

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.4'161 + 546.65'161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

Исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция

П. П. Федоров^{1✉}, М. Н. Маякова¹, Р. В. Гайнутдинов², Н. Ю. Табачкова¹, Г. А. Командин¹,
А. Е. Баранчиков³, Е. В. Чернова¹, С. В. Кузнецов¹, В. К. Иванов³, **В. В. Осико**¹

¹Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН»,
Ленинский пр., 59, Москва 119333, Российская Федерация

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр. 31, Москва 119071, Российская Федерация

Аннотация

Исследовано осаждение наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. Наночастицы CaF_2 синтезировали методом соосаждения из водных нитратных растворов с использованием фтороводородной кислоты в качестве фторирующего агента на установке периодического действия. Полученные образцы исследовали методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения. Наблюдается неоднородное покрытие поверхности подложки субмикронными частицами размером около 100–150 нм, которые представляют собой сростки наночастиц размером 15–20 нм. Исходные наночастицы когерентно нарастают на поверхность кристаллической подложки. Термообработка композита подложка-осажденный слой при 600 °С приводит к срачиванию субмикронных частиц и формированию пористого слоя сложной структуры.

Ключевые слова: флюорит, монокристаллы, наночастицы, соосаждение, механизм ориентированного срачивания

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12050-МК.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и ЦКП «Материаловедение и металлургия» МИСИС при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Для цитирования: Федоров П. П., Маякова М. Н., Гайнутдинов Р. В., Табачкова Н. Ю., Командин Г. А., Баранчиков А. Е., Чернова Е. В., Кузнецов С. В., Иванов В. К., Осико В. В. Исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 607–613. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

For citation: Fedorov P. P., Mayakova M. N., Gaynutdinov R. V., Tabachkova N. Yu., Komandin G. A., Baranchikov A. E., Chernova E. V., Kuznetsov S. V., Ivanov V. K., Osiko V. V. Investigation of the deposition of calcium fluoride nanoparticles on the chips of CaF_2 single crystals. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23 (4): 607–613. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., Маякова М. Н., Гайнутдинов Р. В., Табачкова Н. Ю., Командин Г. А., Баранчиков А. Е., Чернова Е. В., Кузнецов С. В., Иванов В. К., Осико В. В., 2021



1. Введение

В последние годы в науке о росте кристаллов произошла смена (коррекция) парадигмы: совокупность экспериментальных данных надежно свидетельствует о том, что во многих случаях рост кристаллов в лаборатории, в промышленности, в природе, в том числе в живых организмах – осуществляется не путем присоединения к поверхности растущего кристалла атомов или ионов из питающей среды, а путем ориентированного сращивания нано-, микро- или объемных частиц [1–3]. Исследования по неклассическому росту кристаллов путем ориентированного сращивания частиц являются «горячей точкой» современного материаловедения [4–14].

Один из основных сценариев неклассического роста заключается в ориентированном присоединении малых кристаллических частиц к поверхности большого кристалла [15]. Перспективным является рассмотрение возможности создания таким образом поверхностных кристаллических слоев на монокристаллической подложке.

Цель данной работы – исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. Постановка опытов аналогична классическому опыту Шаскольской и Шубникова 1933 года [2, 16] (осаждение малых кристаллов квасцов на грань большого кристалла квасцов) с изменением кристаллизуемого вещества (фторид кальция практически не растворим в воде, в отличие от квасцов) и масштаба частиц.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы флюорита высокой чистоты (производство фирмы «Хелма» – Германия) раскалывались по спайности посредством ручной гильотины специальной конструкции [17]. Ориентация скола {111} соответствует выходу оси

симметрии третьего порядка. Толщина пластинок около 2 мм. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что поверхность является атомарно-гладкой и содержит ступени (рис. 1).

Наночастицы CaF_2 синтезировали методом соосаждения из водных растворов [18] на установке периодического действия. Основными узлами установки для синтеза являются: реактор из полипропилена, магнитная мешалка, дозаторы подачи исходных реагентов. В качестве фторирующего агента использовали фтороводородную кислоту. В качестве исходных веществ использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЛАНХИТ, Россия, 99.99 масс. %), нитрат неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЛАНХИТ, Россия, 99.99 масс. %), фтороводородную кислоту (ос.ч. 27-5). Осаждение при комнатной температуре проводили путем покапельного добавления раствора нитрата кальция ($C_{\text{н}} = 0.5 \text{ M}$) в раствор фтороводородной кислоты ($C_{\text{ф}} = 5 \text{ M}$) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В результате протекания химической реакции образовывался коллоидный раствор, из которого выпадал осадок, который затем промывался бидистиллированной водой.

