

УДК 546.1

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ “МЯГКОЙ” ХИМИИ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. Л. Б. Гулина^а, *, В. П. Толстой^а, И. В. Мури^а

^аИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198904 Россия

*e-mail: l.gulina@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 11.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Рассмотрены особенности образования и роста кристаллов фторидов металлов MF_2 ($M = Ca, Sr, Pb$) и MF_3 ($M = Sc, La, Ln$) в результате взаимодействия между компонентами водного раствора соли металла и газообразным фтороводородом на планарной границе раздела фаз при комнатной температуре. В качестве модельных объектов выбраны соединения с различным кристаллическим строением: PbF_2 (пр. гр. $Pnma$, $Fm\bar{3}m$), ScF_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $P6/mmm$), LaF_3 (пр. гр. $P3c1$). Определены факторы, оказывающие значительное влияние на морфологию, размеры и упорядочение образующихся кристаллов. Показана возможность синтеза 1D- и 2D-кристаллов ряда соединений. Проанализированы вероятные области использования наноматериалов на основе синтезированных соединений. Сделан вывод о перспективах применения развиваемого метода синтеза для создания новых твердых электролитов, оптически активных материалов, функциональных покрытий.

Ключевые слова: нанокристаллы, граница раздела раствор–газ, ионные проводники

DOI: 10.31857/S0044457X24030027 EDN: YFLWUY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация — процесс, который наблюдается повсеместно: в недрах земли, живых организмах, научных лабораториях и промышленных предприятиях. Первоначально разделенные “строительные блоки” (атомы, ионы, молекулы) соединяются в определенном порядке, чтобы сформировать кристаллическую структуру — совокупность химически связанных атомов, обладающую определенной симметричной формой. Этот процесс упорядочения протекает самопроизвольно, т.е. является энергетически выгодным. Согласно классическим представлениям, для формирования кристалла в растворе система должна пройти стадию образования зародышей, т.е. объединения минимального количества структурных единиц, которые появляются в пересыщенном растворе и представляют собой новую стабильную фазу. Пересыщение может достигаться различными методами, а именно: испарением растворителя, изменением температуры, концентрации или pH раствора и т.д. После стадии зародышеобразования наблюдается увеличение размеров кристалла за счет присоединения структурных единиц из пересыщенного раствора. На этапе роста кристалл приобретает характерную многогранную морфологию.

К сожалению, в рамках такой классической модели невозможно объяснить образование и кинетическое изменение многочисленных кристаллических форм, поэтому существуют и активно развиваются альтернативные представления о механизмах кристаллизации из раствора, такие как вторичное зародышеобразование [1], агрегация при спонтанной кристаллизации [2], ориентированное сращивание [3, 4], обратный рост кристаллов [5] и др. В последние годы существенно увеличилось количество работ, посвященных изучению кристаллизации на границе раздела фаз. Так, кристаллическое строение [6], гидрофобность [7], шероховатость и поверхностная энергия подложки твердого тела [8] оказывают значительное влияние на формирование кристаллов при поверхностно-индуцированной кристаллизации. Для описания кристаллизации в пленках Ленгмюра на границе раздела жидкость–воздух предложена модель электростатически-индуцированного спирального роста новой фазы [9]. Вместе с тем в литературе не обнаружено достаточно полной модели кристаллизации, которая протекает на границе раздела в результате взаимодействия между реагентами в жидком и газообразном агрегатных состояниях. Пространственные ограничения зоны

реакции и возможность управления диффузией благодаря отдельной подаче реагентов позволяют рассматривать такие реакции как перспективный способ получения наноматериалов с контролируемой морфологией и необходимыми размерными характеристиками.

Целью настоящей работы является обоснование возможности получения новых наноматериалов на основе неорганических фторидов в результате кристаллизации на поверхности водного раздела соли металла под действием газообразного фторирующего агента (HF).

Фториды металлов выбраны в качестве объекта исследования, поскольку среди всех неорганических соединений обладают уникальными свойствами, обусловленными особенностями ионной связи между атомами металла и фтора, который имеет малый размер и высокую электроотрицательность. Их кристаллическое строение разнообразно. Ряд соединений, например фториды щелочноземельных металлов (ЩЗМ), кристаллизуются в структурном типе флюорита CaF_2 . Кубическая ячейка флюорита характеризуется наличием вакантных октаэдрических позиций, что позволяет при гетеровалентном легировании трифторидами РЗЭ внедрять в них избыточные атомы фтора. Причем для таких твердых растворов наблюдается высокая изоморфная емкость. С другой стороны, возможны точечные дефекты типа вакансий и междоузельных ионов, а также совокупности различного типа более сложных дефектов кристаллической структуры. Явление высокой электропроводности было открыто Фарадеем при нагревании PbF_2 , который стал первым известным фтор-ионным проводником [10]. Дифторид свинца имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную ромбическую (α) и высокотемпературную кубическую (β). Трифториды элементов начала лантаноидного ряда (LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , PrF_3) и трифториды актиноидов (AcF_3 , UF_3 , NpF_3 , PuF_3) кристаллизуются в структурном типе тисонита. К тому же типу принадлежат высокотемпературные модификации SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 и HoF_3 (850–1400 K), для которых при комнатной температуре характерна ромбическая структура $\beta\text{-YF}_3$. Несмотря на высокие температуры плавления тисонитоподобных фторидов (рекордные для солевых систем $T \sim 1400\text{--}1800$ K) [11], в них уже при комнатной температуре наблюдаются высокие значения электропроводности.

Индивидуальные фториды ЩЗМ, свинца(II) и РЗЭ, а также бинарные фториды на их основе демонстрируют наилучшие суперионные характерис-

тики [11–15], поэтому изучение особенностей их кристаллизации в условиях “мягкой” химии представляет фундаментальный и, несомненно, большой практический интерес.

Множество методов получения фторидов металлов, такие как синтез в солевом расплаве [16–18], термическое разложение [19], гидро- или сольво-термальный синтез [20, 21], основаны на высокотемпературном воздействии. При получении фторидов с помощью золь-гель технологии [22, 23], как правило, используют органические прекурсоры или растворители, поэтому требуется термообработка продуктов реакции. Физико-химические методы синтеза, основанные на механохимическом [24–26], ультразвуковом [27], микроволновом [28] и др. способах воздействия на реагирующие компоненты, также применяются для получения неорганических фторидов.

В условиях “мягкой” химии осаждением из водного раствора могут быть получены малорастворимые фториды металлов. В обзоре [29] приведены наиболее значимые работы, посвященные изучению кристаллизации неорганических фторидов в наноразмерном состоянии при осаждении из раствора. В последние годы число работ в этой области значительно увеличилось. В частности, опубликованы новые результаты получения индивидуальных соединений со структурой флюорита: CaF_2 в микро-реакторе с закрученными потоками [30], CaF_2 или SrF_2 из суспензии соответствующего карбоната в растворе KF [31]; бинарных фторидов [32], в том числе с образованием новой фазы $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ [33]; легированных $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$ [34], $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ [35] и $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ [36], а также твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, ($x \leq 0.1$) [37], $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ [38], $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ [39], $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{F}_{2+x+y}$ [40], $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Ho}$) [41], $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) [42] и др. [43]. В качестве фторирующих агентов используют растворы фторидов щелочных металлов или аммония, а также плавиковой кислоты. К сожалению, часто порошки, полученные осаждением из раствора, подвергаются на следующем этапе длительному высушиванию и прокаливанию, тогда как в работе [44] было убедительно продемонстрировано значительное влияние высокотемпературной обработки на морфологию продуктов синтеза и в конечном итоге на физико-химические свойства материалов.

