктів взаємодії у розплаві NaCl--KCl з переважним переходом у розчин йонів Eu^{2+} , про що свідчить високо інтенсивна блакитна люмінесценція (5d – 4f електронні переходи) й відсутність такої для йонів Eu^{3+} (4f – 4f електронні переходи) у застиглих сольових плавах.
4. Спектроскопічними методами підтверджено окисно-відновну взаємодію між EuF_3 та CeF_3 у твердофазній високотемпературній реакції з утворенням фаз на основі EuF_2 та CeF_4 .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. T. Grzyb. Photoluminescent properties of $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles prepared by co-precipitation method / T. Grzyb, S. Lis // JOURNAL OF RARE EARTHS. – 2009. – Vol. 27, N 4. – P. 588.
2. Тарасенко С. А. Синтез у сольових розплавах і властивості апатитів складу $(\text{M},\text{M}')_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, (M - Ca, Sr, Ba, Pb; M' –Eu, Cu; X – OH, F): Дис ... канд. хім. наук 02.00.01 – неорганічна хімія / С. А. Тарасенко – Одеса, – 2010 р. – 164 с.
3. Delimarsky Yu. K., Applied chemistry of ionic melts. Delimarsky / Yu. K., Barchuk L. P. // Kyiv: Naukova Dumka, – 1988. – 192 p.
4. Belyaev I. N. Ionic melts as a medium for the synthesis of inorganic substances / Belyaev I. N., Evstifeev E. N. // В: Ionic melts. Kyiv: Naukova Dumka, – 1975. – Iss. 3. – P. 153 – 166.
5. Кочергин В. П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов / В.П. Кочергин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. –1991 – 298 с.
6. Ватолин Н. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов. – Москва: Наука, – 1980. – 189 с.
7. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. – Киев: Наукова думка, – 1980. – 328 с.
8. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Metallurgia, – 1978. – 248с.
9. Баймаков Ю. В., Витюков М. М. Электролиз расплавленных солей. – М.: Metallurgia, – 1966. – 560 с.
10. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications.– Dordrecht: Kluwer Academic Pub., – 2002. – 416 p.
11. Reddy R. G., Kumar S. G. Solubility and thermodynamic properties of Y_2O_3 in LiF-YF_3 melts // Met. and mater trans. B. – 1994. –Vol. 25. – N 1. – P. 92 – 96.

12. Чергинец В. Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. Под ред. Гринева Б. В. / Харьков: Монокристаллы. – 2004. – 437 с.
13. Тарасенко С. А. Синтез у сольових розплавах і модифікування дисперсних систем в основі кальцієвих апатитів: Дис ... канд. хім. наук 02.00.01 – неорганічна хімія / С. А. Тарасенко – Одеса, – 2013 р. – 140 с.
14. Тарасенко С. О. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl–KCl / Тарасенко С. О., Зінченко В. Ф., Тімухін Є. В., Жихарєва Є. О., Ковалевська І. П. // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71 – 74.
15. Зинченко В. Ф. Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства / Зинченко В. Ф., Нечипоренко А. В., Еремин О. Г., Тимухин Е. В., Мешкова С. Б., Стоянов А. О., Дога П. Г., Дышлева Л. Ф. // Нанотехника. – 2014. – №3. – С. 48 – 53.
16. Зинченко В. Ф. Синтез и люминесценция структур EuX (X – S, Se) в солевых системах / Зинченко В. Ф., Павлинчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М. // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35 – 41.
17. I. Aguirre de Cárcer. KCl: Eu²⁺ as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses / I. Aguirre de Cárcer, H. L. D'Antoni, M. Barboza-Flores, V. Correcher, F. Jaque // Journal of rare earths. – 2009. – Vol. 27, – N 4. – P. 579.
18. Aguirre de Cárcer I. Afterglow and photoconductivity in europium doped alkali halides / Aguirre de Cárcer I., Cussó F., Jaque F. // Physical review B. – 1988. – Vol. 38, – N 15. – P. 10812.
19. В. Ф. Зінченко. Вивчення деградації наноструктур у сольовому плаві EuF₂ – NaCl – KCl спектроскопічними методами / В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, Л. Ф. Кошкіна, Г. В. Нечипоренко, І. В. Стоянова, П. Г. Дога // Вісник ОНУ. – 2018. – Т. 23 № 1 (65). – С. 16 – 24.
20. В. Ф. Зінченко. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl–KCl–LnF₃ (Ln = La–Lu) / Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г.,