Высокая удельная электрическая проводимость коллоидных растворов, составляющая $\sim 3 \text{ мСм/см}$, приводит к невозможности экспериментально определить их дзета-потенциалы.

Пластины монокристалла фторида кальция располагали горизонтально и полностью погружали в коллоидный раствор (маточный раствор или промывные воды с осажденным продуктом реакции). Пластины размещались в растворе поочередно: на 1 час непосредственно в процессе синтеза, на сутки после окончания осаждения, на 14 дней после двукратного промывания осадка от маточного раствора бидистиллированной водой. Промывки проводились до отрицательной реакции дифениламина на нитрат ионы.

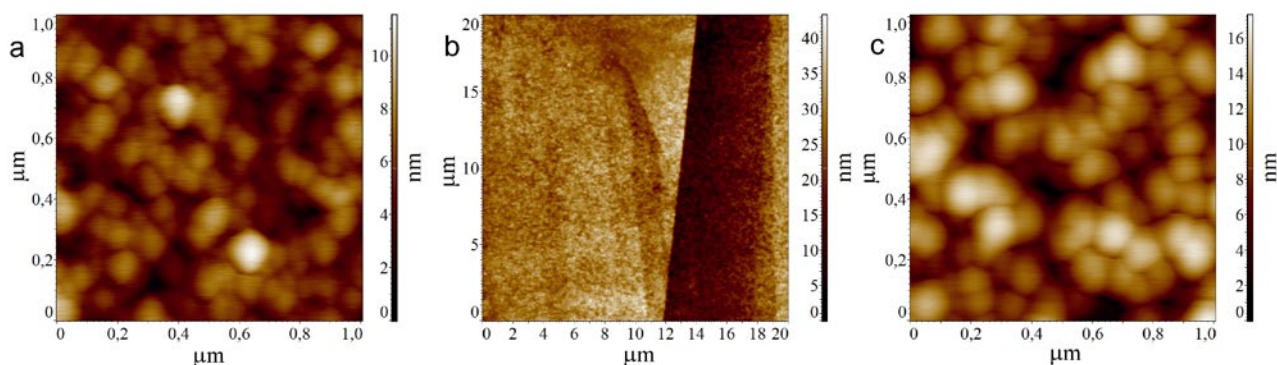


Рис. 1. АСМ изображения образцов №1 (а) – осаждение, 1 час; № 4 (b, c) – осаждение из маточного раствора, выдержка 1 сутки. Видна ступень скола на поверхности подложки

Полученные образцы исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптического пропускания.

Рельеф поверхности монокристалла CaF_2 с осажденными наночастицами изучали с помощью АСМ. Измерения проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в прерывисто-контактном режиме. Используемые кремниевые кантилеверы (Tipsnano, Эстония) характеризуются следующими параметрами: резонансная частота $f \sim 37$ кГц, радиус острия $R \sim 10$ нм и константа жесткости $k \sim 0.65$ Н/м. Все эксперименты по исследованию поверхности образцов проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность 40 отн. % \pm 1 % и температура 24 ± 0.05 °С).

Для проведения растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) использовался электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40 (Zeiss, Германия) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ (катод LaB_6). Изображения формировались с помощью детектора обратнорассеянных электронов (BSE) и детектора вторичных электронов (SE).

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония). Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2.3 \AA и по линиям – 1.4 \AA , максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ. В качестве источника электронов используется катод LaB_6 . При получении изображения высокого разрешения использовалась диафрагма объективной линзы 40 мкм в диаметре, что позволяло пропускать через оптическую систему микроскопа достаточное количество дифрагированных пучков. Для пространственной когерентности использовалась диафрагма конденсорной линзы диаметром 50 мкм. Средний диаметр пучка при получении изображения составлял приблизительно 100 нм (3 Spot size). Обзорные снимки получали при небольших увеличениях (5 000–20 000). Для более детального изучения структуры и наблюдения следов атомных плоскостей использовали прямое увеличение 400 000–600 000.

Для исследования частиц на подложке образцы готовили в поперечном сечении. Для того чтобы отрезать заготовку от исходного матери-

ала применяли ультразвуковую резку, режущим инструментом являлась пустая трубка с внутренним диаметром 3 мм. Резка проводится путем возбуждения кристаллов цирконата-титана свинца (PZT) на частоте 26 кГц. Средой резки является абразивная суспензия карбида бора. Ионное травление проводили с помощью установки PIPS II (Precision Ion Polishing System, Gatan) при ускоряющем напряжении 3 кэВ.

