

ISSN 0023-4761

Том 69, Номер 2

Март - Апрель 2024



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 2, 2024

Колонка главного редактора	171
----------------------------	-----

ОБЗОРЫ

Рентгеноструктурные исследования белков в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН <i>И. П. Куранова, А. А. Лашков, В. Р. Самыгина</i>	173
Электроиндуцированные фотонные структуры в холестерических и нематических жидких кристаллах <i>С. П. Палто, А. Р. Гейвандов, И. В. Касьянова, Д. О. Рыбаков, И. В. Симдянкин, Б. А. Уманский, Н. М. Штыков</i>	192
Кристаллы солей переходных элементов никеля и кобальта для оптических фильтров <i>В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, В. А. Коморников, Д. С. Матвеева, М. С. Ляникова, В. В. Гребенев, С. И. Ковалёв, А. Э. Волошин</i>	206

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Субнаносекундная рентгенодифракционная методика изучения лазерно-индуцированных поляризационно-зависимых процессов на КИСИ-Курчатов <i>М. В. Ковальчук, Е. И. Мареев, А. Г. Куликов, Ф. С. Пиляк, Н. Н. Обыденнов, Ф. В. Потёмкин, Ю. В. Писаревский, Н. В. Марченко, А. Е. Благов</i>	221
Рентгеновское малоугловое рассеяние в изучении структуры неупорядоченных наносистем <i>В. В. Волков, П. В. Конарев, М. В. Петухов, В. Е. Асадчиков</i>	230

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Микроструктура наночастиц золота, полученных из раствора золотохлористоводородной кислоты облучением пикосекундным лазером <i>А. Л. Васильев, А. Г. Иванова, В. И. Бондаренко, А. Л. Головин, В. В. Кононенко, К. Х. Ашиккалиева, Е. В. Заведеев, В. И. Конов</i>	243
Легирование золотом кристаллов ZnO при их росте методом пар–жидкость–кристалл <i>П. Л. Подкур, И. С. Волчков, Л. А. Задорожная, В. М. Каневский</i>	252

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Структура и проводимость допированных литием флюоритоподобных молибдатов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ <i>Е. И. Орлова, М. П. Трухачева, Т. А. Сорокин, В. Б. Кварталов, А. М. Антипин, Н. В. Лысков, Е. П. Харитонова, Н. Е. Новикова, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, В. И. Воронкова</i>	259
---	-----

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Олигомеризация белка I _H F в присутствии катионов металлов <i>А. М. Гордиенко, Л. А. Дадинова, М. В. Петухов, А. А. Можаяев, В. А. Манувер, В. Н. Лазарев, Э. В. Штыкова</i>	268
--	-----

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Новые подходы в томографической визуализации суставов, контрастированных с помощью рентгеноконтрастных наночастиц и лазерного излучения <i>А. И. Омельченко, И. Г. Дьячкова, Д. А. Золотов, А. А. Калоян, В. О. Шепелева, К. М. Подурец</i>	277
--	-----

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

- Ab initio* молекулярно-динамическое моделирование суперионного состояния твердого раствора $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$: особенности поведения фтор-ионной подрешетки
А. В. Петров, Ц. Цзи, И. В. Мулин, А. К. Иванов-Шиц 284
- Структура и оптические свойства кристаллов семейства лангасита $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$)
Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, А. П. Дудка, А. В. Бутахин, Б. А. Уманский, Н. С. Козлова, В. М. Касимова, Е. В. Забелина 290
-

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

- Локализация алюминия в слоях ZnO:Al , полученных методом магнетронного распыления
А. Ш. Асваров, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов 303
- Молекулярно-лучевая эпитаксия тонких пленок CdTe на Si и Al_2O_3
И. О. Кошелев, И. С. Волчков, П. Л. Подкур, Д. Р. Хайретдинова, И. М. Долуденко, В. М. Каневский 314
-

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

- Особенности синтеза наночастиц LiRF_4 ($R = \text{Er-Lu}$) методом высокотемпературного соосаждения и их фотолюминесцентные свойства
А. В. Кошелев, В. В. Артемов, Н. А. Архарова, М. S. Seyed Dorraji, Д. Н. Каримов 319
-

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

- Кристаллы линейных аценов: особенности парофазного роста и некоторые свойства
А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, М. С. Лясникова, А. С. Лесников, В. А. Постников 330
- Влияние концентрации активатора на спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики кристаллов ИАГ:Се
В. А. Федоров, Е. В. Антонов, И. Д. Веневцев, Е. С. Салтанова, Б. В. Набатов, В. М. Каневский 345
- Флюоритовые твердые растворы конгруэнтного характера плавления в системах $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--RF}_3$
И. И. Бучинская, П. П. Федоров 353
-

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

- Лабораторная рентгеновская микротомография: метод восстановления внутренней трехмерной структуры объектов различной природы
Д. А. Золотов, А. В. Бузмаков, И. Г. Дьячкова, Ю. С. Кривоносов, Ю. И. Дудчик, В. Е. Асадчиков 363
-

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476124020014, EDN: YUEANW

Уважаемые читатели!

Редколлегия журнала “Кристаллография” продолжает публикацию тематических номеров, посвященных росту, изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических материалов.

Предлагаемый вашему вниманию выпуск, посвященный 80-летию со дня основания Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, знакомит с исследованиями, выполненными при участии сотрудников Института.

Институту кристаллографии имени А.В. Шубникова в ноябре 2023 г. исполнилось 80 лет. За эти годы пройден огромный путь. Началась история в 1930 г., когда А.В. Шубников возглавил сектор кристаллографии в Институте геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В. Ломоносова. Затем в 1937 г. сектор был реорганизован в Лабораторию кристаллографии АН СССР. Во время Великой Отечественной войны Лаборатория активно работала на победу. Кристаллы сегнетовой соли и кварца, которые растили сотрудники Лаборатории, были жизненно необходимы для оборонной промышленности. Затем распоряжением Президиума АН СССР от 16 ноября 1943 г. на базе Лаборатории кристаллографии АН СССР создан Институт кристаллографии Академии наук СССР. Так в 1943 г. из небольшой лаборатории возник Институт кристаллографии, стал всемирно известным и единственным в мире институтом, занимающимся кристаллографией.

Институт кристаллографии на протяжении всей своей истории развивался и менялся в соответствии с теми задачами, которые ставились перед наукой руководством страны. Первым директором Института кристаллографии стал академик А.В. Шубников. При нем “лицом” Института кристаллографии были рост кристаллов, аналогичных природным, изучение их физических свойств (оптических, механических, электрических), классический рентгеноструктурный анализ и кристаллохимия минералов. Были не только выращены, но и разработаны технологии роста таких необходимых промышленности кристаллов, как кварц, рубин, сапфир. В 1956 г. был организован

профильный журнал “Кристаллография”, в котором были опубликованы и продолжают публиковаться важнейшие научные результаты в области исследования кристаллов.

Б.К. Вайнштейн, став в 1962 г. директором Института кристаллографии, продолжил традиции А.В. Шубникова, направляя развитие кристаллографии как науки, объединяющей исследования роста, структуры и свойств кристаллов. Институт кристаллографии под руководством академика Б.К. Вайнштейна стал знаменит своими работами в области выращивания, изучения структуры и свойств биоорганических объектов. Были развиты новые методы изучения атомной и реальной структуры конденсированных сред (включая рентгеноструктурный анализ белков, малоугловое рассеяние, электронную микроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, топографию и др.), новые технологии роста кристаллов, не имеющих природных аналогов, например лазерных. Космическая тема в работе Института началась с 1976 г. с кристаллизации водорастворимых кристаллов $KAl(SO_4)_2$ на станции “Салют 5”. Работы по кристаллизации различных белков в космосе продолжаются и в настоящее время, что позволяет получать совершенные кристаллы белков и расшифровать их структуру.

Благодаря предвидению и усилиям члена-корреспондента М.В. Ковальчука, который стал директором в 1998 г., Институт кристаллографии смог пережить тяжелые времена 90-х и не только продолжил свое развитие, но занял ключевые позиции в реализации научно-технических проектов государственной важности, связанных с мегаустановками. Речь идет об оснащении и использовании специализированных источников синхротронного рентгеновского излучения и нейтронов.

В новый, XXI век Институт кристаллографии вступил обновленным, с научной тематикой, соответствующей вызовам нового времени. В этот момент сформировались три приоритетных направления исследований, ориентированных на новые направления развития науки, но при этом сохранившие преемственность научного опыта и традиций:

– нано- и биоорганические материалы (получение, синтез, структура, свойства, методы диагностики на основе рентгеновского и синхротронного излучения, электронов, нейтронов и зондовой микроскопии);

– фундаментальные аспекты образования кристаллических материалов и наносистем, их реальная структура и свойства;

– новые кристаллические и функциональные материалы.

Сохранив полную преемственность, например, в работах по росту неорганических кристаллов и пленок со времен А.В. Шубникова, в развитии белковой кристаллографии, начатой Б.К. Вайнштейном, М.В. Ковальчуком был совершен переход на качественно новый уровень исследований. Переход в исследованиях от неорганики к биорганике был бы невозможен без использования уникальных возможностей мощных источников рентгеновского и нейтронного излучений, создания уникальных методик “слежения” за отдельными атомами с помощью фазочувствительных методов на основе многоволновой дифракции, полного внешнего отражения и стоячих рентгеновских волн.

Также в это время развивается принципиально новая методология научных исследований, основанная на междисциплинарности важнейших научных направлений. Расширяется использование уникальных мегаустановок – в первую очередь мощных источников рентгеновских и нейтронных пучков – синхротронов, лазеров на свободных электронах. Все это открывает широчайшие возможности по определению положения атомов в пространстве, изучению кинетики их движения с фемтосекундным временным разрешением, например в процессе химических реакций.

В 2016 г. Институт кристаллографии был преобразован в ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в форме присоединения к нему Института проблем лазерных и информационных технологий РАН, Института систем обработки изображений РАН и Центра фотохимии РАН. Основной задачей ФНИЦ стало выполнение на мировом уровне полного цикла междисциплинарных фундаментальных и прикладных научных исследований в области кристаллографии, фотоники, природоподобных технологий, аддитивных технологий, супрамолекулярной химии. Цель этих исследований – создание принципиально нового поколения функциональных материалов и разработка качественно новых технологий с учетом современных и перспективных государственных потребностей для обеспечения технологического превосходства и укрепления безопасности России. Выполнение этих задач было бы невозможно без тесного и плодотворного сотрудничества с Курчатовским институтом (НИЦ КИ). Институт кристаллографии выполняет грант в рамках реализации ФНТП “Программы синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры”, разрабатывает уникальное оборудование для Российских синхротронов, совместно с НИЦ КИ. Поэтому совершенно естественным было решение правительства РФ в феврале 2023 г. о переходе ФНИЦ под ведомство НИЦ КИ, а затем в июле этого года в состав НИЦ КИ. Таким образом, кристаллография, междисциплинарная и обновленная, продолжит свое развитие в научной системе нового времени.

*Главный редактор, член-корреспондент РАН
Профессор М.В. Ковальчук*

*Приглашенный редактор выпуска
доктор физ.-мат. наук В.М. Каневский*

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЛКОВ В ИНСТИТУТЕ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

© 2024 г. И. П. Куранова¹, А. А. Лашков^{1,*}, В. Р. Самыгина¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alashkov83@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Становление и развитие рентгеновской кристаллографии макромолекул или белковой кристаллографии является одним из выдающихся достижений науки в XX веке. Возможность на атомном уровне определить пространственную структуру макромолекул белков и нуклеиновых кислот обеспечило стремительное развитие молекулярной биологии, биохимии, биоинженерии, биотехнологии, позволило достичь современного уровня фармакологии. В обзоре рассмотрены результаты ряда исследований белковых структур, выполненных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, начиная с 60-х гг. прошлого века и проводимых в настоящее время.

DOI: 10.31857/S0023476124020025, EDN: YTYTUV

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Структура леггемоглобина
 2. Структуры каталаз
 3. Пиридоксальные ферменты
 4. Неорганические пирофосфатазы
 5. Аспарагиназы
 6. Кристаллизация белков в условиях микрогравитации
 7. Карбоксипептидазы
 8. Структура аллергена Der_p_3
 9. Фосфопантетеин аденилилтрансфераза *Mycobacterium tuberculosis*
 10. Нуклеозидфосфорилазы
 - 10.1. Пуригидролизфосфорилазы
 - 10.2. Уридинфосфорилазы
 - 10.3. Тимидинфосфорилазы и широкоспецифичная пиримидинфосфорилаза
 11. Церулоплазмин
 12. Токсин из яда очковой кобры
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Становление и развитие рентгеновской кристаллографии макромолекул, так называемой

белковой кристаллографии, является одним из выдающихся достижений науки в XX веке. Возможность на атомном уровне определить пространственную структуру макромолекулы, используя дифракционную картину от монокристалла, обеспечило стремительное развитие молекулярной биологии, биохимии, биоинженерии, биотехнологии, позволило достичь современного уровня фармакологии.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) стал первым методом, примененным для определения пространственной структуры макромолекул. В настоящее время для этой цели также используются методы электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), но до сих пор РСА сохраняет свое ведущее значение. Из 250 тыс. пространственных структур биомacroмолекул, депонированных в международную базу данных, ~80% определены этим методом.