- Вольчак Г. В., Стоянова І. В. // Вісник Львівського університету. – 2020. – вип. 61. – Ч. 2. – С. 394 – 403. doi: [https://doi.org/10.30970/v ch.6102.394](https://doi.org/10.30970/vch.6102.394)
21. В. Ф. Зінченко. Спектроскопічні властивості застиглих плавів системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$ / В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, В. П. Антонович, Н. О. Чівірева, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, П. Г. Дога // Журнал Укр. хім. – 2020. – Т. 86, № 10. – С. 120 – 126.
22. Зінченко В. Ф. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl--KCl / Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г. // Поверхность. – 2019. – 26, вып. 11. – С. 394 – 402. doi: [10.15407/Surface.2019.11.394](https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394).
23. Зинченко В. Ф. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах / Зинченко В. Ф. Тимухин Е. В., Павлинчук С. А., Нечипоренко А. В., Садковская Л. В. // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, №10. – С. 1100 – 1104.
24. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В. Галогенидные системы. – М.: Metallurgy, – 1984 – 304 с.
25. Коровкин М. В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород и минералов / Коровкин М. В., Ананьева Л. Г. // Изд. Томского политехнического университета. – 2016. – С. 96.
26. A. Meijerink, J. Nuyten, G. Blasse, Luminescence and energy migration in $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{B}_4\text{O}_7$, a system with a $4f^7 - 4f^6 - 5d$ crossover in the excited state, J. Lumin. – 1989. – Vol 44. – P. 19 – 31.
27. A. Meijerink, G. Blasse, Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline earth haloborates, J. Lumin. – 1989. – Vol 43. – P. 283 – 289.
28. L. Yang, Y. Wan, Y. Huang, X. Wang, H. Cheng, H.J. Seo, Efficient blue luminescence of $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with peculiar $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (8 S7/2)$ transition, Mater. Lett. – 2016. – Vol 172. – P. 23 – 26.

29. S. G. Jantz, F. Pielhofer, L. van Wüllen, R. Weihrich, M. J. Schäfer, H. A. Höppe, The first alkaline-earth fluorooxoborate $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ – characterisation and doping with Eu^{2+} , *Chem. Eur. J.* – 2018. – N 24. – P. 443 – 450.
30. M. Suta, P. Larsen, F. Lavoie-Cardinal, C. Wickleder, Photoluminescence of $\text{CsMBr}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) - a novel strategy for the development of low energy emitting phosphors, *J. Lumin.* – 2014 – Vol 149. – P. 35 – 44.
31. M. Suta, C. Wickleder, Photoluminescence of $\text{CsMI}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{and Sr}$) - a spectroscopic probe on structural distortions, *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – N 3. – P. 5233–5245.
32. U. Happek, S.B. Chaney, M. Aycibin, A.M. Srivastava, The luminescence of octahedrally coordinated divalent europium in $\text{Cs}_2\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), *ECS Trans.* – 2009. – Vol 16. – P. 57 – 60.
33. A. M. Srivastava, H.A. Comanzo, S. Camardello, S.B. Chaney, M. Aycibin, U. Happek, Unusual luminescence of octahedrally coordinated divalent europium ion in $\text{Cs}_2\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$), *J. Lumin.* – 2009. – Vol 129. – P. 919 – 925.
34. T. Senden, A. Meijerink, The d-f luminescence of Eu^{2+} , Ce^{3+} and Yb^{2+} ions in $\text{Cs}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$), *J. Lumin.* – 2016. – Vol 177. – P. 254 – 260.
35. K. Horky, W. Schnick, $\text{Li}_{24}\text{Sr}_{12}[\text{Si}_{24}\text{N}_{47}\text{O}] \text{F}:\text{Eu}^{2+}$ -structure and luminescence of an orange phosphor, *Chem. Mater.* – 2017. – Vol 29. – P. 4590 – 4596.
36. L.-J. Yin, W.-W. Ji, S.-Y. Liu, W.-D. He, L. Zhao, X. Xu, A. Fabre, B. Dierre, M.-H. Lee, J.R. van Ommen, H.T. Hintzen, Intriguing luminescence properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors via modifying synthesis method and cation substitution, *J. Alloy. Compd.* – 2016. – Vol 682. – P. 481 – 488.
37. M. Ströbele, K. Dolabdjian, D. Enseling, D. Dutczak, B. Mihailova, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Luminescence matching with the sensitivity curve of the human eye: optical ceramics $\text{Mg}_{8-x}\text{M}_x(\text{BN}_2)_2\text{N}_4$ with $\text{M} = \text{Al}$ ($x = 2$) and $\text{M} = \text{Si}$ ($x = 1$), *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – P. 1716 – 1725.
38. Y. Q. Li, C.M. Fang, Y. Fang, A.C.A. Delsing, G. de With, H.T. Hintzen, Electronic structure and photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated $\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}$, *J. Solid State Chem.* – 2009. – Vol 182. – P. 3299 – 3304.