В работе [45] при рассмотрении процессов зародышеобразования и роста кристаллов при осаждении фторидов металлов из водных растворов отмечается, что значительное количество эксперимен-

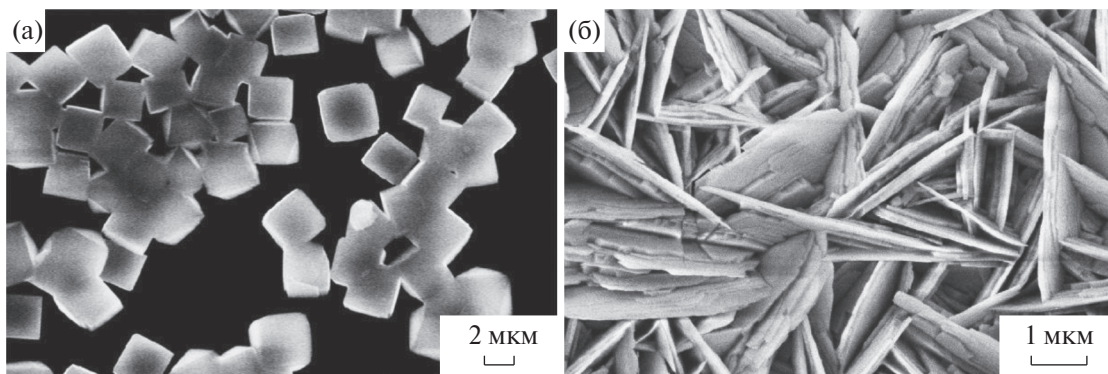


Рис. 1. СЭМ-изображения кристаллов, синтезированных на поверхности 0.02 М водных растворов $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (а) и $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (б) в результате их обработки газообразным HF. а, б строчные; $\mu\text{м}$ заменить на мкм

тальных наблюдений свидетельствует о протекании кристаллизации по неклассическому механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали соли (ацетаты, нитраты, хлориды) соответствующих металлов квалификации “х. ч.” без дополнительной очистки. Водные растворы готовили с использованием деионизованной воды с сопротивлением не ниже 18 МОм/см. Концентрация соли в растворе составляла 0.1–0.01 моль/л. В качестве источника газообразного фторирующего реагента использовали раствор 45 мас. % HF (х. ч.). Подложками служили пластины монокристаллического кремния, обработанные в смеси “пирания” (конц. H_2SO_4 /конц. H_2O_2 в соотношении 3:1) в течение 15 мин и промытые дистиллированной водой. Синтез проводили в стационарном режиме по методикам, описанным в [46–49]. Реактор и емкости для синтеза были выполнены из тефлона. Раствор реагента наливали в плоскую емкость и помещали вблизи источника HF для формирования пленки твердого вещества на поверхности раствора в течение 20–60 мин. Затем пленки переносили на поверхность дистиллированной воды (объем не менее 500 мл) и выдерживали для удаления избытка реагентов в течение 10–20 мин. Далее пленки переносили на поверхность пластин монокристаллического кремния и высушивали при комнатной температуре.

Исследование морфологии синтезированных соединений выполнено методами оптической микроскопии (микроскоп Микромед, цифровая камера Almeria), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующие электронные микроскопы EVO-40EP, Supra VP-40 или Merlin, Zeiss), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Zeiss Libra 200 FE), сканирующей ионной микроскопии (НеИМ, Carl Zeiss Orion с использованием ионов

Не в качестве зонда). Состав контролировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, сканирующий электронный микроскоп, оснащенный приставкой микроанализа Oxford INCAx-act), а также при помощи рентгенофотоэлектронной (РФЭС, рентгеновский спектрометр Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) и ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-спектрометр Bruker Vertex 70). Кристаллическая структура образцов определена методом рентгенофазового анализа (РФА) порошков или пленок на поверхности кремния с использованием дифрактометров Rigaku MiniFlex II и Bruker D8 Discover (CuK_α -излучение). ЯМР-исследование синтезированных материалов выполнено в Институте физики конденсированного состояния вещества Технического университета Дармштадта (ФРГ), https://www.ipkm.tu-darmstadt.de/research_ipkm/vogel_group.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

При обработке 0.02 М раствора $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ газообразным HF на поверхности формируются кубические кристаллы CaF_2 размером до 3 мкм, СЭМ-изображение которых приведено на рис. 1а. Можно отметить, что все кристаллы после трансфера на поверхность подложки сохраняют преимущественную ориентацию. Согласно данным РФА, образец имеет кристаллическую решетку флюорита, примесей других соединений не обнаружено.

На рис. 1б приведено изображение совокупности кристаллов, полученных на поверхности 0.02 М раствора $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при его обработке HF в течение 60 мин. Кристаллы имеют 2D-морфологию: толщина каждого составляет ~50 нм, а площадь поверхности достигает 10 мкм^2 . Характерно, что 2D-кристаллы ориентированы нормально к поверхности подложки.

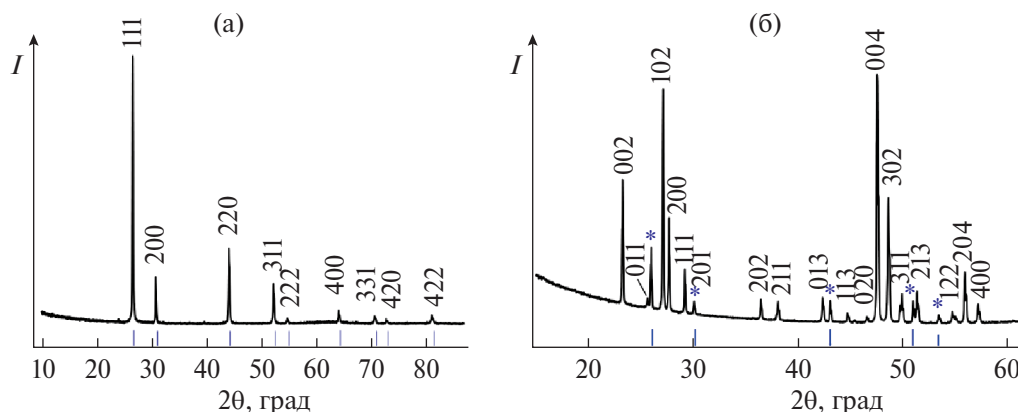


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллов SrF₂ (а) и PbF₂ (б), синтезированных в результате взаимодействия в течение 40 мин с газообразным HF на поверхности 0.02 М водных растворов Sr(CH₃COO)₂ и Pb(CH₃COO)₂ соответственно. Положения максимумов в нижней части рисунка характеризуют кристаллическую структуру флюорита состава SrF₂ [50] (а) и β-PbF₂ [51] (б).

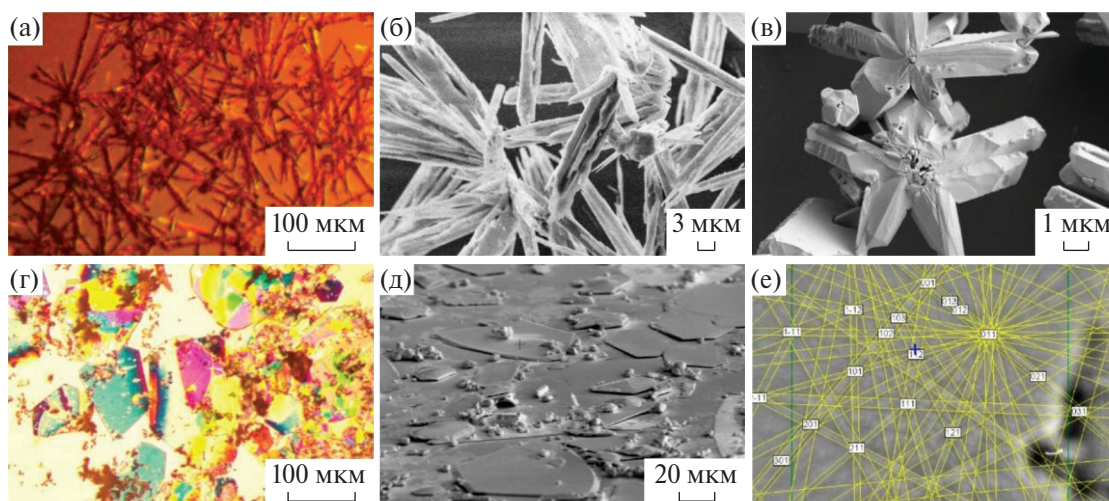


Рис. 3. Оптические (а, г) и СЭМ-изображения (б, в, д) кристаллов PbF₂, синтезированных на поверхности растворов Pb(CH₃COO)₂ (а–в) и Pb(CH₃COO)₂/KCH₃COO (г, д) при действии газообразного HF; е — картина Кикучи двумерного кристалла PbF₂ с указанием индексации атомных плоскостей.