В 1913 г., на следующий год после открытия Лауэ дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, Брэгг определил структуру кристалла поваренной соли [1]. Вскоре последовала расшифровка структур ряда сложных органических молекул, в том числе физиологически активных. В 1957 г. Дороти Кроуфорд-Хочкин была присуждена Нобелевская премия за расшифрованные в 1949 г. пространственные структуры пенициллина и витамина B12 [2]. Однако только в 1934 г. была получена первая рентгенограмма от белкового кристалла — пепсина [3]. Это показало, что белок имеет упорядоченную

и одинаковую структуру для всех своих молекул. Однако возможность интерпретации дифракционных картин от белковых кристаллов появилась лишь в 1954 г. благодаря работам Грина Ингрема и Макса Перутца, которые предложили способ решения фазовой проблемы в РСА белков, названный методом полиизоморфного замещения [4].

Первая структура белка миоглобина кашалота была расшифрована Джоном Кендрию только в 1958 г., сначала с разрешением 6 Å [5], а в 1960 г. с разрешением 2 Å [6]. В этом же году М. Перутцем была определена электронная плотность и расшифрована пространственная структура гемоглобина с разрешением 5 Å [7]. За эти работы в 1962 г. М. Перутц и Дж. Кендрию стали лауреатами Нобелевской премии.

В 1958 г., когда была опубликована первая белковая структура и который можно считать годом рождения белковой кристаллографии, директором Института кристаллографии АН СССР (ИК РАН) Борисом Константиновичем Вайнштейном был подписан приказ о создании первой в СССР лаборатории структуры белка, первым заведующим которой он стал. Эксперименты со сложными биологическими объектами с применением нового, развивающегося физического метода требовали объединения специалистов разных областей и поэтому коллектив созданной лаборатории включал в себя физиков, химиков, биологов и математиков. Были созданы условия и подготовлены специалисты для проведения полного цикла работ по белковой кристаллографии: выделения, очистки белков, выращивания белковых кристаллов, приготовления тяжелоатомных изоморфных производных, получения дифракционных наборов, расшифровки структур и построения моделей молекул. Широкий круг контактов лаборатории с биологическими институтами Академии наук и некоторыми зарубежными институтами позволил начать совместные проекты по изучению структур и функций ряда белков.

В содружестве с Институтом физиологии растений был начат проект по кристаллизации леггемоглобина — растительного аналога гемоглобина из клубеньков азотфиксирующих растений, с Институтом молекулярной биологии — по исследованию аспартаттрансаминаотрансферазы и рибонуклеазы, с Институтом экспериментальной медицины было начато исследование церулоплазмينا, с Институтом генетики и селекции промышленных микроорганизмов — карбоксипептидазы, с Институтом биохимии Берлинского университета им. Гумбольдта — неорганической пирофосфатазы дрожжей и т.д.

После того как в 1971 г. был организован Международный банк белковых данных (PDB), к 1980 г. из 100 структур, представленных в базе, шесть были депонированы сотрудниками ИК РАН.

Результаты первых исследований, проведенных в ИК РАН, были высоко оценены Международным кристаллографическим сообществом, что позволило совместно с Институтом белка РАН в 1986 г. провести в г. Пущино Международную школу по молекулярной биологии, в работе которой приняли участие и прочитали лекции наиболее известные в то время ученые в области белковой кристаллографии (проф. Г. Додсон, М. Россман, Т. Бланделл и др.).

1. СТРУКТУРА ЛЕГГЕМОГЛОБИНА

Первым белком, который был выделен, очищен и закристаллизован в лаборатории белковых структур и для которого была установлена пространственная структура, стал леггемоглобин (ЛБ) [8–11]. Пространственная структура ЛБ была первой не только в ИК РАН, но и входила в небольшое число первых установленных к тому времени белковых структур.

В клубеньках бобовых растений, инокулированных бактериями *Rhizobium sp.*, ЛБ обеспечивает диффузию кислорода к азотфиксирующим бактероидам. Обладая высоким сродством к кислороду, ЛБ поддерживает уровень кислорода, достаточно высокий для протекания реакций окислительного фосфорилирования в бактероидах и достаточно низкий, чтобы не вызвать инактивацию нитрогеназного комплекса, работающего в анаэробных условиях. Уже по структуре ЛБ, установленной при разрешении 5 Å [11], стало ясно, что полипептидная цепь белка свернута таким же образом, как в гемоглобинах животных. Обнаруженная впервые гомология пространственных структур гемоглобинов животного и растительного происхождения позволила предположить, что общие предшественники этих белков существовали более 1.3 миллиарда лет назад, когда царство растений отделилось от животного мира. Отметим, что такой консерватизм пространственной структуры в гемоглобинах проявился на фоне небольшой гомологии первичной структуры.

Расшифрованные позднее при высоком разрешении структуры ЛБ (рис. 1) в дезокси- и оксиформах в комплексе с низкомолекулярными лигандами (CO, NO, CN⁻, F⁻) и с крупными органическими молекулами (нитробензол, никотиновая кислота) позволили установить особенности строения гемового кармана ЛБ, ответственные за высокое сродство белка к кислороду [12–16].

2. СТРУКТУРЫ КАТАЛАЗ

Большой цикл работ был проведен по кристаллизации и изучению структуры другой группы гемсодержащих белков — каталаз. В то время каталазы были самыми большими по размерам

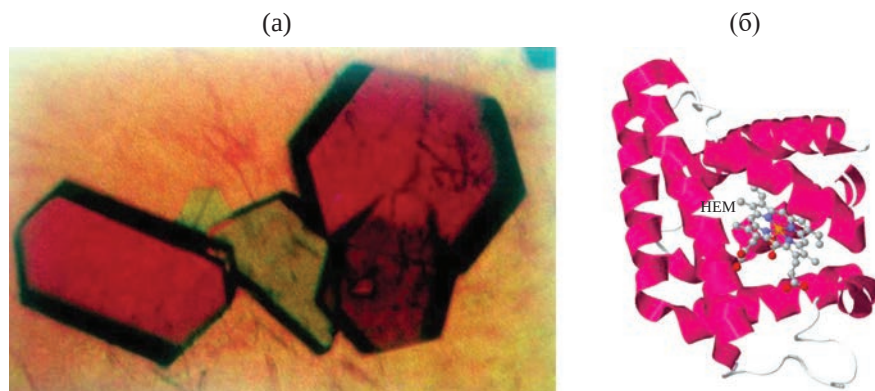


Рис. 1. Кристаллы (а) и структура (б) леггемоглобина (PDB ID: 1LH1).

молекулами белков (250–300 кДа), исследованными методом РСА.

Каталазы катализируют один из самых быстрых ферментативных процессов — разложение перекиси водорода на воду и кислород. Каталазы обнаружены во всех растениях, животных и в большинстве аэробных бактерий, где происходят процессы клеточного дыхания с участием цитохромов, т.е. где в результате восстановления кислорода образуется перекись водорода, токсичная для клетки. Защита клетки от повреждающего действия перекиси водорода — основная функция каталаз. Структуры двух гемовых каталаз (из грибов *Penicillium vitale* и из микроорганизма *Micrococcus lysodeikticus*) первоначально были установлены при разрешении 3 Å, а позже уточнены при разрешении 2 и 1.5 Å [17–18].

Каталаза *Penicillium vitale* была первым белком, закристиализованным с использованием нового ультрацентрифужного метода кристаллизации, разработанного в ИК РАН. Поскольку данные не только о третичной, но и о первичной структуре ферментов этого семейства отсутствовали, аминокислотная последовательность первоначально была расшифрована по карте электронной плотности. Позже было показано, что укладка полипептидной цепи гемовых каталаз является уникальной и неизменной в течение всего эволюционного периода. Она была названа каталазным типом свертывания.

Впервые была исследована структура димарганцевой каталазы из термофильной бактерии *Thermus thermophilus*, относящейся к семейству негемовых каталаз, содержащих в активном центре два иона марганца [19]. Анализ структур, решенных при разрешении 3 и 1 Å, позволил сделать предположение о местах присоединения перекиси водорода и предложить пространственный механизм реакции.

3. ПИРИДОКСАЛЕВЫЕ ФЕРМЕНТЫ

В содружестве с Институтом молекулярной биологии проводилось изучение белка, относящегося

к семейству пиридоксальных ферментов — аспаратаминотрансферазы (ААТФ) [20].

Пиридоксальные ферменты, содержащие пиридоксаль-5'-фосфат (активная форма витамина В6) в качестве кофактора, регулируют процессы метаболизма аминокислот, катализируя реакции трансаминирования, альдольного расщепления, рацемизации, α -, β -, γ -элиминирования. Катализ с участием этих ферментов включает в себя ряд последовательных стадий. Из-за обратимости реакций они представляют интерес в качестве высокоспецифичного катализатора для получения сверхчистых препаратов аминокислот. ААТФ катализируют обратимую реакцию переноса аминокислотной группы от аспартата к кетоглутарату. Пространственная структура ААТФ сердца кур установлена при разрешении 2.8 Å. Несколько позже была определена структура других ферментов этой группы — тирозинфеноллазы *Erwinia herbicola* и триптофаназы *Proteus vulgaris*.

Анализ трехмерных структур пиридоксальзависимых ферментов выявил изменения конформации белковой глобулы и кофермента в процессе катализа, позволил более детально представить пространственный механизм этой сложной многостадийной реакции и проследить конформационные изменения, сопровождающие переход пиридоксальной формы в пиридоксаминую.

4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИРОФОСФАТАЗЫ

Большой вклад был внесен в изучение структуры неорганических пирофосфатаз (НПФ). Работы по кристаллизации и изучению структуры и свойств НПФ дрожжей проводились в содружестве с Институтом биохимии Берлинского университета им. Гумбольдта [21–26].

НПФ, относящиеся к ферментам фосфорного обмена, участвуют в процессах, сопровождающих биологическое превращение энергии в живых организмах, обеспечивая перенос фосфатных групп.

Основная реакция, катализируемая растворимыми пирофосфатазами — гидролиз макроэргической фосфоангидридной связи неорганического пирофосфата (PPi) до ортофосфата. PPi образуется как продукт реакций биосинтеза, протекающих с участием АТФ, и является важным компонентом клеточного метаболизма. Концентрация PPi влияет на уровень цикло-АМФ, воспроизводство генетической информации, процессы минерализации тканей. Гидролиз PPi в реакциях биосинтеза приводит к тому, что две высокоэнергетические связи расходуется на каждую вновь образующуюся связь биополимера, что делает практически необратимым биосинтез ДНК, РНК и белков. НПФ, содержащиеся в мембранах митохондрий или в хроматофорах фотобактерий, катализируют энергозависимый синтез PPi. Последующий гидролиз PPi сопрягается с переносом протона через мембрану и возникновением мембранного потенциала. Все НПФ являются металлозависимыми ферментами: присутствие двухвалентных ионов металла абсолютно необходимо для их активности.

Установленная пространственная структура НПФ дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* была первой для белков этого семейства [23, 25–27]. Описано строение активного центра фермента, локализовано положение связанных ионов металла. Анализируя результаты, удалось различить, какие из ионов металла были первоначально связаны с ферментом, а какие присоединились к субстрату. Были объяснены причины инактивации фермента ионами кальция. На основании анализа структуры были уточнены предлагавшиеся ранее кинетические схемы катализа пирофосфатазой и уточнен ранее предложенный механизм реакции [28–32].

Впервые была выделена, охарактеризована и закристаллизована пирофосфатаза из термофильного штамма *Thermus thermophilus*, превосходящая по термостабильности остальные ферменты этого семейства [33, 34]. Структура этого фермента была определена при разрешении 2 Å [35].

Несколько позже изучение белков семейства пирофосфатаз было продолжено совместно с Институтом физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ на примере пирофосфатазы *E. coli* [36, 37]. В опытах по кристаллизации пирофосфатазы *E. coli* были разработаны методы улучшения качества кристаллов. Путем нескольких циклов обратимого перезамораживания кристаллов удалось улучшить дифракцию до разрешения ~1 Å. Этот подход был использован, чтобы получить комплекс фермента с ингибитором — ионом кальция и субстратом. Структура позволила предположить механизм ингибирования пирофосфатазы [38]. Другой ингибитор, фторид-ион, был использован для исследования промежуточных стадий ферментативной реакции с использованием того

же подхода. Перезамораживание в криорастворе, не содержащем фторид-ион, позволило запустить ферментативную реакцию и получить несколько структур с продуктом реакции в активном центре [39]. Позднее была получена структура пирофосфатазы *V. cholerae* [40].

Строение активного центра во всех четырех исследованных пирофосфатазах оказалось весьма сходным. Общие закономерности, установленные для этих структур, помогли определить, какие структурные элементы изменяются у пирофосфатаз из других организмов [41]. На основе сравнения структур были выявлены причины, способствующие повышению термостабильности ферментов, что позволяет планировать эксперименты по получению мутантных форм.