Оптическое пропускание монокристаллов флюорита как чистого, так и с нанесенными слоями исследовано в ИК- и терагерцовом диапазонах. Измерения выполнены на инфракрасном фурье-спектрометре Bruker IFS113v (IR FT) и лабораторном импульсном спектрометре терагерцового диапазона с временным разрешением (TDS), описанном в [19]. Получены спектры пропускания в областях прозрачности материала в ТГц- и среднем ИК-диапазонах. В области большого поглощения измерены спектры коэффициента отражения. Спектры отражения получены по отношению к референтному серебряному зеркалу с углом падения излучения на образец не больше 6° . Все измерения выполнены при температуре 20 °С. Разрешение в ИК-диапазоне 2 см^{-1} , в ТГц-диапазоне 0.2 см^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

Типичные данные АСМ представлены на рис. 1-3. Они незначительно варьируют от опыта к опыту. В целом наблюдается неоднородное покрытие поверхности подложки субмикронными частицами размером около 100–150 нм. Методом АСМ огранка частиц не выявлена. Наблюдаемая картина похожа на агломерацию частиц в образцах природных силицитов – образцах кремней и халцедонов [20].

Для образца, полученного в процессе осаждения при времени выдержки 1 час (образец № 1, рис. 1а), характерны образования размером 40–150 нм. Увеличение времени выдержки в маточном растворе до 24 часов (образец № 4) не приводит к существенному увеличению размеров образований (70–150 нм), однако, стоит отметить общее уплотнение агломератов и более четкие границы между отдельными образованиями.

В скоплениях частиц просматриваются агломерированные треугольные образования микронных размеров, которые соответствуют симметрии подложки (рис. 2). Данные РЭМ более информативны (рис. 3). Они позволяют разглядеть исходные мелкие (около 15 - 20 нм) ограненные

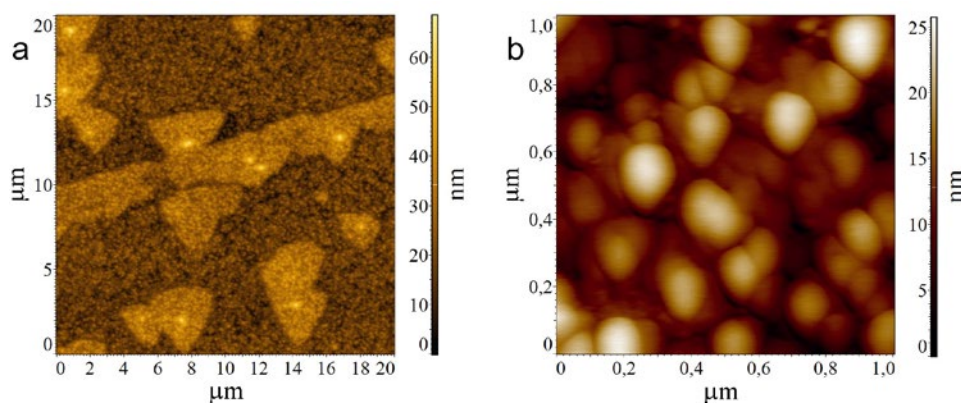


Рис. 2. АСМ изображения образца № 7, осаждение из промывного раствора, выдержка 2 недели

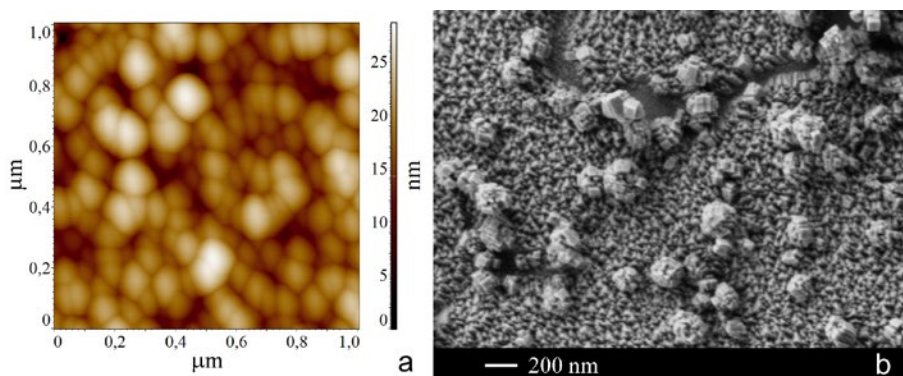


Рис. 3. Изображения в атомно-силовом (левый кадр) и растровом электронном микроскопах (правый кадр). Образец № 6, маточный раствор, выдержка 1 сутки