На рис. 2а приведена рентгенограмма образца фторида стронция, изображенного на рис. 1б. Согласно результатам РФА, несмотря на анизотропную форму частиц, они представляют собой кристаллы SrF₂ со структурой флюорита.

На рис. 2б приведена рентгенограмма образца, полученного при действии HF на поверхность раствора Pb(CH₃COO)₂, из которой видно, что в его состав входят две полиморфные модификации PbF₂ (ромбическая и кубическая). Максимумы, характерные для флюорита, отмечены на рентгенограмме звездочками синего цвета.

Исследование морфологии кристаллов PbF₂ выполнено методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. При использовании уксуснокислых растворов соли свинца с pH ~ 4 на поверхности жидкости формируются подобные

“ежам” структуры, которые представляют собой сростки одномерных кристаллов (рис. 3а, 3б). Длина одного 1D-кристалла может достигать 50 мкм и более в зависимости от продолжительности синтеза. На многочисленных СЭМ-изображениях мы не обнаружили кристаллов, обладающих формой куба, хотя, по данным количественного анализа, выполненного в Топас 5.0 по методу Ритвельда, содержание β-PbF₂ в данном образце составляет ~13%. На рис. 3в видно, что рост стержнеобразных кристаллов происходит из одного центра. Другое наблюдение касается характерной “скошенной” формы центральной части сростка. Можно предположить, что первичные кристаллы с кубической кристаллической решеткой, образовавшиеся на поверхности раствора, являются центрами кристаллизации стержнеобразных кристаллов, рост которых направлен в глубину раствора от границы раздела.

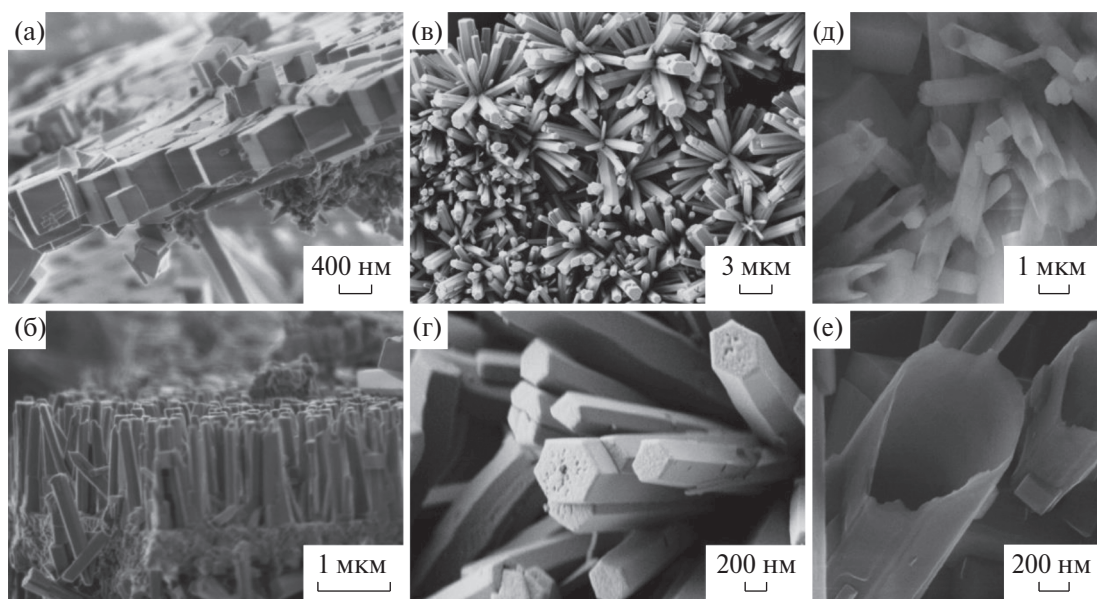


Рис. 4. СЭМ-изображения при различном увеличении кристаллов, синтезированных на поверхности 0.1 М (а, б) и 0.05 М (в, г) водных растворов ScCl_3 ; 0.02 М $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (д) в результате взаимодействия с газообразным HF; е — изображение трубки ScF_3 , полученное методом НейМ. а–е строчные; μm заменить на мкм; нм

Если синтез проводить на поверхности раствора соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в фоновом растворе 0.1 М KCH_3COO с pH 6.5, формируются 2D-кристаллы PbF_2 площадью до 0.01 мм^2 , оптическая фотография которых в отраженном свете представлена на рис. 3г, а изображение, полученное с помощью обратно-отраженных электронов под углом 45° , — на рис. 3д. Как видно из рис. 3г, 3д, некоторые двумерные кристаллы имеют огранку и характерные углы, равные 120° . Методом дифракции отраженных электронов была определена ориентация ромбических двумерных кристаллов (рис. 3е). Формирование двумерных кристаллов на границе раздела фаз можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, увеличение растворимости PbF_2 при повышении pH является препятствием к росту кристаллов в глубину раствора, нормально к границе раздела. С другой стороны, высокая концентрация противоположно заряженных катионов и анионов в растворе может блокировать грань лежащего на поверхности кристалла, способствуя его селективному росту.

Представленный экспериментальный материал демонстрирует возможность синтеза кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) в условиях межфазной реакции на планарной границе раздела. Соединения CaF_2 и SrF_2 имеют кристаллическую структуру флюорита, PbF_2 кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: ромбической и кубической. Морфология образующихся кристаллов зависит от его природы, кристаллического строения и условий синтеза. Выявлены условия получения кубоидов CaF_2 , 1D-кристаллов PbF_2 и 2D-кристаллов SrF_2 и PbF_2 .

Синтез кристаллов MF_3 ($M = \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

При обработке 0.1 М раствора ScCl_3 газообразным HF на его поверхности образуется пленка, состоящая из ориентированных кристаллов различной формы: кубической и стержнеобразной. (рис. 4а, 4б). Размер грани кубического кристалла составляет $\sim 600 \text{ нм}$. Длина стержня варьируется от 1 до 3 мкм в зависимости от продолжительности синтеза. При уменьшении концентрации раствора соли скандия до 0.05 моль/л в результате взаимодействия на поверхности образуются структуры с морфологией “ежей”, состоящих из стержнеобразных кристаллов длиной до 10 мкм (рис. 4в). Можно отметить, что в центральной части хорошо ограненных стержней ясно видны поры (рис. 4г). При использовании более кислого 0.02 М раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ с pH ~ 1 в качестве реагента на поверхности раствора реагента удастся получить микроstructures с морфологией полых шестигранных призм диаметром до 1 мкм и длиной до 5 мкм. Толщина стенок таких трубок не превышает 70 нм. На рис. 4д представлено СЭМ-изображение полых структур, а на рис. 4е — микрофотография, полученная методом НейМ.

В работе [52] приведены результаты исследования состава синтезированных в процессе реакции на границе раздела кристаллов фторида скандия методами РФЭС, ИК-Фурье-спектроскопии пропускания, ЭДС-микроанализа. Исследования показали, что состав синтезированных кристаллов отвечает стехиометрическому соотношению элементов в ScF_3 .