5. АСПАРАГИНАЗЫ

Совместно с Институтом биомедицинской химии РАМН и Институтом генетики и селекции промышленных микроорганизмов исследованы пространственные структуры ферментов семейства аспарагиназ. Белки семейства аспарагиназ катализируют превращение аспарагина в аспарагиновую кислоту и аммиак. Интерес к изучению этих белков связан с их широким применением при терапии острых лимфобластных лейкозов. Терапевтическое действие аспарагиназы связано с тем, что в клетках опухолей отсутствует фермент аспарагинсинтетаза, и отсутствие одной из аминокислот — аспарагина — нарушает биосинтез белка в раковых клетках. Однако противоопухолевое действие аспарагиназы сопровождается рядом токсических эффектов, зависящих главным образом от ее способности наряду с аспарагином катализировать гидролиз глутамина до глутаминовой кислоты. Глутамин является главным переносчиком аминокрупп и понижение его содержания отрицательно сказывается на состоянии организма. Поэтому одна из целей изучения аспарагиназ связана с потребностью конструирования фермента, обладающего высокой аспарагиназной и минимальной глутаминазной активностью.

Были выращены кристаллы и установлены пространственные структуры обладающих уменьшенной глутаминазной активностью аспарагиназ *Erwinia carotovora* и мутантной формы аспарагиназы *Wolinella succinogenes* как в свободном состоянии, так и в комплексах с продуктами реакции — аспарагиновой и глутаминовой аминокислотами.

Аспарагиназа *Erwinia carotovora* имеет высокую противоопухолевую активность, низкую токсичность и в течение ряда лет успешно применяется при лечении острой лимфобластной лейкемии. Структура апоформы фермента была определена при разрешении 3 Å (рис. 2), структура комплексов с L-аспарагиновой и L-глутаминовой

кислотами — при разрешении 1.9 и 2.2 Å соответственно [42, 43]. Описана укладка полипептидной цепи в субъединицах тетрамерной молекулы фермента, локализованы активные центры. Описаны конформационные изменения, сопровождающие связывание продуктов реакции. Показано, что ключевые аминокислотные остатки (**а.о.**) активного центра, треонин и тирозин, находятся в подвижной петле и сближаются друг с другом при образовании закрытой каталитически активной формы в результате перемещения подвижной петли, происходящего при связывании субстратов. Было показано, что в связывании обоих продуктов реакции участвуют одни и те же а.о. активного центра, но расположение большего по размеру лиганда — глутаминовой кислоты относительно каталитически важных остатков менее благоприятно для протекания реакции.

Мутантная форма аспарагиназы *Wolinella succinigenes* (**WASm**), которая содержала две замены V23Q и K24T в подвижной петле, ограничивающей активный центр, и обладала на порядок меньшей по сравнению с исходным ферментом глутаминазной активностью при полном сохранении аспарагиназной, была получена в 2016 г. группой исследователей из Государственного научно-исследовательского института генетики и селекции промышленных микроорганизмов [44]. Чтобы проследить, каким образом введенные замены влияют на соотношение активностей, были определены пространственные структуры апоформы мутанта и его комплексов с аспарагиновой и глутаминовой аминокислотами. Структура апоформы фермента уточнена при разрешении 1.7 Å, структуры комплексов WASm/Asp и WASm/Glu при 1.65 и 2.0 Å соответственно [45]. Оказалось, что три субъединицы тетрамерной молекулы WASm/Asp находятся в каталитически активной, закрытой конформации, в то время как в комплексе WASm/Glu все четыре субъединицы имеют неактивную открытую форму. Моделирование положения а.о. Gln23 и Thr24 с использованием координат исходного фермента (PDB ID: 5K3O) показало, что боковые цепи а.о. образуют ряд коротких контактов с соседней субъединицей димера. Это может увеличивать подвижность петли и препятствовать образованию закрытой конформации при связывании субстрата большого объема: глутамин. Кроме того, после введения замен V23Q, K24T существенно меняется и электростатический потенциал поверхности на данном участке пространственной структуры.

Методом молекулярной динамики (МД) была исследована L-аспарагиназа *Wolinella succinigenes* дикого типа и ее мутантная форма: V23Q/K24T. Показано, что подвижность атомов мутантной формы белка существенно выше подвижности атомов белка дикого типа. Выявлены элементы структуры белка, подвижность которых наиболее сильно

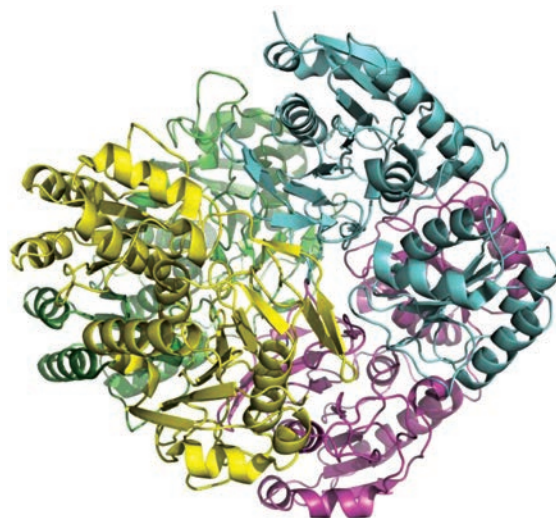


Рис. 2. Пространственная структура аспарагиназы из *Erwinia carotovora* (PDB ID: 1ZCF).

меняется при введении мутаций. Увеличение подвижности мобильной петли может быть одной из причин, влияющих на изменение субстратной специфичности мутантной формы L-аспарагиназы [46].

6. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЛКОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Развитию в ИК РАН структурных исследований белков, важных для медицины и биотехнологии, в начале XXI века способствовало расширение возможностей улучшения дифракционного качества кристаллов благодаря проведению экспериментов по их росту в условиях невесомости. Эксперименты по кристаллизации белков на космических летательных аппаратах, в том числе на российской космической станции “Мир”, проведенные в период 1981–1996 гг., показали, что дифракционное качество белковых кристаллов, выращенных при низкой гравитации, превосходит качество контрольных наземных кристаллов [47]. Этот эффект зависит главным образом от особенностей транспорта при низкой силе тяжести белковых молекул, имеющих высокую молекулярную массу и низкую диффузионную подвижность, к растущему кристаллу [48].

С 2005 г. ИК РАН участвует в совместном с ЦНИИ МАШ Роскосмоса проекте “Кристаллизатор” по выращиванию кристаллов высокого качества на Российском сегменте Международной космической станции (МКС). Значительная часть кристаллов белков, изучаемых в этот период, выращена в рамках этого проекта [49–54].

Для проводимых в космосе экспериментов в конструкторском бюро ИК РАН были разработаны кристаллизаторы Модуль 1, Модуль 3 и изучены

условия роста кристаллов в этих аппаратах на земле и в невесомости. Выращенные в невесомости в кристаллизаторе Модуль 1 кристаллы формиатдегидрогеназы *Arabidopsis thaliana*, рекомбинантного инсулина, карбоксипептидазы и ряда других белков превосходили наземные по размеру и дифракционному качеству [50, 51]. В аппарате Модуль 3 в невесомости с использованием искусственной графоэпитаксии была выращена пленка из кристаллов каталазы *Penicillium vitale* [54]. Таким образом, впервые для выращивания кристаллов белков был применен метод искусственной эпитакисии.

С 2009 г. и по настоящее время эксперименты по выращиванию кристаллов белков высокого качества проводятся на МКС и в японском модуле КИВО совместно с японским аэрокосмическим агентством JAXA.

К белкам, структуры которых определены с использованием кристаллов, выращенных в невесомости, относятся и карбоксипептидазы, исследование которых продолжается в настоящее время [52, 55].

7. КАРБОКСИПЕПТИДАЗЫ

Изучение белков семейства металлокарбоксипептидаз было начато совместно с Институтом генетики и селекции промышленных микроорганизмов, где была выделена карбоксипептидаза (КП) *Thermoactinomyces vulgaris* (КПТ) — первая КП из микроорганизмов [56].

Металлокарбоксипептидазы, содержащие атом цинка в активном центре и катализирующие отщепление С-концевого а.о. от белков и пептидов, выполняют разнообразные функции в живых организмах. Регуляторные КП осуществляют процессинг нейропептидов и прогормонов, регулируют активность пептидных гормонов, участвуют в изменении взаимодействий белок–белок. КП плазмы крови принимают участие в каскаде реакций, приводящих к образованию тромбов и развитию инфаркта. Благодаря этому ингибиторы КП применяются для купирования сердечных приступов. Классическими объектами энзимологии являются пищеварительные панкреатические карбоксипептидазы А и В (КПА и КПВ). Постоянный интерес к изучению КПВ связан с ее использованием в биотехнологии при производстве инсулина, а также в качестве модели при разработке селективных ингибиторов регуляторных КП.

Пространственная структура КПТ показала, что микробные ферменты имеют укладку полипептидной цепи и строение активного центра, сходное с панкреатическими КП [57, 58]. Однако карбоксипептидазы А, В и Т существенно различаются по субстратной специфичности: КПА отщепляют только отрицательно заряженные С-концевые

а.о., КПВ — положительно заряженные, а КПТ отличается более широкой специфичностью, отщепляя С-концевые гидрофобные и положительно заряженные а.о., хотя последние и с меньшей скоростью. Поэтому данная группа КП оказалась удобным объектом для изучения структурных основ селективности ферментов [59]. Понимание механизмов, обеспечивающих избирательность действия ферментов, дает возможность конструировать ферменты с желаемыми свойствами, что представляет важную цель практической энзимологии. Применительно к КП это представляет существенный интерес для конструирования более совершенного фермента процессинга инсулина.

По имеющимся представлениям субстратная специфичность КП в значительной степени определяется составом и пространственным строением S1'-субсайта, или центра первичной специфичности, где связывается отщепляемый а.о. Поскольку при сходном строении каталитического центра КПТ отличается от КПВ только пятью заменами в S1'-субсайте, можно было предполагать, что замена этих остатков КПТ на КПВ изменит селективность КПТ. Был приготовлен мутант КПТ с карманом первичной специфичности КПВ и его строение подтверждено определением структуры. Однако замена этих остатков в КПТ не изменила селективность фермента [60].

Сравнение КПВ и КПТ показало, что в S1'-субсайте КПТ участки, связывающие гидрофобные и положительно заряженные субстраты, пространственно разделены. В результате гидрофобный фрагмент оказывается преимущественно в гидрофобном окружении, а заряженная гуанидиновая группа непосредственно или через молекулы воды взаимодействует с кластером полярных аминокислот, связанных между собой системой водородных связей. Благодаря такому разделению фермент оказывается эффективным при гидролизе и гидрофобных, и положительно заряженных аминокислот [60]. Следовательно, на первичную специфичность фермента влияют не только аминокислотные остатки S1'-субсайта.

Чтобы локализовать все а.о., участвующие в связывании субстрата, были получены и исследованы кристаллические комплексы КПТ с аналогами гидрофобных и положительно заряженных субстратов, а также с соединениями, отражающими состояние активного центра на промежуточных стадиях реакции (рис. 3) [61–65]. В молекуле КПТ были идентифицированы субсайты S1', S2', S1', где связываются две предшествующих расщепляемой связи и С-концевой а.о.

На основе анализа взаимодействия связанных лигандов с ферментом определены а.о. — потенциальные детерминанты специфичности КПТ и предложены позиции точечных мутаций, которые

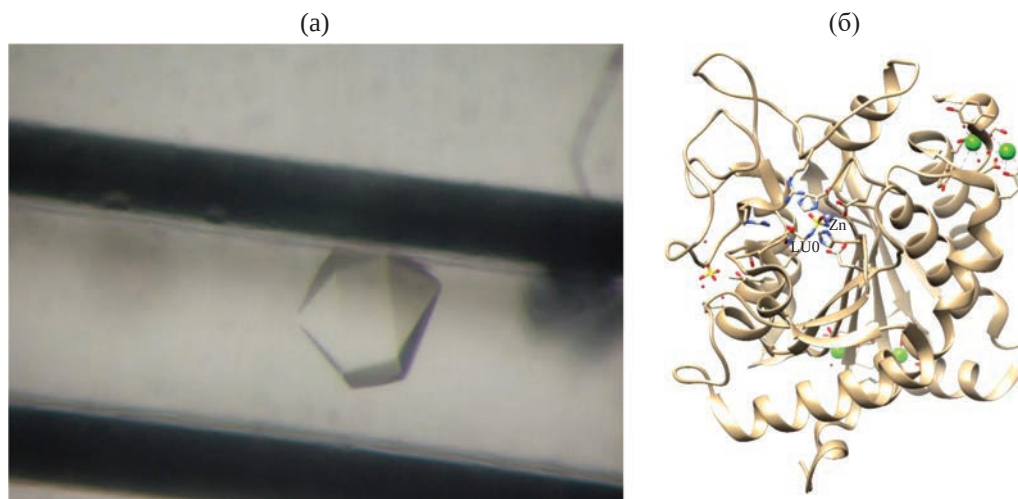


Рис. 3. Кристаллы (а) и пространственная структура (б) карбоксипептидазы Т в комплексе с N-сульфоамил-L-лейцином (LU0, PDB ID: 6GO2).