наночастицы, расположенные на подложке взаимно ориентировано. Субмикронные образования представляют собой их сростки.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) свидетельствуют о когерентном нарастании наночастиц флюорита, севших на монокристаллическую подложку. Кристаллографические плоскости частицы, севшие на монокристалл флюорита, имеют продолжение в объем подложки. Кроме того, частицы второго слоя осаждения также сохраняют ориентацию относительно частиц первого слоя.

Эти результаты подтверждают данные классического эксперимента Шубникова и Шаскольской [2, 16] об ориентированном нарастании малых частиц при их осаждении на поверхность большого кристалла.

Спектр оптического пропускания пластинки флюорита с осажденными на ней частицами флюорита содержит линии поглощения в областях 1450–1730 и 2850–2930 см^{-1} , отвечающие колебаниям молекул воды и гидроксила (рис. 5). Это закономерно, поскольку адсорбированная вода образует прочносвязанные слои на поверх-

ности наночастиц флюорита, полученных осаждением из водного раствора.

Проведена термическая обработка при 600 °С монокристаллической подложки флюорита с осажденным на ней слоем наночастиц CaF_2 . На рис. 6 представлены изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии образующихся слоев. Как и следовало ожидать, на-

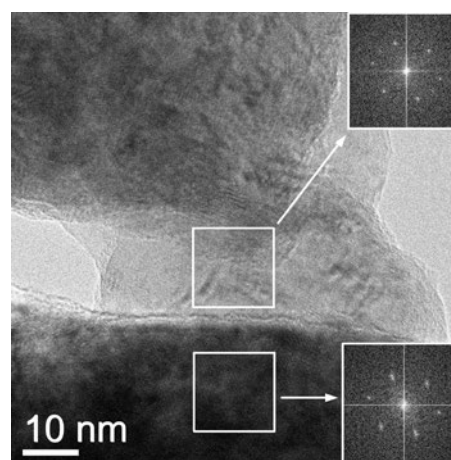


Рис. 4. ПЭМ микрофотография, образец № 1, серия «а»

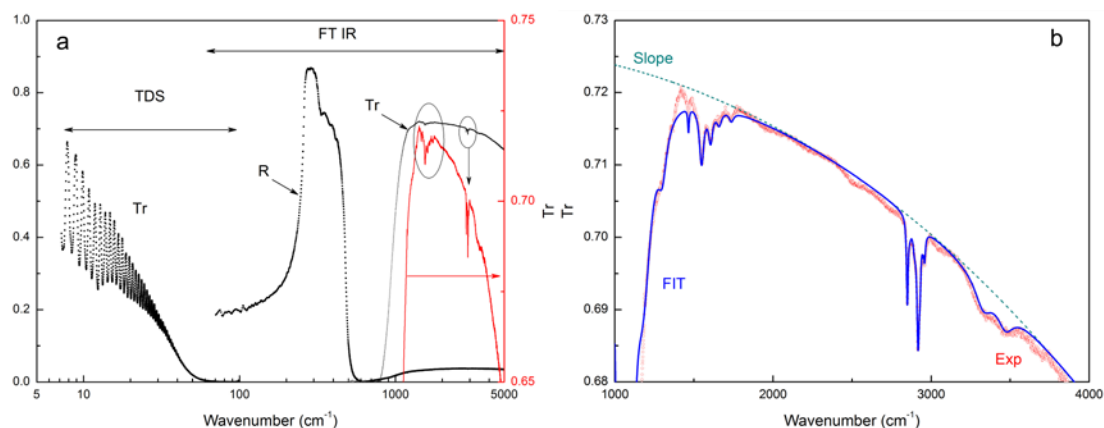


Рис. 5. Оптическое пропускание и отражение пластинки флюорита с осажденными на ней наночастицами, в видимом, ИК- и ТГц диапазонах