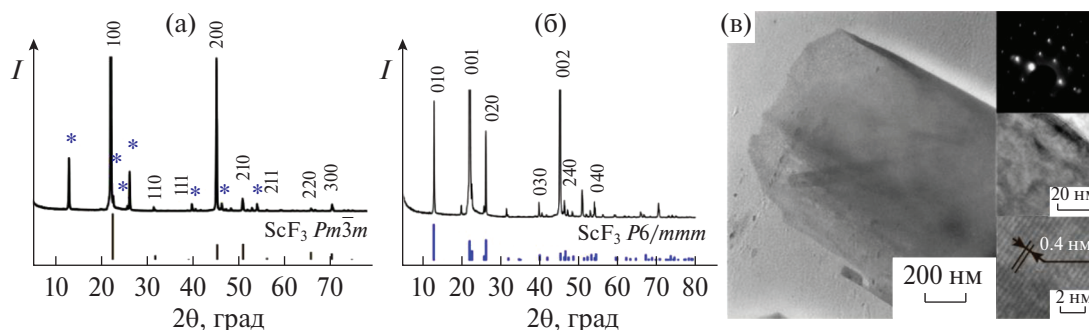


Рис. 5. Результаты исследования кристаллической структуры материалов на основе фторида скандия: а — рентгенограмма пленки (45% *c*-ScF₃); б — рентгенограмма порошка из стержнеобразных кристаллов (96% *h*-ScF₃); в — ПЭМ-изображения и электронограмма стенки трубки ScF₃. а—в строчные в скобках; по оси х 2θ (CuK_α), град

Типичная рентгенограмма пленки ScF₃, состоящей из кубических и стержнеобразных кристаллов, приведена на рис. 5а. Высокоинтенсивные пики при углах Брэгга 2θ = 22.1° и 45.2° и другие менее интенсивные с отмеченными (*hkl*) направлениями относятся к кристаллическим плоскостям ScF₃ с кубической кристаллической решеткой и пр. гр. *Pm* $\bar{3}$ *m* (карта ICDD № 00-046-1243 [53]). Относительная интенсивность максимумов подтверждает сильную текстуру образца, а именно факт преимущественной ориентации кубических кристаллов [100]. Дополнительные серии дифракционных пиков, отмеченные на рис. 5а звездочками синего цвета, отнесены к кристаллическим плоскостям некубической полиморфной модификации фторида скандия. На рис. 5б представлена рентгенограмма образца с морфологией стержнеобразных кристаллов. Согласно результатам количественного анализа, выполненного в Topas 5.0 по методу Ритвелда, содержание кубической фазы в составе образца не превышает 4%. В работе [54] впервые решена кристаллическая структура гексагональной фазы ScF₃ в пр. гр. *P6*/*mmm* с параметрами решетки *a* = 7.81626, *c* = 4.01144 Å и показано, что призматические кристаллы демонстрируют сильное термическое сжатие, анизотропное при температурах 20–400°C.

Для исследования кристаллического строения полых структур, изображения которых приведены на рис. 4д и 4е, привлечены методы ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения (ВР) и дифракции электронов. Результаты представлены на рис. 5в, из которого видно, что полые структуры ScF₃ имеют монокристаллическую природу стенок. Согласно данным электронографии (вставка на рис. 5в), характерная ориентация микротрубки соответствует кристаллографическому направлению оси *c* [001], при этом толщина стенки трубки не превышает 10 нм. Изображение ПЭМ ВР стенки трубки и данные дифракции электронов подтверждают ее монокристал-

лическую природу и ориентацию трубки вдоль оси *c* с характерным *d*(001) = 0.40 нм.

Модель кристаллизации с образованием стержнеобразных кристаллов ScF₃ гексагональной модификации предложена в работе [52]. Предполагается, что в начальный момент формируются кубические кристаллы, которые являются центрами для роста стержнеобразных кристаллов. Концентрация жидкофазного реагента определяет количество первичных зародышей и, соответственно, ориентацию 1D-кристаллов, образующихся на втором этапе. Состав раствора и его pH могут значительно влиять на морфологию, в том числе приводя к образованию полых структур. Согласно модели, предложенной в [55], при относительно низкой концентрации раствора прекурсора после стадии образования зародышей может наблюдаться дефицит катионов скандия в близлежащей области раствора. С другой стороны, присутствие большого количества активных ионов (H⁺, NO₃⁻) в растворе не только замедляет рост кристалла, но и способствует повышению растворимости ScF₃. Оба этих обстоятельства могут способствовать образованию полых структур. Важно, что увеличение длительности обработки с 20 до 60 мин приводит к утолщению монокристаллической стенки трубки с 10 до 70 нм за счет осаждения ионов, диффундирующих в зону реакции из раствора, при этом первоначальные геометрические размеры практически не изменяются. Аналогичный механизм формирования нанотрубок ZnO, обусловленный дефицитом реагента, рассмотрен в работе [56].

В результате обработки поверхности водного раствора LaCl₃ с концентрацией 0.035 моль/л газообразным HF в течение 40 мин на его поверхности образуется тонкая прозрачная пленка [57], СЭМ-изображение которой приведено на рис. 6а. Из рисунка видно, что пленка состоит из массивов наночастиц с морфологией наноллистов, при этом боль-

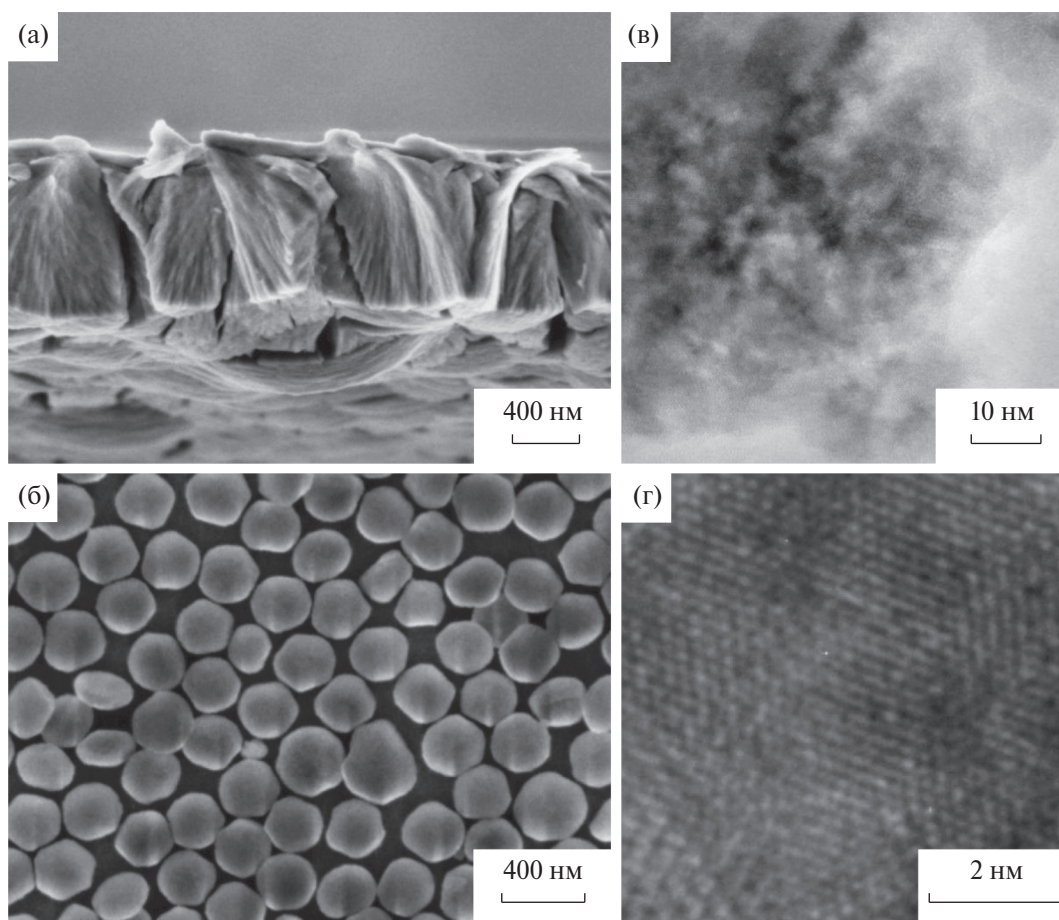


Рис. 6. СЭМ-изображения пленок, синтезированных на поверхности 0.035 М водного раствора LaCl_3 (а) и азотно-кислого раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (б) в результате их обработки газообразным HF; в, г — ПЭМ ВР-изображения частиц, полученных на поверхности азотнокислого раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ под действием HF.