могут изменить селективность фермента. Один из мутантов, приготовленный согласно этим рекомендациям: L211N, катализирует отщепление положительно заряженного субстрата со скоростью, превышающей скорость катализа ферментом дикого типа более чем на порядок [65]. В [66] было показано влияние а.о. петли, закрывающей активный центр, на селективность КП.

8. СТРУКТУРА АЛЛЕРГЕНА Der_p_3

При разрешении 2.25 Å установлена пространственная структура другой протеазы: аллергена Der_p_3 из клещей домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* [67] (рис. 4).

К аллергенам относят антигены белковой природы, вызывающие аллергию и обладающие способностью связываться с иммуноглобулином Е (IgE). Белки из клещей домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* составляют большую часть домашних аллергенов и являются одним из главных факторов, ответственных за развитие аллергии и бронхиальной астмы во всем мире. Задача распознавания антигенных участков белков является ключевой при создании синтетических вакцин, иммунодиагностических тестов и производстве антител. Структурная информация используется для поиска эпитопов и прогнозирования аллергенной активности. Поэтому данные о пространственной структуре белков-аллергенов представляют существенный интерес.

Белок Der_p_3 является одним из ключевых аллергенов, выделенных из клещей *Dermatophagoides pteronyssinus*. Имеются данные, что Der_p_3 взаимодействует с дыхательным эпителием, а также участвует в активации кальциевых каналов.

Согласно аминокислотной последовательности, Der_p_3 относится к семейству сериновых протеаз: гомология между аминокислотными последовательностями Der_p_3 и трипсином быка составляет 36.8%. Наибольшие различия в конформации а.о. наблюдаются в области разупорядоченных цепей. В отличие от большинства аллергенов полипептидная цепь Der_p_3 не содержит гликозилированных участков. Для рентгеноструктурного исследования была разработана методика получения рекомбинантного белка [68]. Известно, что белок Der_p_3 подвергается автолизу, поэтому наряду с нативным белком была приготовлена мутантная форма S196A, в которой а.о. серина активного центра заменен на аланин. Мутантная форма оказалась стабильной и сохранила способность связываться с IgE, поэтому более пригодна для терапевтических целей. Укладка полипептидной цепи в молекуле аллергена типична для белков семейства трипсина. Молекула состоит из двух доменов, каждый из которых содержит β -баррел. Домены, между которыми расположен активный центр, связаны длинной разупорядоченной петлей. По сравнению с трипсином полипептидная цепь содержит дополнительную α -спираль, а также имеются несколько вставок и делеций. Наибольшие различия наблюдаются в конформации разупорядоченных цепей.

9. ФОСФОПАНТЕТЕИН АДЕНИЛИЛТРАНСФЕРАЗА *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS*

Фосфопантетеин аденилилтрансфераза *Mycobacterium tuberculosis* (PPAT) катализирует предпоследнюю стадию пятистадийного биосинтеза кофермента А (CoA) — обратимый перенос аденильной группы аденозинтрифосфата (АТФ) на

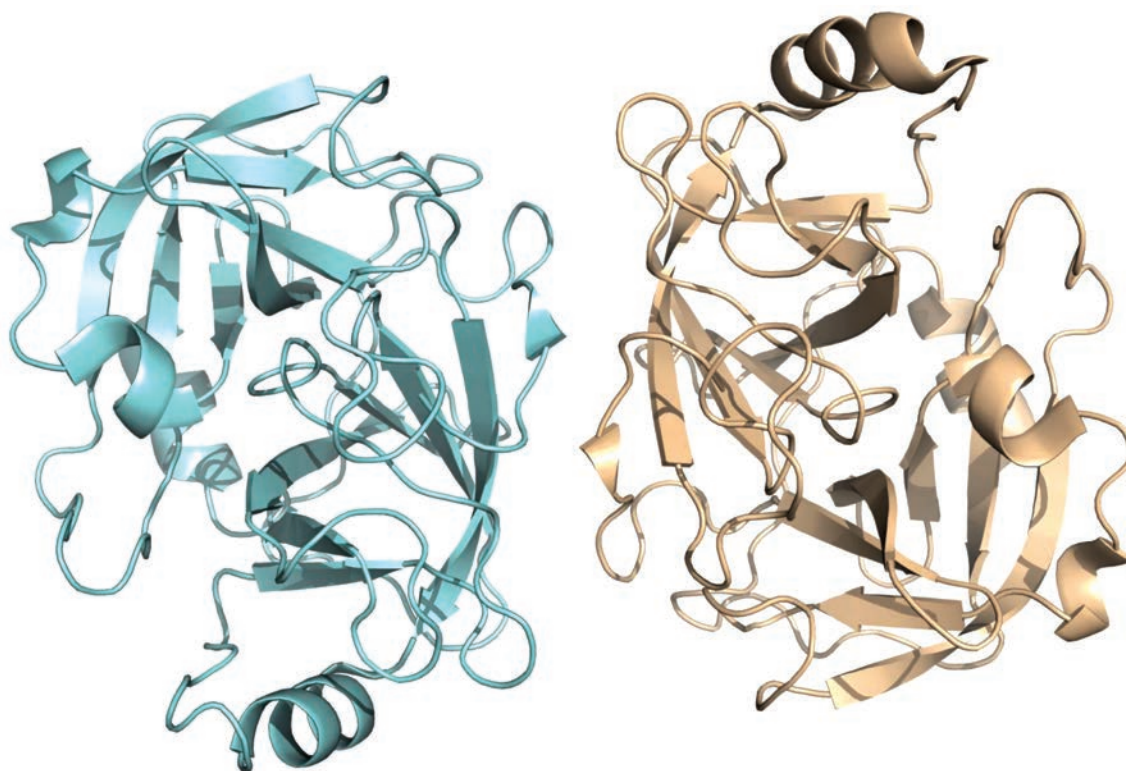


Рис. 4. Пространственная структура аллергена Der_p_3 из клещей домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* (PDB ID: 7PZO).

4'-фосфопантетеин с освобождением пирофосфата и образованием дефосфофермента А (**dPCoA**). Фосфорилирование dPCoA на следующей (последней) стадии процесса приводит к образованию CoA, необходимого для жизнедеятельности патогенной микобактерии. Катализируемая РРАТ реакция является ключевой, а фермент представляет удобную мишень для поиска потенциальных противотуберкулезных лекарств [69].

Пространственные структуры были установлены для апофермента и его комплексов с субстратом — АТФ (рис. 5), продуктом реакции — dPCoA и природным ингибитором реакции — CoA [70–75]. Первые три структуры отражают конформацию фермента на соответствующей стадии катализируемой реакции.

Показано, что гомогексамерная молекула фермента, содержащая заполненный молекулами воды внутренний канал, на поверхности которого расположены активные центры, практически не изменяется при связывании CoA, но при связывании субстрата и продукта претерпевает существенные конформационные изменения, сопровождающиеся изменением диаметра внутреннего канала, через который субстраты доставляются в активные центры (рис. 6). На основе сравнительного анализа конформационных изменений

был предложен структурный механизм реакции, катализируемой ферментом [73, 74].

Установленные при высоком разрешении координаты молекулы были использованы для поиска методом МД специфических ингибиторов, которые представляют интерес как потенциальные противотуберкулезные средства [76].

10. НУКЛЕОЗИДФОСФОРИЛАЗЫ

Большой объем работ посвящен изучению структуры и свойств белков семейства нуклеозидфосфорилаз. Нуклеозидфосфорилазы: пуринонуклеозидфосфорилазы (**ПНФ**), уридинфосфорилазы (**УНФ**), тимидинфосфорилазы (**ТФ**) и широкоспецифичные пиримидинфосфорилазы (**ПиНФ**) относятся к ключевым ферментам обмена нуклеотидов.

Способность клеток поддерживать постоянный запас пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов зависит от процесса синтеза нуклеотидов из имеющихся готовых продуктов или *de novo*. Важность любого из этих двух синтезов в сохранении нуклеотидного запаса различна и зависит от клеток и типов тканей.

Нуклеозидфосфорилазы обеспечивают клетку пуриновыми и пиримидиновыми основаниями,

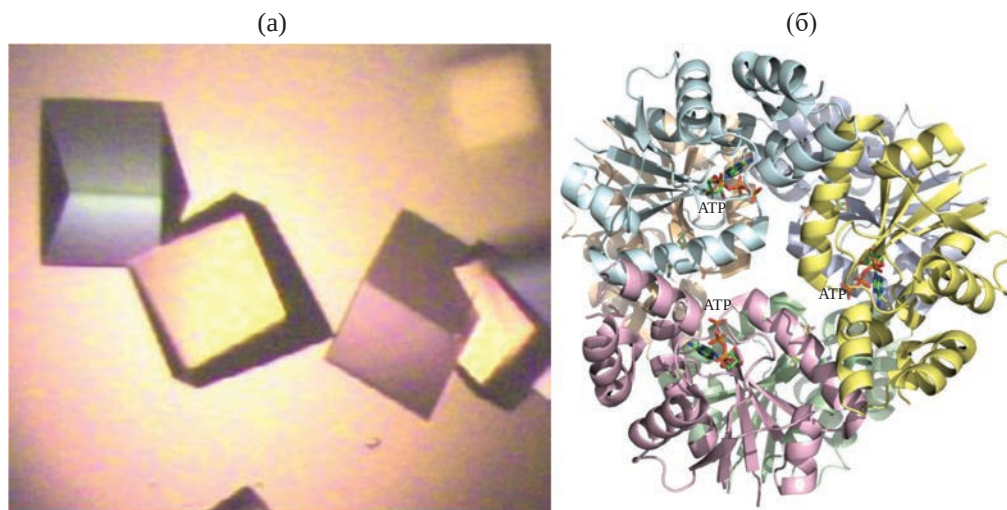


Рис. 5. Кристаллы (а) и пространственная структура (б) фосфопантетеин аденилтрансферазы *Mycobacterium tuberculosis* в комплексе с АТФ (ATP, PDB ID: 3UC5).

которые могут использоваться альтернативно синтезу *de novo*. Впервые энзиматическое расщепление гликозидной связи в пуриновых и пиримидиновых рибозидах было описано Levene and Medigreceanu в 1911 г. [77]. В 1924 г. Levene опубликованы данные об общих свойствах и методах выделения из различных органов собаки нуклеозидаз — так были названы эти ферменты [78, 79]. В 1945 г. в экспериментах Kalskar с использованием пиримидиновой нуклеозидфосфорилазы из печени крысы было показано наличие второго продукта реакции рибоза-1'-фосфата вместо рибозы, как было ранее предположено [80].

Биомедицинский интерес к нуклеозидфосфорилазам возник из их ключевой роли в нуклеотидном метаболизме и их необходимости для нормальной клеточной функции. Они участвуют в метаболизме противораковых и противовирусных препаратов, являющихся аналогами нуклеозидов. Было предположено, что ингибиторы, специфичные к нуклеозидфосфорилазам, могут усиливать действие определенных нуклеозидных аналогов при химиотерапевтическом воздействии, предотвращая их инактивацию.

Нуклеозидфосфорилазы разделяют на два семейства: пуриновые нуклеозидфосфорилазы, расщепляющие как гуаниновый, так и адениновый нуклеозиды, и пиримидиновые нуклеозидфосфорилазы, которые, в свою очередь, делятся на УНФ, ТФ и широкоспецифичную ПИНФ. К настоящему времени описано большое количество нуклеозидфосфорилаз как низших, так и высших организмов и определено довольно большое число пространственных структур нуклеозидфосфорилаз как пуринового, так и пиримидинового типа, которые позволили систематизировать фосфорилазы по

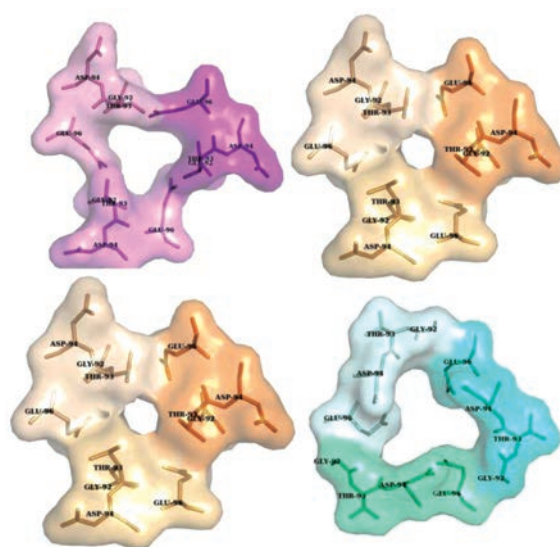


Рис. 6. Изменение диаметра внутреннего канала в молекуле фосфопантетеин аденилтрансферазы *Mycobacterium tuberculosis* в течение катализируемой реакции.

принципу белковой упаковки: мономеры нуклеозидфосфорилаз состоят из одного или двух доменов, по этому признаку можно выделить два семейства нуклеозидфосфорилаз: NP-I и NP-II.

10.1. Пури́ннуклеозидфосфорилазы

Благодаря катализируемой ферментом реакции трансгликозилирования ПНФ применяются для синтеза аналогов природных нуклеозидов, многие из которых представляют собой эффективные



Рис. 7. Пространственная структура гексамерной молекулы ПНФ в комплексе с ацикловиром (PDB ID: 5I3C) (а). Сравнение положения ацикловира и 7-диазагипоксантина в активном центре фермента (б).