39. P. Wagatha, V. Weiler, P.J. Schmidt, W. Schnick, Tunable red luminescence in nitridomagnesoaluminates α - $\text{Sr}_2[\text{MgAl}_5\text{N}_7]:\text{Eu}^{2+}$ β - $\text{Sr}_2[\text{MgAl}_5\text{N}_7]:\text{Eu}^{2+}$, and $\text{Sr}_8[\text{LiMg}_2\text{Al}_2\text{N}_{28}]:\text{Eu}^{2+}$, *Chem. Mater.* – 2018. – Vol 30. – P. 1755 – 1761.
40. P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A.S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P.J. Schmidt, W. Schnick, Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material, *Nat. Mater.* – 2014. – Vol 13. – P. 891 – 896.
41. S. Schmiechen, H. Schneider, P. Wagatha, C. Hecht, P. J. Schmidt, W. Schnick, Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc-LEDs: the nitridomagnesosilicates $\text{Ca}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$, and $\text{Eu}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$, *Chem. Mater.* – 2014. – Vol 26. – P. 2712 – 2719.
42. R. Schmidt, M. Ströbele, K. Eichele, H.-J. Meyer, Crystal structure and luminescence investigations of the nitridomagnesoaluminates $\text{Mg}_3\text{Al}_n\text{N}_{n+2}$ with $n = 1, 2, 3$, *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017 – P. 2727 – 2735.
43. C. J. Duan, X. J. Wang, W.M. Otten, A. C. A. Delsing, J. T. Zhao, H. T. Hintzen, Preparation, electronic structure, and photoluminescence properties of Eu^{2+} - and $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ -activated alkaline earth silicon nitride MSiN_2 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$), *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 1597 – 1605.
44. C. Maak, D. Durach, C. Martiny, P. J. Schmidt, W. Schnick, Narrow-band yelloworange emitting $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_{1.5x}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Eu}^{2+}$ ($x \approx 0.77$): a promising phosphor for next-generation amber pcLEDs, *Chem. Mater.* – 2018. – Vol 30 – P. 3552 – 3558.
45. C. Maak, C. Hoch, P. J. Schmidt, W. Schnick, Oxonitridosilicate oxides $\text{RE}_{26}\text{Ba}_6[\text{Si}_{22}\text{O}_{19}\text{N}_{36}]\text{O}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb}$) with a unique layered structure and orange-red luminescence for $\text{RE} = \text{Y}$, *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol 57. – P. 2242 – 2248.
46. P. Strobel, T. de Boer, V. Weiler, P. J. Schmidt, A. Moewes, W. Schnick, Luminescence of an oxonitridoberyllate: a study of narrow-band cyan-emitting $\text{Sr}[\text{Be}_6\text{ON}_4]:\text{Eu}^{2+}$, *Chem. Mater.* – 2018. – Vol 30. – P. 3122 – 3130.

47. P. Strobel, V. Weiler, P. J. Schmidt, W. Schnick, SrBeSi₂N₄:Eu²⁺/Ce³⁺ and EuBeSi₂N₄: nontypical luminescence in highly condensed nitridoberyllosilicates, *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol 24. – P. 7243 – 7249.
48. N. Kunkel, H. Kohlmann, A. Sayede, M. Springborg, Alkaline-earth metal hydrides as novel host lattices for Eu(II) luminescence, *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol 50. – P. 5873 – 5875.
49. N. Kunkel, A. Meijerink, H. Kohlmann, Bright yellow and green Eu(II) luminescence and vibronic fine structures in LiSrH₃, LiBaH₃ and their corresponding deuterides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol 16. – P. 4807 – 4813.
50. N. Kunkel, H. Kohlmann, Ionic mixed hydride fluoride compounds: stabilities predicted by DFT, synthesis, and luminescence of divalent europium, *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol 120. – P. 10506 – 10511.
51. G. Lefevre, A. Herfurth, H. Kohlmann, A. Sayede, T. Wylezich, S. Welinski, P. Duarte Vaz, S. F. Parker, J. F. Blach, P. Goldner, N. Kunkel, Electron–phonon coupling in luminescent europium-doped hydride perovskites studied by luminescence spectroscopy, inelastic neutron scattering, and first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol 122. – P. 10501 – 10509.
52. D. Rudolph, D. Enseling, T. Jüstel, T. Schleid, Crystal structure and luminescence properties of the first hydride oxide chloride with divalent europium: LiEu₂HOCl₂, *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017. – Vol 643. – P. 1525 – 1530.
53. H. Terraschke, C. Wickleder, UV, blue, green, yellow, red, and small: newest developments on Eu²⁺ -doped nanophosphors, *Chem. Rev.* – 2015. – Vol 115. – P. 11352 – 11378.
54. K. van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman, Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: a review, *Materials.* – 2010. – Vol 3. – P. 2536 – 2566.
55. J. Xu, S. Tanabe, Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective, *J. Lumin.* – 2019. – Vol 205. – P. 581 – 620.