шая часть частиц ориентирована перпендикулярно границе раздела раствор–воздух. Поскольку верхняя сторона пленки, контактировавшая с газом в процессе синтеза, образована нанолитами, лежащими в плоскости пленки, визуально она представляется более ровной, гладкой. Для данного образца толщина нанолитов составила 7–15 нм. В работе [58] изучено влияние различных условий синтеза на морфологию образующихся кристаллов и их массивов с использованием программы анализа изображений Digital Micrograph (Gatan Inc.). Оказалось, что на морфологию пленки значительное влияние оказывают концентрация и pH раствора хлорида лантана. Выбор определенной концентрации раствора позволяет регулировать количество листов в массивах с преимущественной ориентацией, таким образом можно настраивать плотность упаковки нанолитов. Изменение pH раствора оказывает значительное влияние на толщину образующихся нанолитов. Данное обстоятельство подтверждается не только анализом графических изображений, но и экспериментальными данными РФА, а также ре-

зультатами расчета размеров кристаллитов в различных кристаллографических направлениях по экспериментальным рентгенограммам [59]. На следующем этапе были получены порошки с использованием растворов с одинаковой (0.035 моль/л) концентрацией, но разными значениями pH (1.1 и 3.1) для измерения их удельной поверхности по низкотемпературной десорбции аргона методом БЭТ. Оказалось, что величина $S_{\text{уд}}$ для этих порошков составляет 20 ± 4 и $63 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Данные значения удельной поверхности позволили рассчитать среднюю толщину двумерных наночастиц в указанных образцах — 16.9 и 5.4 нм соответственно, что подтверждает данные РФА и СЭМ о влиянии pH раствора на толщину образующихся 2D-кристаллов.

Если использовать в качестве жидкофазного реагента 0.035 М раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 1 М HNO_3 , формирующаяся пленка представляет собой совокупность частиц, лежащих горизонтально на границе раздела [60]. СЭМ-изображение таких частиц после переноса пленки на поверхность кремниевой подложки и высушивания при температуре 150°C при-

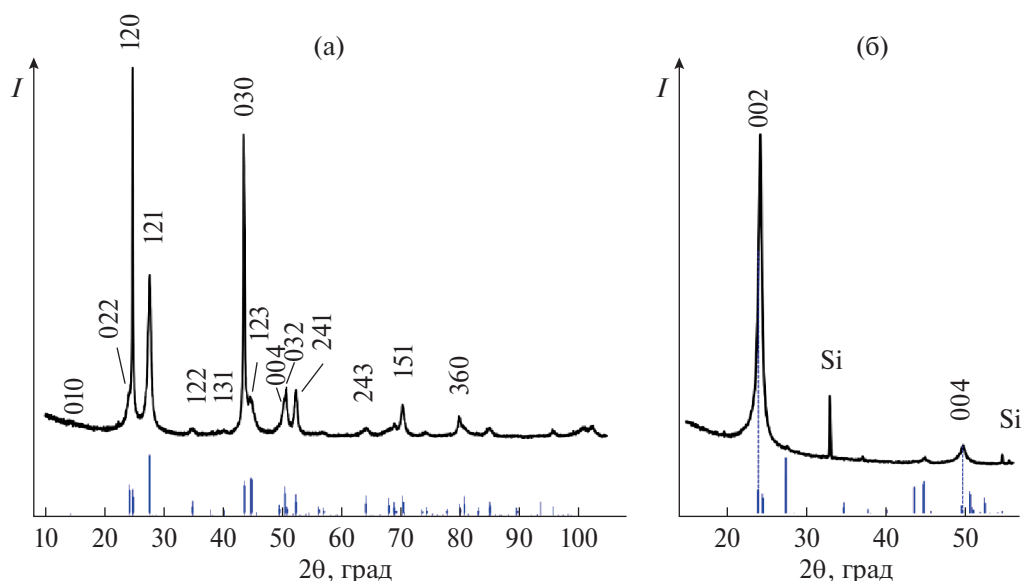


Рис. 7. Рентгенограммы пленок LaF_3 на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных в результате 40 мин взаимодействия с газообразным HF на поверхности 0.035 М водного раствора LaCl_3 с равновесным pH (а) и 0.035 М раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии 1 М HNO_3 (б).

ведено на рис. 6б. Можно отметить, что в этом случае диаметральный размер частиц не превышает 300 нм, а их толщина составляет ~50 нм. Большинство частиц имеет округлую форму, однако у некоторых можно отметить углы 120° , характерные для кристаллов с пр. гр. $P\bar{3}c1$. На основании изображений ПЭМ ВР (рис. 6в, 6г) можно сделать вывод, что частицы неоднородны по толщине, но обладают кристаллической решеткой с межплоскостными расстояниями, характерными для тисонита с $Z = 6$ [61].

В работах [58, 60] приведены результаты исследования синтезированных материалов методами ИК-Фурье-спектроскопии пропускания, комбинационного рассеяния света, ЭДС-микроанализа. Данные РФА, приведенные на рис. 7, подтверждают, что оба образца, изображения которых представлены на рис. 6, имеют кристаллическую структуру тисонита. Однако на рентгенограмме рис. 7а слабо выражены рефлексы от [001] и смежных направлений, что подтверждает морфологию пленки, состоящей из двумерных кристаллов, имеющих преимущественную ориентацию нормально к поверхности подложки. Противоположная картина отражается на рентгенограмме, приведенной на рис. 7б, которая содержит только пики серии направлений [001], характерных для кристаллической структуры тисонита, и свидетельствует о значительном текстурировании пленки, когда большая часть составляющих ее частиц ориентирована своей осью с перпендикулярно поверхности пластины кремния в соответствии с изображением на рис. 6б.

В результате реакций на границе раздела раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)—газообразный реагент (HF) были синтезированы 2D-нанокристаллы CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 со структурой тисонита толщиной 5–25 нм [49].

Накопленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что при кристаллизации фторидов металлов в результате реакции между компонентами водного раствора и фторирующим агентом в газообразном состоянии на планарной границе раздела формируются нанокристаллы, морфология, размер и упорядочение которых находятся в значительной зависимости от условий проведения реакции. Вероятно, в начальный момент времени вблизи границы раздела появляется совокупность зародышей кристаллов, которые удерживаются силами поверхностного натяжения. Распределение первичных кристаллов по поверхности зависит от концентрации раствора прекурсора при условии, что концентрация газообразного компонента постоянна и избыточна по отношению к содержанию катионов металла вблизи границы раздела. Количество и расположение зародышей определяют в дальнейшем взаимную ориентацию и упорядочение кристаллов в массивах. Диффузионные и пространственные ограничения второго этапа кристаллизации позволяют управлять морфологией продуктов реакции. При этом предполагается возможность роста стержнеобразных кристаллов на свободных гранях первоначально образовавшихся кристаллов с формированием подобных “ежам” сростков или массивов из упорядоченных кристаллов с преимущественной ориентацией. Такая

морфология наблюдалась для соединений PbF_2 и ScF_3 . Механизм подобного селективного роста рассмотрен в [62] на примере кристаллов ZnO на поверхности кубоидов Ag . Интересные варианты развития кристаллов наблюдаются, если наряду с селективным ростом возможны процессы травления/растворения и/или переосаждения. В таком случае можно наблюдать формирование пористых и полых кристаллов, типичные изображения которых приведены на рис. 4г–4е. Аналогичные механизмы кристаллизации по неклассическому механизму возможны при получении полых кристаллов Pt–Au [63] и Ag–Pd [64] металлических частиц и сплавов, слоистых двойных гидроксидов Co–Fe [65] и других неорганических соединений [5].