противораковые и противовирусные средства. ПНФ необходимы для нормального созревания Т-лимфоцитов млекопитающих. Потеря активности этих белков приводит к иммунодефициту. Вследствие этого ингибиторы этих белков могут выступать в роли иммунодепрессантов при пересадке органов.

Разница в специфичности между эу- и прокариотическими ПНФ используется при лечении рака методом генной терапии посредством трансфекции гена микробной ПНФ в опухолевую ткань. Метод основан на том, что некоторые аналоги пуриновых нуклеозидов являются пролекарствами; они устойчивы к действию ПНФ человека, но соответствующим микробным ферментом расщепляются до пуриновых оснований, высокотоксичных для раковых клеток. Трансфекция в клетки опухоли гена ПНФ активирует нуклеотидные аналоги до их цитотоксической формы, в результате происходит гибель раковых клеток. Значительные медицинские перспективы при лечении рака имеет *E. coli* ПНФ.

Пространственные структуры ПНФ термофильной бактерии *Thermus thermophilus* и *E. coli* были установлены сотрудниками ИК РАН при разрешении 2.5 и 0.99 Å соответственно [81, 82].

Гексамерная молекула *E. coli* ПНФ, имеющая форму диска, содержит много каналов, заполненных молекулами воды. Каналы, расположенные в области активного центра, сохраняют свое положение в разных структурах. Предполагается, что расположенные в них молекулы воды принимают участие в переносе протонов во время реакции. Благодаря высокому разрешению дифракционного набора в молекуле *E. coli* ПНФ прослеживаются кластеры молекул воды, которые могут принимать участие в этом процессе.

Пространственные структуры *E. coli* ПНФ были определены также для комплексов фермента с ацикловиром и 7-диазагипоксантином (рис. 7) [83, 84].

10.2. Уридинфосфорилазы

К нуклеозидфосфорилазам NP-I-семейства относят уридинфосфорилазы. Эти ферменты специфичны к уридину, но также способны взаимодействовать с 2'-дезоксипиримидиновыми нуклеозидами в низших организмах. Исследования УНФ из различных организмов показали, что существуют два типа УНФ, которые различаются рН-оптимумом: 6.5–6.7 и 7.9–8.1 соответственно [85]. Бактериальные УНФ функционируют как гексамеры с идентичными субъединицами молекулярной массой ~27 кДа. Первую структуру бактериальной УНФ из *E. coli* определили методом РСА с разрешением 2.5 Å [86] в Лаборатории белковой кристаллографии ИК РАН (рис. 8). Позднее иностранными коллегами были определены структуры этого фермента при разрешениях 2.0 и 2.2 Å [87, 88].

В Лаборатории белковой кристаллографии ИК РАН была продолжена работа с бактериальными УНФ ввиду их важности с точки зрения медицинского и биотехнологического применения. В [90] описаны очистка, кристаллизация и предварительный анализ УНФ из патогенной бактерии *S. typhimurium* (*StUPh*) [91], а в [92] — пространственная структура фермента, определенная при разрешении 1.9 Å. Показано, что минимальной структурной единицей, необходимой для функционирования гексамерной молекулы *StUPh* (L_33L_2), является гомодимер с двумя асинхронно работающими активными центрами, каждый из которых формируется аминокислотными остатками обеих субъединиц.

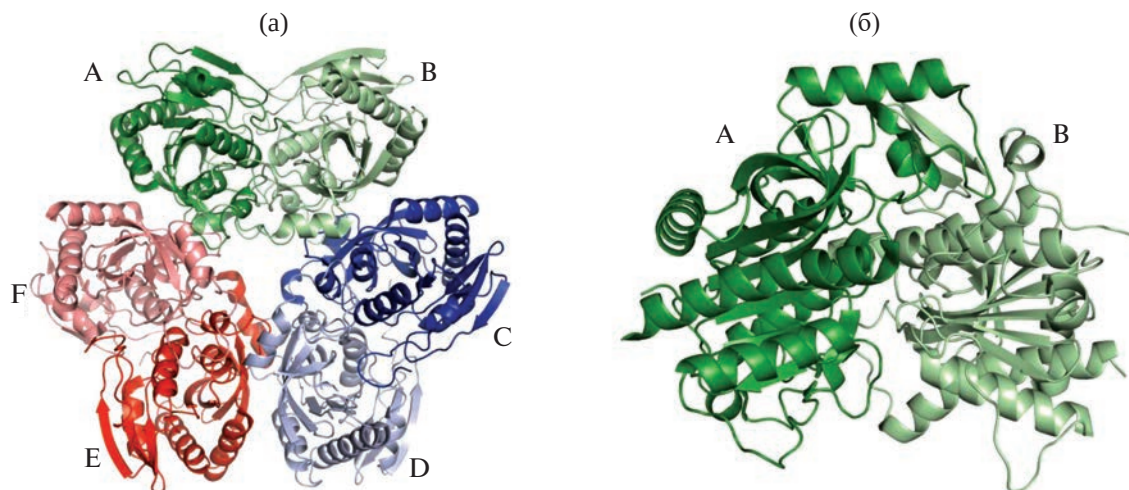


Рис. 8. Трехмерная структура молекул уридинфосфорилаз: а — бактериальная УНФ из *E. coli*, б — человеческая УНФ 1-го типа [89].

Велась работа над расшифровкой структуры комплексов УНФ с фармакологически значимыми ингибиторами и субстратами. В [93] описана кристаллизация и предварительный РСА комплекса *StUPh* с конкурентным ингибитором — 2,2'-ангидроуридином, а в [94] — с противоопухолевым лекарственным препаратом — 5-фторурацилом. Эти исследования послужили основой для определения пространственной структуры соответствующих комплексов. Структура комплекса с 2,2'-ангидроуридином, определенная при разрешении 1.86 Å, послужила основой для создания новых ингибиторов, формулы которых были получены с использованием методов МД и молекулярного докинга [95] так же, как и структура комплекса с 5-фторурацилом (2.2 Å [96]).

Затем были исследованы УНФ еще из двух патогенных бактерий: *Yersinia pseudotuberculosis* (*YptUPh* [97, 98]) при максимальном разрешении 1.4 Å и *Vibrio cholerae* (*VchUPh* [99, 100]) как в апоформе, так и в комплексе с субстратами и ингибиторами. Особенно отметим работу [101], в которой описано систематическое исследование пространственной структуры комплексов *VchUPh* с субстратами и продуктами ферментативной реакции: уридином, фосфат-анионом, тимидином, урацилом и тиминном, что позволило всесторонне рассмотреть вопрос структурной основы субстратной специфичности УНФ. Показано, что образование сети водородных связей между 2'-гидроксигруппой уридина и атомами а.о. активного центра УНФ приводит к изменению конформации рибозной компоненты уридина, что увеличивает реакционную способность уридина по сравнению с тимидином. Меньшее по сравнению с уридином локальное напряжение β-N1-гликозидной связи в молекуле тимидина при связывании его с аминокислотными остатками

УНФ приводит к более высокой стабильности связи и меньшей реакционной способности тимидина. Впервые показано, что фосфат-анион взаимодействует посредством водородных связей одновременно с а.о. β5-стренда и β1-стренда и фиксирует “петлю-шлагбаум” в конформации, при которой активный центр молекулы становится недоступным для связывания с другими молекулами нуклеозидов.

В [102] для анализа комплекса *VchUPh* с 2,2'-ангидроуридином, решенного методом РСА (1.34 Å), для вычисления энергии связывания белок–лиганд были применены методы линейной интерполяции и возмущения свободной энергии, основанные на полноатомной МД. Проведено сравнение этой структуры со структурой комплекса с субстратом — уридином (рис. 9а). Показано, что молекула 2,2'-ангидроуридина образует с активным центром фермента меньше устойчивых водородных связей, а их длина больше, чем в случае с уридином. Однако в расчетах, учитывающих энергию сольватации молекул и энтропийные эффекты, связывание ингибитора (2,2'-ангидроуридина) с активным центром белка оказалось энергетически выгоднее, чем нативного субстрата.

Велась также работа по исследованию структуры УНФ в условиях микрогравитации. В частности, на МКС методом встречной диффузии в капиллярах выращены кристаллы *VchUPh* (рис. 9б) и определена ее пространственная структура рекордно высокого (1.04 Å) разрешения [103]. Впервые в пространственной структуре апоформы УНФ обнаружены альтернативные конформации протяженных областей (β-стрендов и смежных петель) белковой молекулы. Эти альтернативные конформации, возможно, связаны с функционированием фермента.

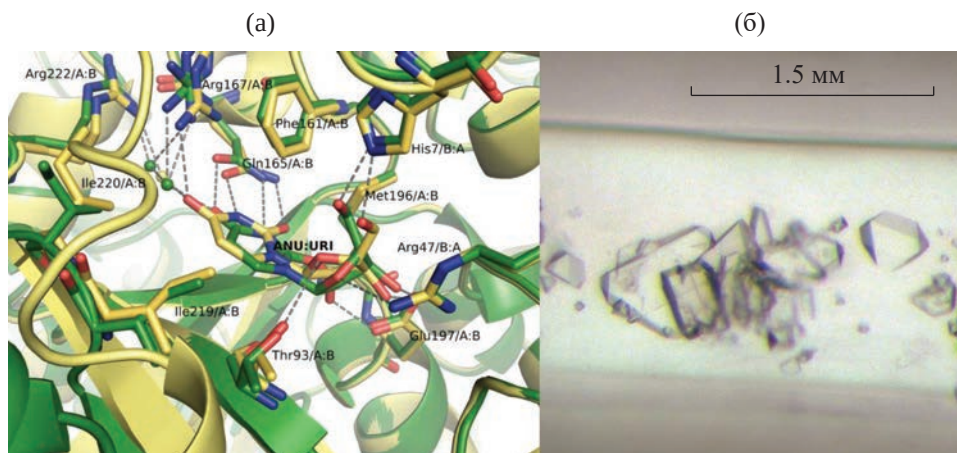


Рис. 9. Совмещения активных центров структур комплексов *VchUPh* с 2,2'-ангидроуридином (PDB: 6RCA, ANU) и уридином (PDB ID: 5M2T; URI) (а); кристаллы УНФ из *V. cholerae*, выращенные в условиях микрогравитации (б) [102, 103].

Методами конформационного анализа с использованием марковских моделей показано, что переход между конформациями возможен и без связывания фермента с лигандом.

Структуры высокого разрешения как нелигандированного фермента, так и комплексов с субстратами, а также развитие вычислительной техники позволили исследовать основную стадию ферментативного катализа, осуществляемую УНФ, — реакцию нуклеофильного замещения с помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики [104]. Проведено сравнение различных уровней теории и схем расчета точечной энергии, пути минимальной энергии, термодинамических характеристик реакции, а также оптимизация геометрии молекул реагентов, продуктов и переходного состояния. В сравнении с расчетами активационного барьера, проведенными в воде без фермента, выявлены существенные различия кинетики ферментативной реакции, обусловленные ориентирующим и концентрационным действиями а.о. белка, что приводит к понижению энергии активации на ~20 ккал/моль и способствует протеканию реакции в физиологически приемлемых условиях. Выявлено, что свободная энергия активации при нуклеофильной атаке уридина гидроденадат-ионом на ~2 ккал/моль ниже, чем для гидрофосфат-иона, что хорошо согласуется с опубликованными экспериментальными данными.

10.3. Тимидинфосфорилазы и широкоспецифичная пиримидинфосфорилаза

ПиНФ широко используются в качестве биокатализаторов для биотехнологического производства нуклеозидных производных [105]. В эукариотических клетках и некоторых типах прокариот

(например, *E. coli* и *Salmonella typhimurium*) ПиНФ представлены узкоспецифичными ТФ (КФ 2.4.2.4) и УНФ (КФ 2.4.2.3). Напротив, в некоторых низших организмах (например, *Bacillus subtilis*, *Geobacillus stearothermophilus*) широкоспецифичная ПиНФ (КФ 2.4.2.2) с одинаковой каталитической активностью расщепляет уридин и тимидин [106]. ПиНФ гомологичны тимидинфосфорилазам (~40% аминокислотной последовательности) [107]. Оба типа ферментов действуют как гомодимеры с двухдоменной субъединичной структурой (NP-II семейство), и их активный центр расположен на границе двух доменов.

В организмах млекопитающих ТФ участвует в процессах ангиогенеза (роста кровеносных сосудов). Ее уровень бывает особенно высок в клетках опухолей, в которых отсутствует механизм синтеза нуклеозидов *de novo*, и основную роль играет запасной путь синтеза нуклеозидов, который и обеспечивает ТФ. Поэтому весьма актуальной задачей является поиск соединений — ингибиторов этого фермента.