56. Le Wang, R.-J. Xie, T. Suehiro, T. Takeda, N. Hirosaki, Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives, *Chem. Rev.* – 2018. – Vol 118. – P. 1951–2009.
57. J. L. Leañó, M.-H. Fang, R.-S. Liu, Review—narrow-band emission of nitride phosphors for light-emitting diodes: perspectives and opportunities, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2018. – Vol 7. – P. 3111 – 3133.
58. Y.-C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, Inorganic phosphor materials for lighting, *Top. Curr. Chem.* – 2016. – Vol 374. – P. 21.
59. X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu, Lanthanide-activated phosphors based on 4f – 5d optical transitions: theoretical and experimental aspects, *Chem. Rev.* – 2017. – Vol 117. – P. 4488 – 4527.
60. Дышлева Л. Ф. Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плагов EuSe в NaCl – KCl / Дышлева Л. Ф., Зинченко В. Ф., Нечипоренко А. В., Тимухин Е. В., Дога П. Г., Стоянова И. В. // *Укр. хим. Журнал* – 2016. – Т. 82, № 3. – С. 8 – 12.
61. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. -М: Химия – 1978 г.
62. В. П. Толстой. Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов / В. П. Толстой // Изд. СОЛО, Санкт-Петербург. – 2014 г. – С. 360.
63. Nakamoto K. *Applications in Inorganic Chemistry* / Wiley & Sons, Inc. – 2008. – 206 p.
64. В. Ф. Зінченко. Вплив взаємодії у системах GeO–GeO₂ та Ge–GeO₂ (SnO₂) на оптичні властивості композитів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов, Л. В. Садковська // *Український хімічний журнал*. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91 – 95.
65. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions // *J.Phys. Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12, – N 10. – P. L199 – L203.

66. Єрємін О. Г. Бінарні та складні фториди Р.З.Е.: синтез, структура та оптичні властивості: Дис ... канд. хім. наук 02.00.01 – неорганічна хімія / О. Г. Єрємін – Одеса, – 2007 р. – 86 с.
67. Belyaev I. N. Salt melts as a medium for the synthesis of polycrystalline complex oxides / Belyaev I. N., Lupeyko G. G., Nalbandyan V. I., Nalbandyan V. B. // *B: Ion melts and solid electrolytes*. Kyiv: Naukova Dumka, – 1987. Iss. 2. – P. 2 – 12.
68. Viting L. M. High temperature solutions / melts. Moscow: Moscow State University, – 1991. – 221 p.
69. Volkov S. V. Synthesis in nitrate melts of nanodispersed powders of complex oxides of Titanium and Zirconium / Volkov S. V., Malevany S. M., Panov E. V. // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 2002. – Vol. 47, N 11. P. 1749 – 1754.
70. Wang W. Preparation of SnO₂ nanorods by annealing SnO₂ powder in NaCl flux Wang W., Xu C., Wang X. et al. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12. – P. 1922 – 1925.
71. Wegh R. T. Visible quantum cutting in Eu³⁺-doped gadolinium fluorides via downconversion / Wegh R. T, Donker H., Oskam K. D., Meijerink A. // *Journal of Luminescence*. – 1999. – Vol. 82, N 2. – P. 93 – 104.
72. Fujihara S. Structure and optical properties of (Gd, Eu)F₃-nanocrystallized sol-gel silica films / Fujihara S., Koji S., Kimura T. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14, N 8. – P. 1331 – 1335.
73. Pi D. Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles / Pi D., Wang F., Fan X., Wang M., Zhang Y // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61, N 11-12. – P. 2455 – 2459.
74. Zhang H. Synthesis and characterization of ultrafine CeF₃ nanoparticles modified by cationic surfactant via reverse micelles route / Zhang H., Li H., Li D., Meng S. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 302, N 2. – P. 509 – 515.
75. Lezhnina M. M. Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides / Lezhnina M. M., Kaetker H., Kynast U. H. // *Optical Materials*. – 2007. – Vol. 30, N 2. – P. 264 – 272.

76. Т. И. Гоишаева. Методы люминесцентного анализа. / НПО «Профессионал» Санкт-Петербург. – 2003. – 227 с.
77. Дмитриенко, С. Г. Сорбционно–фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство / С. Г. Дмитриенко – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – 2003. – 35 с.
78. Г. Кортюм. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // УФН. – 1965. – Т. 85, № 2. – С. 365 – 380. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0085.196502f.0365>
79. M. Binnewies. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke // WILEY-VCH. – 2002. – P. 3 – 467.
80. Свиридов Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф // – М.: – Наука, – 1976.
81. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides.-London-New York-Sydney: A. Willey-Interscience Publication. – 1969.
82. В. Ф. Зінченко. Спектри дифузного відбиття застиглих плавів системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ / В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, А. В. Бабенко. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27. №. 2(82). – С. 20 – 31. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264881](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264881)