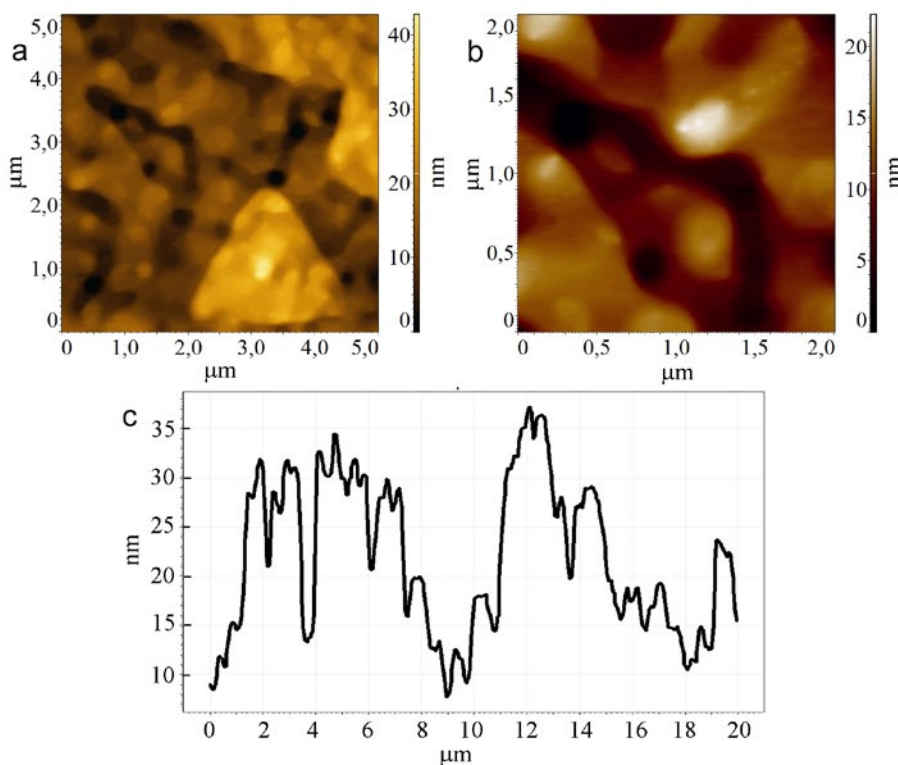


Рис. 6. АСМ изображения поверхности образца № 7, отожженного при 600 °С на протяжении 1 часа (а, б) и профиль сформировавшейся поверхности (с)

блюдается срастание исходных частиц, осажденных на поверхность подложки, с формированием единого непрерывного агломерата сложной топологии. Формирование слоя не дошло до конца. Профиль его имеет сложный характер, с сильными перепадами высот на уровне 10 - 30 нм (рис. 6в).

4. Выводы

Таким образом, осаждение наночастиц флюорита на поверхность монокристалла CaF₂ идет

ориентированно с когерентным прирастанием к поверхности монокристалла (рис. 4). Однако образование ассоциатов наночастиц в исходном коллоидном растворе способствует хаотическому осаждению на поверхности подложки субмикронных частиц (рис. 1–3). Формируемая в процессе осаждения структура после термообработки создает наноархитектуру сложной топологии. Это обстоятельство препятствует получению однородной монокристаллической пленки на поверхности монокристаллической подложки,

пригодной для использования в фотонике. Однако такая структура осаждаемой пленки может быть привлекательной, например, для создания катализаторов.

Заявленный вклад авторов

Федоров П. П. – планирование исследований, написание статьи. Маякова М. Н. – проведение синтезов. Гайнутдинов Р. В. – исследования методом атомно-силовой микроскопии. Табачкова Н. Ю. – исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Командин Г. А. – проведение оптических измерений. Баранчиков А. Е. – исследования методом растровой электронной микроскопии. Чернова Е. В. – оформление рисунков, текста статьи и сопутствующих материалов. Кузнецов С. В. – обсуждение результатов. Иванов В. К. – обсуждение результатов. Осико В. В. – идея экспериментов, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Colfen H., Antonietti M. *Mesocrystals and non-classical crystallization*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester; 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470994603>
- Иванов В. К., Федоров П. П., Баранчиков А. Е., Осико В. В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет неклассического механизма роста кристаллов. *Успехи химии*. 2014;83(12): 1204–1222. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22516822>
- De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., Penn R. L., Whitlam S., Joester D., Zhang H., Rimer J. D., Navrotsky A., Banfield J. F., Wallace A. F., Mielke F. M., Meldrum F. C., Colfen H., Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*. 2015;349(6247): aaa6760-1—aaa6760-8. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
- Garsio-Romero E., Soares M. A structure-based argument for non-classical crystal growth in natural clay minerals. *Mineralogical Magazine*. 2018;82: 171. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.031>
- Sushko M. L. Understanding the driving forces for crystal growth by oriented attachment through theory and simulations. *Journal of Materials Research*. 2019;34: 2914–2927 <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.151>
- Федоров П. П., Осико В. В. Связь ограничения кристаллов с механизмом их образования. Докла-