Было показано, что аналог природного нуклеозида — азидотимидин (3'-AZT) — первое эффективное лекарство против ВИЧ-инфекции, отличающийся от природного субстрата тимидина только присутствием азидогруппы в 3'-положении дезоксирибозного кольца, является обратимым ингибитором ТНФ. Структура комплекса ТНФ/3'-AZT установлена при разрешении 1.52 Å [108] (рис. 10), а структура комплекса ТФ с другим потенциальным терапевтическим средством — 3'-азидо-2',3'-дидезоксиуридином (N3FddU) — при разрешении 1.5 Å [109].

Было обнаружено, что связывание азидотимидина сопровождается конформационными изменениями, приводящими к образованию

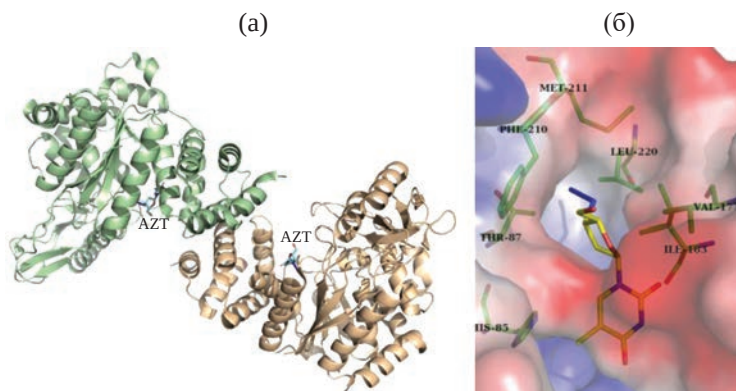


Рис. 10. Пространственная структура тимидинфосфорилазы *E. coli* в комплексе с азидотимидином (а) (PDB ID: 4LNM), лиганд (AZT) в активном центре фермента с азидогруппой в гидрофобном кармане (б).

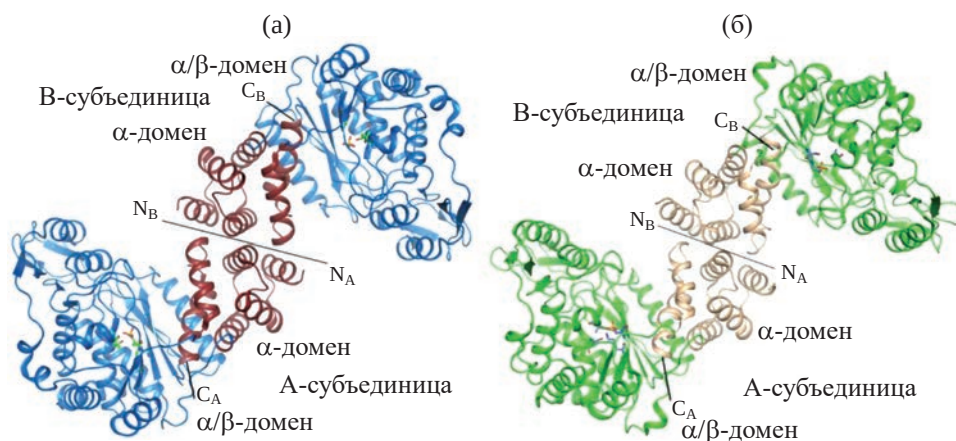


Рис. 11. Пространственная организация *BsPyNP* в комплексе с сульфат-анионом (а) и *StTP* (б).

гидрофобного кармана вокруг азидной группы. При этом оказалось, что положение связанного ингибитора 3'-AZT лишь частично совпадает с положением тимидина в гомологичном белке — ПиНФ из *S. aureus*. Плоскости пиримидиновых оснований в обоих соединениях совпадают, но развернуты на 180° друг относительно друга. Из-за разворота пиримидиновых оснований углеводные фрагменты молекул оказываются в разном аминокислотном окружении. В результате каталитически важные остатки активного центра занимают неблагоприятную позицию относительно подлежащей гидролизу гликозидной связи 3'-AZT, чем и объясняется ингибирующее действие 3'-AZT. Такой тип ингибирования посредством реориентации потенциального субстрата был обнаружен впервые. Поскольку положение второго лиганда N3FddU, содержащего кроме азидогруппы атом фтора в рибозном кольце, полностью совпало с положением 3'-AZT, можно предположить, что именно азидогруппа в 3'-положении дезоксирибозы приводит к переориентации.

Методом МД изучено движение доменов в димерной молекуле ТФ при связывании субстратов — фосфата и тимидина [110]. Было показано, что две субъединицы фермента функционируют асинхронно. Фосфат связан в активном центре слабее, чем тимидин, который, однако, претерпевает конформационные изменения.

В ИК РАН исследовались структуры ТФ из *Salmonella typhimurium* (*StTP*) и широкоспецифичной ПиНФ из *Bacillus subtilis* (*BsPyNP*, 2.5 Å) [111, 112] (рис. 11). При анализе структурных различий этих ферментов выявлено, что в ПиНФ в связывании фосфат-аниона принимает участие Lys108, которому в ТФ соответствует Met111. Это отличие приводит к уменьшению заряда кислорода одной из гидроксильных групп фосфат-аниона в ТФ и способствует прохождению катализа по пути S_N2 нуклеофильного замещения.

В [113] определена структура *BsPyNP* в комплексе с имидазолом и сульфатом при более высоком разрешении 1.9 Å. Структура позволила

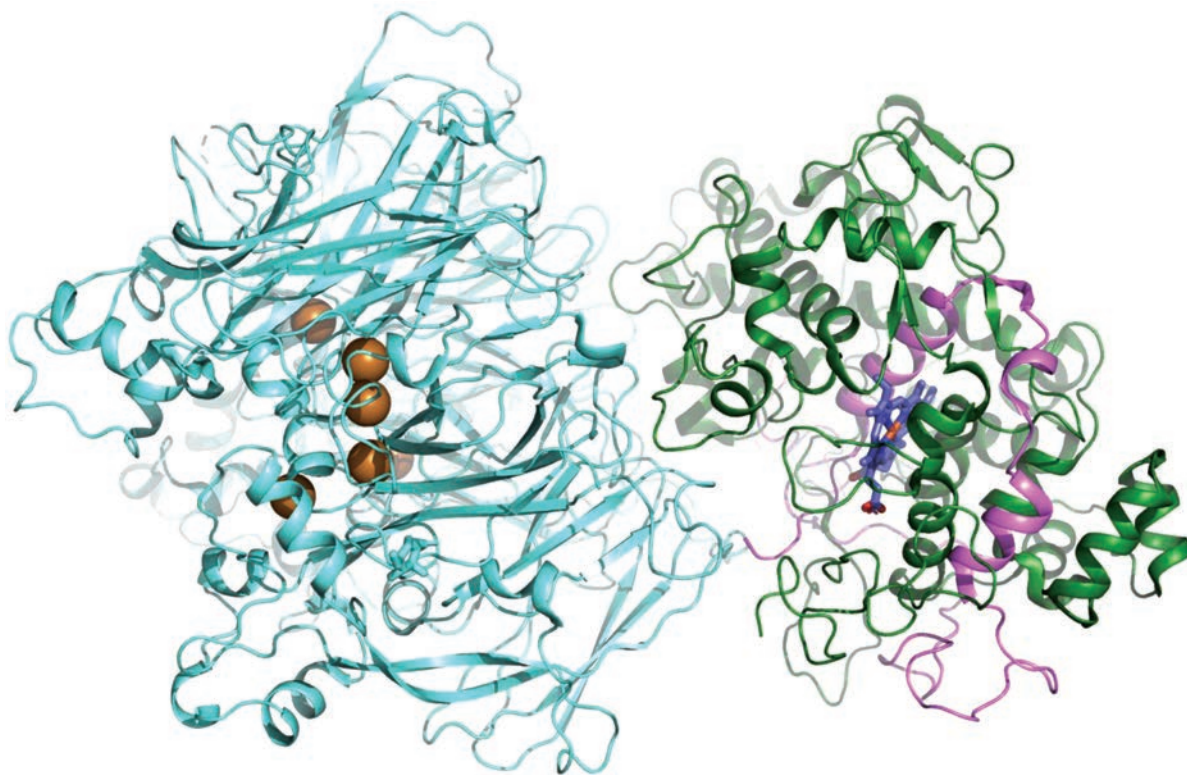


Рис. 12. Пространственная структура комплекса церулоплазмينا миелопероксидазы (PDB ID: 4EJX).

с помощью методов молекулярного моделирования комплексов белок–лиганд (молекулярная динамика, докинг, метадинамика) найти и охарактеризовать новые ингибиторы бактериальных ПНФ [114]. В качестве возможных лигандов были изучены 2',3'-дидегидро-3'-дезокситимидин (**d4T**), 1-(2-дезоксидефтор-β-D-арабинофуранозил)-5-иодурацил (фиауридин, **FIAU**), 1-(2-дезоксидефтор-β-D-арабинофуранозил)-5-урацил (**FAU**) и 2-пири-мидин-2-ил-1H-имидазол-4-карбоновая кислота (**PIA**). Показано, что соединения **PIA** и **d4T** связываются с активным центром бактериальных РунР с наибольшей эффективностью среди исследованных лигандов. **PIA** практически не связывается с ТФ человека, что минимизирует возможные побочные эффекты применения этого соединения в терапевтических целях.

11. ЦЕРУЛОПАЗМИН

Работы по церулоплазмину, первая структура которого была решена в ИК РАН в 1996 г. [115], были возобновлены в 2008 г. совместно с Санкт-Петербургским институтом экспериментальной медицины на новом уровне. Было улучшено пространственное разрешение структуры церулоплазмينا человека до 2.6 Å [116], что позволило установить новые детали его строения. Впервые в истории

ИК РАН была получена структура комплекса белок–белок, в котором одним партнером выступал церулоплазмин, а другим — белок нейтрофилов миелопероксидаза (рис. 12). Структура была решена с разрешением 4.7 Å [117] с использованием синхротронного излучения в рамках международного сотрудничества с институтом Макса Планка и ЕМБЛ (Гамбург, Германия). В этой работе использовалось сочетание РСА с малоугловым рентгеновским рассеянием, чтобы охарактеризовать тройной комплекс, содержащий также другой белок нейтрофилов — лактоферрин. Такой гибридный подход был успешно использован для исследования транзитного комплекса церулоплазмينا с фактором, ингибирующим миграцию макрофагов [118]. Структура последнего решена с рекордным разрешением 1.15 Å в рамках проекта по кристаллизации белков в космосе (рис. 13) [119]. Получение структуры церулоплазмينا человека в другой пространственной группе (моноклинной) помогло установить конформацию петли, важной для ингибирования церулоплазмином миелопероксидазы при формировании комплекса [120], а решение структуры церулоплазмينا крысы (рис. 14) при разрешении 2.3 Å помогло обнаружить не известный ранее лабильный сайт связывания иона меди, характерный всего для нескольких представителей семейства церулоплазминов, исходя из биоинформационного

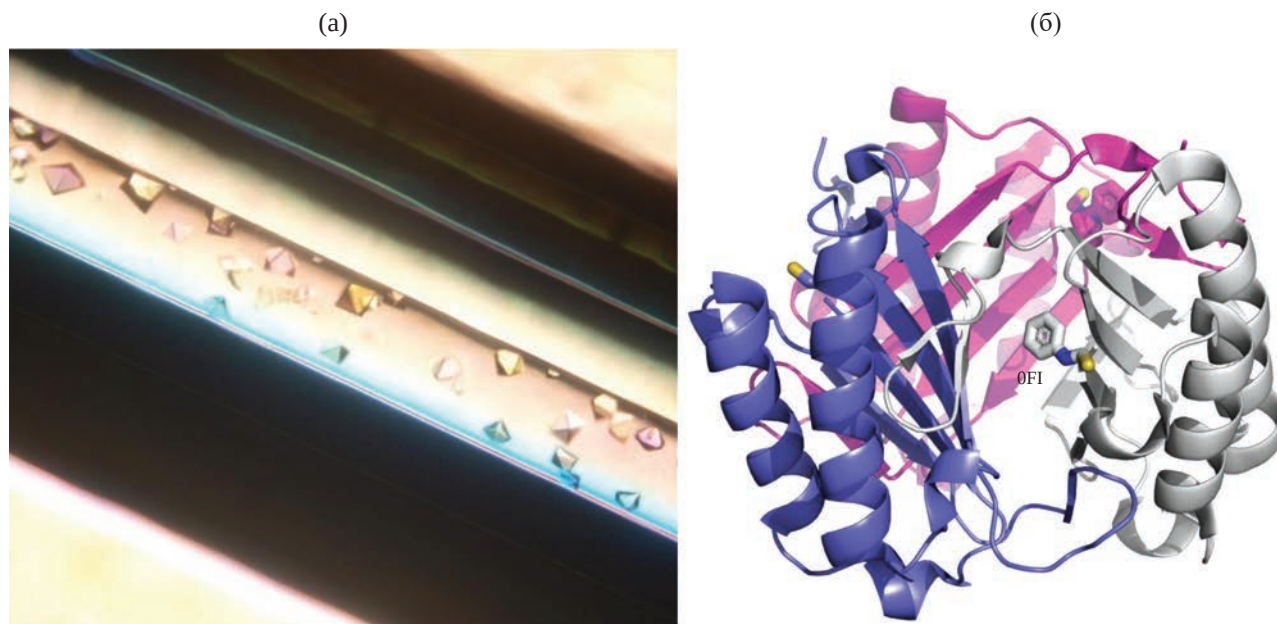


Рис. 13. Структура фактора, ингибирующего миграцию макрофагов: кристаллы, выращенные на МКС (а), пространственная структура (б) (PDB ID: 6FVN). **NFI** – N-фенилтиоформамид.