Для объяснения наблюдаемых результатов по росту ориентированных кристаллов LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) со структурой тисонита можно предположить, что в начале взаимодействия образуются двумерные наночастицы, расположенные горизонтально по поверхности раствора и удерживаемые силами поверхностного натяжения. Рост вторичных кристаллов, ориентированных нормально к поверхности раздела, наблюдается только при использовании растворов соли лантана с подходящим значением pH в диапазоне 1.5–4.5. При этом на поверхности более кислых растворов образуются двумерные частицы большей толщины и хуже окристаллизованные, их количество в упорядоченных массивах меньше. Синтез на поверхности 1 М азотнокислого раствора с той же концентрацией соли прекурсора приводит к формированию массива из рыхлых и плохо окристаллизованных частиц LaF_3 , упорядоченных в плоскости раздела фаз. Увеличение длительности взаимодействия приводит только к незначительному (до 50 нм) их утолщению. Вероятно, формированию только одного слоя частиц способствует увеличенная растворимость фторида лантана в сильноокислом растворе [66]. С другой стороны, высокая концентрация протонов в жидкофазном реагенте уменьшает степень диссоциации молекул HF при растворении, так что не достигается необходимое значение произведения растворимости для формирования вторичных кристаллов перпендикулярно поверхности раздела. Следует также принять во внимание, что ассоциация La^{3+} с анионом NO_3^- сильнее, чем с Cl^- [67]. Кроме того, высокое содержание противоположно заряженных ионов в растворе может блокировать грани растущих кристаллов, способствуя формированию неоднородных по плотности плохо окристаллизованных частиц.

Рост двумерных кристаллов PbF_2 на поверхности раствора, содержащего 0.1 М KCH_3COO , протекает,

вероятно, по механизму, сходному с формированием монослойного массива из наночастиц LaF_3 . В отличие от аморфизованных частиц LaF_3 , кристаллы $\alpha\text{-PbF}_2$, образовавшиеся на поверхности раствора с близким к нейтральному значению pH, хорошо окристаллизованы. Характерная форма некоторых из 2D-кристаллов PbF_2 большой площади позволяет предположить для них возможность ориентированного сращивания по механизмам, описанным в [3, 4, 68, 69], а также в других многочисленных работах.

Накопленный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что при кристаллизации в “мягких” условиях межфазного синтеза можно получать наноматериалы на основе малорастворимых неорганических фторидов. Пространственные и диффузионные ограничения реакций дают возможность в значительной степени управлять морфологией кристаллов. Следствием неравновесного процесса в анизотропной среде может быть тенденция к образованию нехарактерных по морфологии или кристаллическому строению материалов, таких как 1D- и 2D-кристаллы, новый полиморф $h\text{-ScF}_3$, высокотемпературные модификации SmF_3 и EuF_3 . Есть основания полагать, что зачастую кристаллизация в таких условиях протекает по неклассическому механизму и требует дополнительного всестороннего изучения.

Перспективы применения новых наноматериалов на основе неорганических фторидов

Нанокристаллические материалы на основе фторидов металлов, синтез которых описан в настоящем исследовании, являются многообещающими супер-ионными проводниками. Дифторид свинца обладает наибольшей фторид-ионной проводимостью среди ионных проводников со структурой флюорита состава MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [70]. Твердые растворы на основе фторидов ШЗМ и свинца демонстрируют еще более высокие характеристики ионной проводимости [71]. Фторид свинца часто используется в качестве функционального материала для оптических приложений, поскольку имеет широкий диапазон прозрачности и высокую плотность по сравнению с другими фторидами металлов [72]. Кристаллы $\alpha\text{-PbF}_2$ с морфологией микростержней демонстрируют сильную фотолюминесценцию [73]. Люминесцентные наночастицы на основе фторидов ШЗМ могут выполнять ап-конверсию [74–76], а также являются перспективной платформой для терастики [77].

ScF_3 выступает как важный компонент материалов с ионной проводимостью [78], катализатор

некоторых реакций в водном растворе [79]. Легированный фторид скандия демонстрирует флуоресценцию с повышающей/понижающей конверсией [80] и может применяться для биовизуализации [81]. Важно отметить, что ScF_3 принадлежит к очень специфической и узкой группе материалов, демонстрирующих отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР) в диапазоне температур от 10 до 1100 К [82, 83]. Известно, что морфология и размер кристалла влияют не только на оптические, механические, электрохимические и каталитические характеристики материалов, но и на значение КТР [84]. Примером такого влияния может служить характер изменения КТР призматических кристаллов ScF_3 . Эффект отрицательного КТР достаточно хорошо изучен для кубической модификации ScF_3 [85]. В отличие от *c*- ScF_3 , для стержнеобразных кристаллов *h*- ScF_3 обнаружены [54] особенности в термическом поведении: изотропное изменение параметров решетки при нагреве из низкотемпературной области сменяется сильно анизотропным около 500 К, а при охлаждении и повторном нагреве наблюдается гистерезисоподобное изменение КТР. При этом изменение параметра c_{hex} достаточно хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для a_{cub} [83, 85] во всем исследованном диапазоне температур (93–773 К). Этот факт легко объяснить, поскольку параметры решетки в двух родственных фазах являются функцией от размера октаэдра ScF_6 . Величина КТР как в кубической, так и в гексагональной модификации составляет примерно $-7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в соответствующем направлении. Значение параметра a_{hex} больше зависит от температуры, поскольку расположение октаэдров ScF_6 в плоскостях гексагональной структуры сильно анизотропно. Действительно, КТР $[100] = -6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 93–473 К, изменяется до $-2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 560 К, но приближается к нулю близко к 673 К. Режим охлаждения воспроизводит ситуацию, наблюдаемую при нагревании, со смещением температуры на 150 К. Петли гистерезиса наблюдаются не только при первичном,

но и при повторном нагревании как в атмосфере азота, так и в вакууме. Можно надеяться, что развитие дальнейших исследований по данной тематике приведет к появлению новых материалов с управляемыми термическими свойствами, в которых будет реализована продемонстрированная возможность получения кристаллов ScF_3 с заданным фазовым составом и морфологией.

Благодаря своим физико-химическим характеристикам LaF_3 широко используется при создании оптических материалов. В работе [60] показана возможность синтеза на поверхности сильноокислого раствора смеси солей $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ориентированных нанокристаллов $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$, при этом содержание допанта составляет 2.5–10.0 мол. %. Спектральное положение и форма линий излучения и возбуждения нанокристаллов $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ совпадают с данными для монокристаллов того же состава. Если рассматривать ионы Eu^{3+} в качестве структурного зонда, то наибольшее искажение симметрии локальной структуры проявляется при содержании ~7.5 мол. % допанта. Максимум люминесценции наблюдается в материале, содержащем ~5 мол. % Eu^{3+} .