ды РАН. 2019;488(3): 253–255. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255>

7. Neira-Carrillo A., Vásquez-Quitral P., Sánchez M., Farhadi-Khouzani M., Aguilar-Bolados H., Yazdani-Pedram M., Colfen H. Functionalized multi-walled CNTs in classical and nonclassical CaCO₃ crystallization. *Nanomaterials*. 2019;9(8): 1169. <https://doi.org/10.3390/nano9081169>

8. Witts B. D., Clode P. L., Patel N. H., Schroder-Turk G. E. Nature's functional nanomaterials: Growth or self-assembly? *MRS Bulletin*. 1919;44(2): 106–112. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.21>

9. Zhou W. Reversed crystal growth. *Crystals*. 2019;9:7. <https://doi.org/10.3390/cryst9010007>

10. Liu Y., Geng H., Qin X., Yang Y., Zeng Z., Chen S., ... Kawazoe Y. Oriented attachment revised: Does a chemical reaction occur? *Matter*. 2019;1(3): 390–704. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.001>

11. Colfen H. Nonclassical nucleation and crystallization. *Crystals*. 2020;10(2): 61. <https://doi.org/10.3390/cryst10020061>

12. Bard A. B., Zhou X., Xia X., Zhu G., Lim M. B., Kim S. M., ... Pauzauskie P. J. A mechanistic understanding of non-classical crystal growth in hydrothermally synthesized sodium yttrium fluoride nanowires. *Chemistry of Materials*. 2020;32(7): 2753–2763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04076>

13. Mu Z., Tang R., Liu Z. Construction of inorganic bulks through coalescence of particle precursor. *Nanomaterials*. 2021;11(1): 241. <https://doi.org/10.3390/nano11010241>

14. Mashiach R., Weissman H., Avram L., Houben L., Brontvein O., Lavie A., Arunacalam V., Leskes M., Rybtchinski B., Bar-Shir A. In situ NMR reveals real-time nanocrystal growth evolution via monomer-attachment or particle-coalescence. *Nature Communications*. 2021;12(1): 229. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20512-6>

15. Федоров П. П., Иванов В. К., Осико В. В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц. *Доклады РАН*. 2015;465(3): 290–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565215330117>

16. Шубников А. В. *Как растут кристаллы*. М.-Л.: Изд. АН СССР; 1935. 176 с.

17. Маслов В. А., Чернова Е. В., Федоров П. П. Поиск раствор-расплавных сред для кристаллизации эпитаксиальных слоев флюорита. *Кристаллография*. 2020;65(4): 660–666. <https://doi.org/10.31857/S0023476120040153>

18. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., Воронов В. В., Ермаков Р. П., Баранчиков А. Е., Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16893056>

19. Командин Г. А., Гавдуш А. А., Гончаров Ю. Г., Породинков О. Е., Ноздрин В. С., Чучупал С. В., Спектор, И. Е. Электродинамические характеристики α -лактозы моногидрата в терагерцовом диапазоне. *Оптика и спектроскопия*. 2019;126(5): 596–603. [10.21883/OS.2019.05.47658.7-19](https://doi.org/10.21883/OS.2019.05.47658.7-19)

20. Гайнутдинов Р. В., Воронов В. В., Чернова Е. В., Маслов В. А., Маякова М. Н., Числов А. С., Новиков И. А., Федоров П. П. Кремни как наноструктурированные агрегаты халцедона. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2020;8: 10–19. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Маякова Мария Николаевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: mayakova@lst.gpi.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

Гайнутдинов Радмир Вильевич, к. ф.-мат., с. н. с. Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: rgaunutdinov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>.

Табачкова Наталия Юрьевна, к. ф.-мат. н., с. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ntabachkova@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>.

Командин Геннадий Анатольевич, д. ф.-мат. н., вед. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: gacomandin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1101-8225>.

Баранчиков Александр Евгеньевич, к. х. н., заведующий Лабораторией синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2378-7446>.

Чернова Елена Владимировна, м. н. с. Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Отдела нанотехнологий Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: e-chernova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., заведующий Лабораторией технологии наноматериалов для фотоники Отдела нанотехнологий Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Иванов Владимир Константинович, д. х. н., член-корреспондент Российской академии наук, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Осико Вячеслав Васильевич (1932–2019), Академик РАН, руководитель Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3338-6187>.

Поступила в редакцию 03.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.