анализа аминокислотных последовательностей. Связывание иона меди в этом сайте, по-видимому, обуславливает более высокую антиоксидантную активность церулоплазмينا крысы по сравнению с церулоплазмином человека [121]. Структура также позволила объяснить большую устойчивость церулоплазмينا крысы к протеолизу.

12. ТОКСИН ИЗ ЯДА ОЧКОВОЙ КОБРЫ

Цитотоксины (ЦТ) кобры принадлежат семейству трехпетельных белков и обладают мембранной активностью. Цитотоксины интересны как основа для создания лекарственных, в частности противораковых, средств [122]. Но для таких разработок необходима детальная структурная информация, которая для токсинов из ядов змей не является полной [123]. Работа по исследованию структуры СТ13Np (рис. 15) из яда кобры *Naja naja* была инициирована Институтом биоорганической химии РАН. Впервые была определена кристаллическая структура ЦТ, центральная петля (петля-2) которого имеет конфигурацию, сходную с конфигурацией при встраивании в мембрану. Это оказалось возможным благодаря получению различных кристаллических форм – гексагональной и ромбической [124]. Мембранно-связанная конформация петли-2 присутствовала в гексагональной форме. Ранее такая конформация была обнаружена только в ЯМР-структуре родственного токсина в присутствии мицелл. Высокое качество гексагональной структуры получено благодаря проведению кристаллизации в условиях микрогравитации на

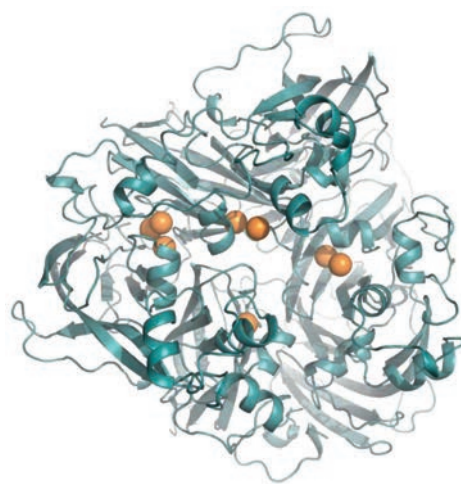


Рис. 14. Пространственная структура церулоплазмينا крысы (PDB ID: 4ENZ).

МКС [125]. С помощью РСА была уточнена аминокислотная последовательность участка токсина, который не был разрешен однозначно масспектрометрией. Исследование позволило предположить, что мембранное связывание ЦТ, вероятно, включает в себя дополнительную стадию – конформационную трансформацию петли-2. Это предположение подтверждено методом МД. Обнаружено, что токсин трансформирует свою “водную” конформацию петли-2 в “мембранную” в процессе внедрения. Результат помог лучше понять механизм токсичности изучаемого белка [124].



Рис. 15. Структура токсина CT13Np (PDB ID: 7QHI).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За период своей истории, который почти совпадает с периодом работы лаборатории структуры белка, белковая кристаллография претерпела ряд принципиальных качественных изменений, многие из которых являются следствием ее же успехов.

К настоящему времени в PDB собраны координаты более чем 200 тыс. биологических макромолекул. На современных синхротронных станциях в течение нескольких минут можно собрать дифракционный набор от макромолекулы, используя для этой цели кристаллы микроразмера. Современные вычислительные возможности и программные комплексы позволяют в течение короткого времени решить и уточнить пространственную структуру макромолекулы. В разработке основного комплекса программ для сбора данных на синхротронах, решения, уточнения и анализа структур — CCP4 — заметную роль играют бывшие сотрудники Института кристаллографии [126–129], которые начали эту работу в конце 1970-х гг. и продолжают в настоящее время.

Развиваются методы времяразрешающей серийной кристаллографии на синхротронных источниках 3-го и 4-го поколения, позволяющие экспериментально изучить ход ферментативной реакции и конформационной динамики макромолекул.

Накопленные благодаря РСА знания способствовали развитию новых методов и подходов для анализа механизмов функционирования биологических макромолекул — молекулярной динамики, докинга, гибридных квантово-механических методов. Созданная на базе искусственной нейронной сети программа AlphaFold может с ранее недоступной точностью предсказывать пространственную структуру белка. Однако ее обучение было бы

невозможно без экспериментально определенных, в основном методом РСА, десятков тысяч структур биомacroмолекул.

Несомненный вклад в исследование структур белков внесли сотрудники Института кристаллографии РАН, которые и в настоящее время продолжают исследование макромолекул, используя РСА и новые экспериментальные и расчетные методы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bragg W.L. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1913. V. 17. P. 43.
2. Hodgkin D., Porter M.W., Spiller R.C. // Proc. Roy. Soc. B. 1950. V. 136. P. 609.
3. Bernal J.D., Crowford D. // Nature. 1934. V. 133. P. 794.
4. Green D.W., Ingram V.M., Perutz M.F. // Proc. Roy. Soc. A. 1954. V. 255. P. 287.
5. Kendrew J.C., Bodo G., Dintzis H.M. et al. // Nature. 1958. V. 181. P. 662.
6. Kendrew J.C., Dickerson R.E., Strandberg B.E. // Nature. 1960. V. 185. P. 422.
7. Perutz M.F., Rossman M.F., Guillis A.G. et al. // Nature. 1960. V. 185. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/185416a0>
8. Куранова И.П., Гребенко А.И., Конарева Н.В. и др. // Биохимия. 1975. Т. 41. С. 1603.
9. Вайнштейн Б.К., Арутюнян Э.Г., Куранова И.П. и др. // Кристаллография. 1974. Т. 19 (5). С. 964.
10. Вайнштейн Б.К., Арутюнян Э.Г., Куранова И.П. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216 (3). С. 690.
11. Vaishtein B.K., Harutyunyan E.G., Kuranova I.P. et al. // Nature. 1975. V. 254. P. 163.
12. Хейкер Д.М., Арутюнян Э.Г., Куранова И.П. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258 (4). С. 875.
13. Куранова И.П., Тепляков А.В., Обмолова Г.В. и др. // Биоорг. химия. 1982. Т. 8 (12). С. 1625.
14. Обмолова Г.В., Сафонова Т.Н., Тепляков А.В. и др. // Биохимия. 1988. Т. 14 (11). С. 1509.
15. Harutyunyan E.H., Safonova T.N., Kuranova I.P. et al. // J. Mol. Biol. 1996. V. 264 (1). P. 152.
<https://doi.org/10.1006/jmbi.1996.0630>
16. Harutyunyan E.H., Safonova T.N., Kuranova I.P. et al. // J. Mol. Biol. 1995. V. 251. P. 107.
17. Murshudov G.N., Melik-Adamyan W.R., Grebenko A.I. et al. // FEBS Lett. 1992. V. 312. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0014-579\(92\)80919-8](https://doi.org/10.1016/0014-579(92)80919-8)
18. Vainstein B.K., Melik-Adamyan V.R., Barynin V.V. et al. // J. Mol. Biol. 1986. V. 188. P. 49.
19. Antonyuk S.V., Melik-Adamyan W.R., Popov A.N. et al. // Crystallography Reports. 2000. V. 45. P. 105.
<https://doi.org/10.1134/1.171145>

20. *Malashkevich V.N., Strokopitov B.V., Borisov V.V. et al.* // J. Mol. Biol. 1995. V. 247. P. 111.
21. *Махалдиани В.В., Смирнова Е.А., Воронова А.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240 (6). С. 1478.
22. *Смирнова Е.А., Махалдиани В.В., Воронова А.А. и др.* // Кристаллография. 1980. Т. 25 (1). С. 104.
23. *Терзян С.С., Воронова А.А., Куранова И.П. и др.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258 (6). С. 1481.
24. *Арутюнян Э.Г., Куранова И.П., Смирнова Е.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258 (5). С. 1246.
25. *Куранова И.П., Терзян С.С., Воронова А.А. и др.* // Биоорган. химия. 1983. Т. 9. С. 1611.
26. *Терзян С.С., Воронова А.А., Смирнова Е.А. и др.* // Биохимия. 1984. Т. 10 (11). С. 1469.
27. *Narutyunyan E.G., Kuranova I.P., Vainstein B.K. et al.* // Eur. J. Biochem. 1996. V. 239. P. 220. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1996.0220u.x>
28. *Чиргадзе Н.Ю., Куранова И.П., Строкopyтов Б.В. и др.* // Кристаллография. 1989. Т. 34 (6). С. 1446.
29. *Чиргадзе Н.Ю., Строкopyтов Б.В., Куранова И.П. и др.* // Кристаллография. 1990. Т. 35 (3). С. 772.
30. *Куранова И.П., Смирнова Е.А., Чиргадзе Н.Ю. и др.* // Кристаллография. 1990. Т. 35 (6). С. 1582.
31. *Чиргадзе Н.Ю., Куранова И.П., Невская Н.А. и др.* // Кристаллография. 1991. Т. 36 (1). С. 128.
32. *Куранова И.П., Поляков К.М., Смирнова Е.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 48 (6). С. 1021.
33. *Куранова И.П., Обмолова Г.В., Конарева Н.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 1013.
34. *Obmolova G., Kuranova I., Teplyakov A.* // J. Mol. Biol. 1993. V. 232 (1). P. 312. <https://doi.org/10.1006/jmbi.1993.1388>
35. *Teplyakov A.V., Obmolova G.V., Kuranova I.P. et al.* // Protein Sci. 1994. V. 3. P. 1098. <https://doi.org/10.1002/pro.5560030713>
36. *Avaeva S.M., Rodina E.V., Vorobyeva N.N. et al.* // Biochemistry (Moscow). 1998. V. 63. P. 671.
37. *Samigina V.R., Antonyuk S.V., Lanzin V.S. et al.* // Acta Cryst. D. 2000. V. 56. P. 595. <https://doi.org/10.1107/S0907444900002493>
38. *Samygina V.R., Popov A.N., Rodina E.V. et al.* // J. Mol. Biol. 2001. V. 314 (3). P. 633. <https://doi.org/10.1006/jmbi.2001.5149>
39. *Samygina V.R., Moiseev V.M., Rodina E.V. et al.* // J. Mol. Biol. 2007. V. 366 (4). P. 1305. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2006.11.082>
40. *Rodina E.V., Samygina V.R., Vorobyeva N.N. et al.* // Biochemistry (Moscow). 2009. V. 74 (7). P. 734. <https://doi.org/10.1134/s0006297909070050>
41. *Samygina V.R.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 464. <https://doi.org/10.1070/RCR4529>
42. *Кислицын Ю.А., Кравченко О.В., Никонов С.В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51 (5). С. 863.
43. *Kravchenko O.V., Kislitsin Yu.A., Popov A.N. et al.* // Acta Cryst. D. 2008. V. 64. P. 248. <https://doi.org/10.1107/S0907444907065766>
44. *Sannikova E., Bulushova N., Cheperegin S. et al.* // Mol. Biotechnol. 2016. V. 58. P. 528. <https://doi.org/10.1007/s12033-016-9950-1>
45. *Тимофеев В.И., Жухлистова Н.Е., Куранова И.П.* // Биоорган. химия. 2020. Т. 46 (2). С. 140. <https://doi.org/10.31857/S0132342320020165>
46. *Тимофеев В.И., Жухлистова Н.Е., Куранова И.П.* // Кристаллография. 2022. Т. 67 (2). С. 266. <https://doi.org/10.31857/S0023476122020266>
47. *McPherson A.* // Cryst. Rev. 1996. V. 6 (2). P. 157. <https://doi.org/10.1080/08893119608035398>
48. *Куранова И.П.* // Поверхность. Рентген., синротр. и нейтр. исследования. 2004. Т. 6. С. 4.
49. *Байдусь А.Н., Гребенко А.И., Жухлистова Н.Е. и др.* // Космонавтика и ракетостроение. 2007. Т. 49 (4). С. 13.
50. *Смирнова Е.А., Кислицын Ю.А., Сосфенов Н.И. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54 (5). С. 948.
51. *Стрелов В.И., Куранова И.П., Захаров Б.Г. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59 (6). С. 863. <https://doi.org/10.7868/S0023476114060289>
52. *Бойко К.М., Тимофеев В.И., Самыгина В.Р. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61(5). С. 691. <https://doi.org/10.7868/S0023476116050052>
53. *Timofeev V.I., Chuprov-Netochin R.N., Samigina V.R.* // Acta Cryst. F. 2010. V. 66. P. 259. <https://doi.org/10.1107/S1744309110000461>
54. *Givargizov E., Grebenko A.I., Zadorozhnaya L.A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 847.
55. *Стрелов В.И., Куранова И.П., Захаров Б.Г. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59 (6). С. 863.
56. *Smulevitch S.V., Osterman A.L., Galperina O.V. et al.* // FEBS Lett. 1991. V. 291 (1). P. 75. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(91\)81107-J](https://doi.org/10.1016/0014-5793(91)81107-J)
57. *Teplyakov A., Polyakov K., Obmolova G. et al.* // Eur. J. Biochem. 1992. V. 208 (2). P. 281. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1992.tb17184.x>
58. *Акпаров В.Х., Тимофеев В.И., Куранова И.П.* // Кристаллография. 2011. Т. 56 (4). С. 641.
59. *Акпаров В.К., Тимофеев В.И., Khaliullin I.G. et al.* // FEBS J. 2015. V. 282 (7). P. 1214. <https://doi.org/10.1111/febs.13210>
60. *Акпаров В.Х., Гришин А.М., Тимофеев В.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55 (5). С. 851.
61. *Тимофеев В.И., Кузнецов С.А., Акпаров В.Х. и др.* // Биохимия. 2013. Т. 78 (3). С. 338.
62. *Акпаров В.К., Тимофеев В.И., Khaliullin I.G. et al.* // J. Med. Res. Dev. 2014. V. 3 (4). P. 200.
63. *Акпаров В., Тимофеев В., Khaliullin I. et al.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36 (4). P. 956. <https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1304242>