Результаты исследования 2D-нанокристаллов LaF_3 толщиной 10 нм методом ЯМР-спектроскопии показали [86], что подвижность ионов ^{19}F в наноструктурированном LaF_3 значительно выше, чем в традиционном монокристаллическом объемном образце со структурой тисонита. Важно, что энергия активации для наноструктурированного образца составляет $0.72 \pm 0.03 \text{ эВ}$, в то время как для массивного образца известно значение $\sim 1.10 \pm 0.05 \text{ эВ}$ [87], а коэффициенты диффузии при 700 К примерно на два порядка больше. Коэффициенты диффузии и энергии активации некоторых материалов, полученных с участием реакций на границе раздела, приведены в табл. 1. При исследовании влияния времени релаксации на затухание эха было показано, что коэффициенты диффузии при каждой температуре не зависят от времени диффузии. Расчеты подтвердили, что экспериментально наблюдаемые зна-

Таблица 1. Экстраполированные к 700 К коэффициенты диффузии и энергии активации для динамики ^{19}F в объемном и наноструктурированных материалах на основе LaF_3

Материал, толщина 2D-частиц	D , $\text{м}^2/\text{с}$	E_a , эВ	Ссылка
Монокристалл LaF_3	10^{-14}	1.1	[92]
Нанокристалл LaF_3 , 18 нм	4×10^{-13}	0.76	[59]
Нанокристалл LaF_3 , 10 нм	2×10^{-12}	0.75	[86]
Нанокристалл LaF_3 , 6 нм	2.8×10^{-11}	0.24	[59]
Нанокристалл $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 10 нм	6×10^{-11}	0.32	[90]
Нанокристалл $\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$, 10 нм	3.3×10^{-10}	0.31	[91]

чения подвижности ионов соответствуют модели неограниченной двумерной диффузии. Известно [88], что спектр ЯМР объемного LaF_3 под магическим углом (MAS) состоит из трех линий при $\delta(\text{F1}) = -23.6$ ppm, $\delta(\text{F2}) = 25.3$ ppm, $\delta(\text{F3}) = 16.9$ ppm, которые характеризуют три структурно-неэквивалентные позиции F1, F2, F3 с интенсивностями 6:2:1, пропорциональными числу ионов в соответствующем положении подрешетки фтора кристаллической структуры тисонита. Исследование 2D-нанокристаллов LaF_3 методом ЯМР-спектроскопии под магическим углом показало, что спектральные линии для образца, синтезированного на границе раздела раствор—газ, значительно шире, чем для объемного. Полоса F1 находится в ожидаемой позиции, но полосы F2 и F3 различить не удастся. MAS-спектр образца после его термообработки при 525°C полностью идентичен спектру монокристаллического LaF_3 с еще более резкими максимумами, указывающими на высокую степень атомного упорядочения на локальном уровне. Примечательно, что преобразование в упорядоченную структуру тисонита происходит при температуре почти на 900°C ниже точки плавления объемного материала.

В работе [59] проанализировано влияние морфологических особенностей материалов (толщина наноллистов и значение удельной поверхности) на подвижность ионов фтора. Методом ЯМР-диффузиометрии установлено, что ионная подвижность в наноматериалах значительно увеличивается при уменьшении толщины 2D-нанокристаллов (табл. 1).

Традиционный способ увеличения ионной проводимости — допирование материала ионами меньшего радиуса. Так, включение 5 мол. % SrF_2 в кристаллическую решетку тисонита является хорошо известным методом повышения ионной проводимости [87, 89]. При выполнении синтеза на поверхности раствора смеси солей $\text{LaCl}_3/\text{SrCl}_2$ удастся получить 2D-нанокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 < x \leq 0.2$). Результаты исследования ионной диффузии наноматериала состава $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ приведены в работе [90]. В [91] впервые был реализован маршрут изовалентного допирования кристаллической структуры тисонита ионами Sc^{3+} меньшего радиуса. Продуктом реакции на поверхности раствора смеси солей $\text{LaCl}_3/\text{ScCl}_3$ были двумерные кристаллы толщиной ~ 10 нм состава $\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$. Энергия активации для данного образца составила 0.31 ± 0.03 эВ, а коэффициент диффузии при 700 К оказался равным $3.3 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. почти на 4 порядка выше значения коэффициента диффузии монокристалла.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют об уникальных электролитических свойствах полученных фтор-ионных твердых электролитов. Более высокие коэффициенты диффузии и уменьшение значений энергии активации процесса переноса можно объяснить тем, что ионы Sc^{3+} из-за своего малого ионного радиуса по сравнению с La^{3+} приводят к локальной деформации кристаллической решетки и тем самым увеличивают дефектность в анионной подсистеме. Таким образом, изовалентное допирование является перспективным маршрутом для получения новых суперионных проводников со структурой тисонита с более высокой проводимостью. Наноматериалы, синтезированные по технологии межфазного синтеза, обладают рекордными значениями коэффициентов диффузии ионов среди всех известных материалов со структурой тисонита. Разрабатываемые маршруты синтеза имеют большие перспективы для поиска новых твердотельных материалов с ионным и смешанным типами проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены и обобщены результаты синтеза на границе раздела водный раствор соли металла—газообразный HF кристаллов следующих соединений: CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 , ScF_3 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 . Данные соединения имеют различное кристаллическое строение: флюориты CaF_2 , SrF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), тисониты LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$), в двух различных модификациях кристаллизуются PbF_2 (пр. гр. $Pnma$ и $Fm\bar{3}m$) и ScF_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ и $P6/mmm$). Синтезированные кристаллы имеют форму кубоидов (CaF_2 , ScF_3), стержней (PbF_2 и ScF_3), наноллистов или пластин (SrF_2 , PbF_2 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3). Наноматериалы на основе полученных кристаллов неорганических фторидов являются перспективными для дизайна функциональных покрытий, материалов с нулевым термическим расширением, применения в биомедицине и оптике, при создании полностью твердотельных электрохимических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование частично выполнено с использованием оборудования ресурсных центров “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор частично подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-00687, <https://rscf.ru/project/22-29-00687/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gránásky L., Pusztai T., Börzsönyi T. et al. // Nat. Mater. 2004. V. 3. № 9. P. 645.
<https://doi.org/10.1038/nmat1190>
2. Linnikov O.D. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 4. P. 343.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n04ABEH004399>
3. Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204.
<https://doi.org/10.1070/RCR4453>
4. Lv W., Huo W., Niu Y. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 4. P. 729.
<https://doi.org/10.1039/c4ce01640h>
5. Zhou W. // Crystals. 2019. V. 9. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010007>
6. Kim H.J., Kim J.H., Jeong J.S. et al. // Nano Letters. 2022. V. 22. № 8. P. 3252.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04966>
7. Han T., Choi Y., Kwon J.T. et al. // Langmuir. 2020. V. 36. № 33. P. 9843.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01468>
8. Khodaparast S., Marcos J., Sharratt W.N. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. № 1. P. 230.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02821>
9. Pikin S.A. // Phys. A. Stat. Mech. Appl. 1992. V. 191. № 1–4. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90518-U](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90518-U)
10. Buchinskaya I., Fedorov P. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 404.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811>
11. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т., т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
12. Trnovcová V., Fedorov P.P., Furár I. // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 2. P. 225.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60070-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60070-8)
13. Trnovcová V., Fedorov P.P., Furár I. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 6. P. 630.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509060020>
14. Trnovcová V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1–4. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00501-3)
15. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 1. P. 1.
16. Hu L., Chen J., Fan L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 4. P. 1009.
<https://doi.org/10.1111/jace.12855>
17. Александров А.А., Брагина А.Г., Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 306.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23030016>
18. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
19. Glazunova T., Boltalin A., Fedorov P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 983.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606070011>
20. Liu G., Zhou Z., Fei F. et al. // Phys. B (Amsterdam, Neth.). 2015. V. 457. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.10.004>
21. Han L., Wang Y., Guo L. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 11. P. 5907.
<https://doi.org/10.1039/C4NR00512K>
22. Schmidt L., Emmerling F., Kirmse H. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1039/C3RA43769H>
23. Fujihara S., Kadota Y., Kimura T. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002. V. 24. № 2. P. 147.
<https://doi.org/10.1023/A:1015252010509>
24. Heise M., Scholz G., Kemnitz E. // Solid State Sci. 2017. V. 72. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.010>
25. Heise M., Scholz G., Duevel A. et al. // Solid State Sci. 2018. V. 77. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.007>
26. Ji Q., Melnikova N.A., Glumov O.V. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 11. P. 16901.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
27. Zheng Y., Zhang Y., Wu J. et al. // Displays. 2014. V. 35. № 5. P. 273.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.10.002>
28. Han Y., Zhang Q., Fang S. et al. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 335–336. P. 172.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.335-336.172>
29. Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Tkatchenko E.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 12. P. 1065.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
30. Abiev R.S., Zdravkov A.V., Kudryashova Y.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 1047.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621070020>
31. Fedorov P.P., Luginina A.A., Tabachkova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1211.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080101>
32. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1525.
<https://doi.org/10.1134/S003602361110007X>
33. Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 773.
<https://doi.org/10.1134/S003602361407016X>

34. *Patle A., Patil R.R., Moharil S.V.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1728. № 1. P. 020353.
<https://doi.org/10.1063/1.4946404>
35. *Zhou Z., Li W., Song J. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4344.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.028>
36. *Kuznetsov S.V., Kozlova A.N., Voronov V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030130>
37. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1173.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617090078>
38. *Luginina A.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. et al.* // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 5. P. 531.
<https://doi.org/10.1134/S002016851205010X>
39. *Yasyrkina D.S., Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A. et al.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 4. P. 505.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-4-505-511>
40. *Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Proydakova V.Y. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 10. P. 1031.
<https://doi.org/10.1134/S002016851910008X>
41. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Ermakova J.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 194. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.003>
42. *Бучинская И.И., Сорокин Н.И.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>
43. *Kuznetsov S.V., Ovsyannikova A.A., Tupitsyna E.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2014. V. 161. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>
44. *Gulina L.B., Weigler M., Privalov A.F. et al.* // Solid State Ionics. 2020. V. 352. P. 115354.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115354>
45. *Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.069>
46. *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 9. P. 1635.
<https://doi.org/10.1134/S1070363213090016>
47. *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // J. Nano- Electron. Phys. 2013. V. 5. № 1. P. 01003.
48. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A. et al.* // Prog. Nat. Sci. 2020. V. 30. № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001>
49. *Гулина Л.Б.* Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор–газ. Автореф. дис. ... д.х.н.: 1.4.15. СПб, 2022. 38 с.
50. *Forsyth J.B., Wilson C.C., Sabine T.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1989. V. 45. № 3. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108767388011353>
51. *Achary S.N., Tyagi A.K.* // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 3. P. 254.
<https://doi.org/10.1154/1.1948391>
52. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 36. P. 5412.
<https://doi.org/10.1039/C7CE01396E>
53. *Fedorov P.P., Trnovcova V., Kocherba G.I. et al.* // Kristallografiya. 1995. V. 40. № 4. P. 716.
54. *Kasatkin I.A., Gulina L.B., Platonova N.V. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 20. P. 2768.
<https://doi.org/10.1039/C8CE00257F>
55. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Petrov Y.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 9779.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01375>
56. *Yu L., Zhang G., Li S. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 299. № 1. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.237>
57. *Gulina L.B., Tolstoy V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 8. P. 1472.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214080039>
58. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2015. V. 180. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.09.002>
59. *Gulina L.B., Schikora M., Privalov A.F. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. № 4. P. 579.
<https://doi.org/10.1007/s00723-018-1077-z>
60. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 200. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.05.006>
61. *Cheetham A.K., Fender B.E.F., Fuess H. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876002380>
62. *Fan F.-R., Ding Y., Liu D.-Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 34. P. 12036.
<https://doi.org/10.1021/ja9036324>
63. *Yoo S., Sen R., Simon Z.C. et al.* // Chem. Mater. 2023. V. 35. № 16. P. 6274.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00798>
64. *Wen X., Nazemi S.A., da Silva R.R. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. № 32. P. 11268.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00799>
65. *Yuan H., Wang Y., Yang C. et al.* // ChemPhysChem. 2019. V. 20. № 22. P. 2964.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900524>
66. *Amano O., Sasahira A., Kani Y. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. V. 41. № 1. P. 55.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715457>
67. *Smirnov P.R., Grechin O.V., Vashurin A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 382.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030111>
68. *Zhang H., Banfield J.F.* // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 8. P. 1568.
<https://doi.org/10.1039/c3ce41929k>
69. *Zhang J., Huang F., Lin Z.* // Nanoscale. 2010. V. 2. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1039/b9nr00047j>
70. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al.* // Ionics. 2016. V. 23. № 1. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>

71. *Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2023. V. 35. P. 29.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/accb32>
72. *Kühn H.J., Duparré A., Richter W. et al.* // Thin Solid Films. 1991. V. 201. № 2. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90117-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90117-G)
73. *Zhu G., Liu P., Hojamberdiev M. et al.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 7. P. 1846.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-4168-2>
74. *Wang G., Peng Q., Li Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 40. P. 14200.
<https://doi.org/10.1021/ja906732y>
75. *Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. et al.* // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.011>
76. *Волчек А.А., Кузнецов С.В.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1005.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602371>
77. *Li Z., Zhang Y., Huang L. et al.* // Theranostics. 2016. V. 6. № 13. P. 2380.
<https://doi.org/10.7150/thno.15914>
78. *Sorokin N.I., Karimov D.N., Grebenev V.V. et al.* // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 270.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020267>
79. *Kobayashi S., Kokubo M.* // Synlett. 2008. V. 2008. № 10. P. 1562.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078409>
80. *Cao J., Yuan L., Hu S. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 31. P. 5940.
<https://doi.org/10.1039/c6ce01198e>
81. *Ai Y., Tu D., Zheng W. et al.* // Nanoscale. 2013. V. 5. № 14. P. 6430.
<https://doi.org/10.1039/C3NR01529G>
82. *Piskunov S., Žguncs P.A., Bocharov D. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2016. V. 93. № 21. P. 214101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214101>
83. *Hu L., Chen J., Sanson A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 27. P. 8320.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02370>
84. *Yang C., Tong P., Lin J.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 2. P. 023110.
<https://doi.org/10.1063/1.4959083>
85. *Greve B.K., Martin K.L., Lee P.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 44. P. 15496.
<https://doi.org/10.1021/ja106711v>
86. *Gulina L.B., Schäfer M., Privalov A.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. № 23. P. 234702.
<https://doi.org/10.1063/1.4937415>
87. *Denecke M.A., Günßer W., Privalov A.V. et al.* // Solid State Ionics. 1992. V. 52. № 4. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90179-S](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90179-S)
88. *Wang F., Grey C.P.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 5. P. 1068.
<https://doi.org/10.1021/cm970044f>
89. *Sorokin N.I., Smirnov A.N., Fedorov P.P. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 5. P. 606.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509050206>
90. *Gulina L.B., Schäfer M., Privalov A.F. et al.* // J. Fluorine Chem. 2016. V. 188. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.07.006>
91. *Gulina L.B., Privalov A.F., Weigler M. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. № 12. P. 1691.
<https://doi.org/10.1007/s00723-020-01247-5>
92. *Sinitsyn V.V., Lips O., Privalov A.F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 7. P. 1201.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00050-7)

CRYSTALLIZATION AT “SOFT” CHEMISTRY CONDITIONS OF NEW INORGANIC FLUORIDE NANOMATERIALS AND THEIR APPLICATION PROSPECTS

L. B. Gulina*, V. P. Tolstoy, I. V. Murin

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 198904 Russia

**e-mail: l.gulina@spbu.ru*

Peculiarities of formation and growth of crystals of metal fluorides MF_2 (where M — Ca, Sr, Pb) and MF_3 (where M — Sc, La, Ln) as a result of interaction between components of an aqueous solution of metal salt and gaseous hydrogen fluoride at planar interface at room temperature are considered. Compounds with different crystal structures: PbF_2 (pr. gr. Pnma, Fm $\bar{3}$ m), ScF_3 (pr. gr. Pm $\bar{3}$ m, P6/mmm), LaF_3 (pr. gr. P $\bar{3}$ c1) were chosen as model objects. The factors that have a significant influence on the morphology, size, and ordering of the formed crystals have been determined. The possibility of synthesis of 1D and 2D crystals is shown for some compounds. Probable fields of application of nanomaterials based on synthesized compounds are analyzed. The conclusion is made about the possibility of the interface technique developing for the design of new solid electrolytes, optically active materials, and functional coatings.