64. Akparov V., Timofeev V., Khaliullin I. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36 (15). P. 3958.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1404932>
65. Akparov V.K., Timofeev V.I., Konstantinova G.E. et al. // PLoS One. 2019. V. 14 (12). e0226636.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226636>
66. Акпаров В.Х., Тимофеев В.И., Халиуллин И.Г. и др. // Биохимия. 2019. Т. 1. С. 53.
67. Timofeev V.I., Abramchik Yu.A., Shevtsov M.B. et al. // Mendelev Comm. 2023. V. 33. P. 796.
68. Тимофеев В.И., Абрамчик Ю.А., Жухлистова Н.Е. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68 (1). С. 46.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122060273>
69. Куранова И.П., Смирнова Е.А., Абрамчик Ю.А. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56 (5). С. 944.
70. Тимофеев В.И., Смирнова Е.А., Чупова Л.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55 (6). С. 1109.
71. Тимофеев В.И., Смирнова Е.А., Чупова Л.А. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57 (1). С. 102.
72. Timofeev V.I., Smirnova E.A., Chupova L.A. et al. // Acta Cryst. D. 2012. V. 68. P. 1660.
<https://doi.org/10.1107/S0907444912040206>
73. Куранова И.П. // Вестник РФФИ. 2014. Т. 2 (82). С. 45.
74. Тимофеев В.И., Смирнова Е.А., Чупова Л.А. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57 (1). С. 26.
75. Тимофеев В.И., Чупова Л.А., Есипов Р.С. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60 (5). С. 745.
76. Подшивалов Д.Д., Тимофеев В.И., Сидоров-Бирюков Д.Д. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62 (3). С. 407.
77. Levene P.A., Medigrescanu F. // J. Biol. Chem. 1911. V. 9. P. 65.
78. Levene P.A., Yamagawa M., Weber I. // J. Biol. Chem. 1924. V. 60. P. 693.
79. Levene P.A., Weber I. // J. Biol. Chem. 1924. V. 60. P. 707.
80. Kalckar H.M. // J. Biol. Chem. 1945. V. 158. P. 723.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)51352-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)51352-7)
81. Сеницына Е.В., Тимофеев В.И., Жухлистова Н.Е. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63 (5). С. 742.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050272>
82. Тимофеев В.И., Абрамчик Ю.А., Жухлистова Н.Е. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61 (2). С. 247.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020314>
83. Timofeev V.I., Zhukhlistova N.E., Abramchik Y.A. et al. // Acta Cryst. F. 2018. V. 74 (7). P. 402.
<https://doi.org/10.1107/S2053230X18008087>
84. Timofeev V.I., Zhukhlistova N.E., Abramchik Y.A. et al. // Acta Cryst. F. 2018. V. 74 (6). P. 355.
<https://doi.org/10.1107/S2053230X18006337>
85. Krenitsky T.A., Mellors J.W., Barclay M. // J. Biol. Chem. 1965. V. 240. P. 1281.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)97572-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)97572-1)
86. Моргунова Е.Ю., Михайлов А.М., Комиссаров А.А. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 672.
87. Burling F.T., Kniewel R., Buglino J.A. et al. // Acta Cryst. D. 2003. V. 59. P. 73.
<https://doi.org/10.1107/S0907444902018929>
88. Caradoc-Davies T.T., Cutfield S.M., Lamont I.L. et al. // J. Mol. Biol. 2004. V. 337. P. 337.
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2004.01.039>
89. Liu M., Cao D., Russell R. et al. // Cancer Res. 1998. V. 58 (23). P. 5418.
90. Dontsova M.V., Gabdoulkhakov A.G., Molchan O.K. et al. // Acta Cryst. F. 2005. V. 61. P. 337.
<https://doi.org/10.1107/S1744309105007463>
91. Молчан О.К., Дмитриева Н.А., Романова Д.В. и др. // Биохимия. 1998. Т. 63. № 2. С. 235.
92. Тимофеев В.И., Павлюк Б.Ф., Лашков А.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1106.
93. Timofeev V.I., Lashkov A.A., Gabdoulkhakov A.G. et al. // Acta Cryst. F. 2007. V. 63. P. 852.
<https://doi.org/10.1107/S1744309107040560>
94. Lashkov A.A., Gabdoulkhakov A.G., Shtil A.A. et al. // Acta Cryst. F. 2009. V. 65. P. 601.
<https://doi.org/10.1107/S1744309109016133>
95. Lashkov A.A., Zhukhlistova N.E., Gabdoulkhakov A.G. et al. // Acta Cryst. D. 2010. V. 66. P. 51.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909044175>
96. Lashkov A.A., Sotnichenko S.E., Prokofiev I.I. et al. // Acta Cryst. D. 2012. V. 68. P. 968.
<https://doi.org/10.1107/S090744491201815X>
97. Балаев В.В., Лашков А.А., Габдулхаков А.Г. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60 (4). С. 579.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115040062>
98. Балаев В.В., Лашков А.А., Габдулхаков А.Г. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60 (2). С. 240.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115020034>
99. Lashkov A.A., Gabdulkhakov A.G., Prokofiev I.I. et al. // Acta Cryst. F. 2012. V. 68. P. 1394.
<https://doi.org/10.1107/S1744309112041401>
100. Prokofiev I.I., Lashkov A.A., Gabdulkhakov A.G. et al. // Acta Cryst. F. 2014. V. 70 (1). P. 60.
<https://doi.org/10.1107/S2053230X13031877>
101. Прокофьев И.И., Лашков А.А., Габдулхаков А.Г. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 919.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116060138>
102. Эйстрих-Геллер П.А., Рубинский С.В., Прокофьев И.И. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65 (2). С. 271.
<https://doi.org/10.31857/S002347612002006X>
103. Эйстрих-Геллер П.А., Рубинский С.В., Самыгина В.Р. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66 (5). С. 750.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121050052>
104. Lashkov A.A., Eistrich-Geller P.A., Samygina V.R. et al. // Crystals. 2023. V. 13. P. 803.
<https://doi.org/10.3390/cryst13050803>

105. *Utagawa T.* // J. Mol. Catal. B. Enzym. 1999. V. 6. P. 215.
106. *Pugmire M.J., Ealick S.E.* // Biochem. J. 2002. V. 361. P. 1.
<https://doi.org/10.1042/0264-6021:3610001>
107. *Pugmire M.J., Ealick S.E.* // Structure. 1998. V. 6. P. 1467.
[https://doi.org/10.1016/s0969-2126\(98\)00145-2](https://doi.org/10.1016/s0969-2126(98)00145-2)
108. *Timofeev V., Abramchik Yu., Zhukhlistova N. et al.* // Acta Cryst. D. 2014. V. 70. P. 1155.
<https://doi.org/10.1107/S1399004714001904>
109. *Тимофеев В.И., Абрамчик Ю.А., Фатеев И.В. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58 (6). С. 828.
110. *Сидоров-Бирюков Д.Д., Подшивалов Д.Д., Тимофеев В.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64 (1). С. 99.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060280>
111. *Балаев В.В., Лашков А.А., Прокофьев И.И. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61 (5). С. 797.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116050027>
112. *Balaev V.V., Lashkov A.A., Gabdulkhakov A.G. et al.* // Acta Cryst F. 2016. V. 72. P. 224.
<https://doi.org/10.1107/S2053230X1600162X>
113. *Balaev V.V., Prokofev I.I., Gabdoulkhakov A.G. et al.* // Acta Cryst F. 2018. V. 74 (4). P. 193.
<https://doi.org/10.1107/S2053230X18002935>
114. *Эйстрих-Геллер П.А., Рубинский С.В., Самыгина В.Р. и др.* // Биоорг. химия. 2022. Т. 48. № 6. С. 732.
<https://doi.org/10.31857/S0132342322060100>
115. *Zaitseva I., Zaitsev V., Card G. et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 1996. V. 1. P. 15.
116. *Samygina V.R., Sokolov A.V., Pulina M.O. et al.* // Cryst. Rep. 2008. V. 53. P. 655.
117. *Samygina V.R., Sokolov A.V., Bourenkov G. et al.* // PLoS One. 2013. V. 8. E. 67145.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0067145>
118. *Samygina V.R., Sokolov A.V., Dadinova L.A. et al.* // Biochemistry (Moscow). 2018. V. 83. P. 701.
<https://doi.org/10.1134/S000629791806007X>
119. *Dubova K.M., Sokolov A.V., Gorbunov N.P. et al.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 951.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518060111>
120. *Sokolov A.V., Vasilyev V.B., Samygina V.R.* // Cryst. Rep. 2022. V. 67. P. 886.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122060236>
121. *Samygina V.R., Sokolov A.V., Bourenkov G. et al.* // Metallomics. 2017. V. 9 (12). P. 1828.
<https://doi.org/10.1039/c7mt00157f>
122. *Khalil A., Elesawy B.H., Ali T.M. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 4941.
<https://doi.org/10.3390/molecules26164941>
123. *Dubovskii P.V., Efremov R.G.* // Expert Rev. Proteomics. 2018. V. 15. P. 873.
<https://doi.org/10.1080/14789450.2018.1537786>
124. *Dubovskii P.V., Dubova K.M., Bourenkov G. et al.* // Toxins. 2022. V. 14 (2). P. 149.
<https://doi.org/10.3390/toxins14020149>
125. *Дубова К.М., Дубовский П.В., Уткин Ю.Н.* // Кристаллография. 2023. Т. 68 (6). С. 902.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123600465>
126. *Oscarsson M., Beteva A., Flot D. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2019. V. 26 (2). P. 393.
<https://doi.org/10.1107/S1600577519001267>
127. *Evans P.R., Murshudov G.N.* // Acta Cryst. D. 2013. V. 69. P. 1204.
<https://doi.org/10.1107/S0907444913000061>
128. *Simpkin A.J., Caballero I., McNicholas S. et al.* // Acta Cryst. D. 2023 V. 79 (9). P. 806.
<https://doi.org/10.1107/S2059798323006289>
129. *Agirre J., Atanasova M., Bagdonas H. et al.* // Acta Cryst. D. 2023. V. 79 (6). P. 449.
<https://doi.org/10.1107/S2059798323003595>

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF PROTEINS AT THE A.V. SHUBNIKOV INSTITUTE OF CRYSTALLOGRAPHY OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

© 2024 I. P. Kuranova¹, A. A. Lashkov^{1,*}, V. R. Samygina¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

Correspondence to: alashkov83@gmail.com

The emergence and development of X-ray crystallography of macromolecules or protein crystallography is one of the outstanding scientific achievements in the 20th century. The ability to determine the spatial structure of macromolecules of proteins and nucleic acids at the atomic level has ensured the rapid development of molecular biology, biochemistry, bioengineering, biotechnology, and enabled to reach the modern level of pharmacology. The review presents the results of a series of protein structure studies performed at the A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, the Russian Academy of Sciences, starting from the 1960s and up to the present day.

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФОТОННЫЕ СТРУКТУРЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ И НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2024 г. С. П. Палто^{1,*}, А. Р. Гейвандов¹, И. В. Касьянова¹, Д. О. Рыбаков¹, И. В. Симдянкин¹,
Б. А. Уманский¹, Н. М. Штыков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: serguei.palto@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Дан обзор последних работ, выполненных в лаборатории жидких кристаллов Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и посвященных фотонным жидкокристаллическим структурам, возникающим под действием электрического поля. Благодаря индуцированной полем пространственной модуляции показателя преломления такие структуры проявляют оптические свойства, характерные для фотонных кристаллов. Обсуждаются два типа структур. Первый тип индуцируется в холестерических жидких кристаллах со спонтанным образованием спирального распределения директора. Рассматривается ориентационный переход в состояние с лежащей спиралью — с осью в плоскости слоя. Второй тип — это однородные слои нехиральных нематических жидких кристаллов, в которых модуляция показателя преломления возникает благодаря эффекту флексоэлектрической неустойчивости. В обоих случаях принципиально важными являются периодические граничные условия ориентации молекул. Рассматриваются как методы формирования граничных условий, так и фотонные свойства структур.

DOI: 10.31857/S0023476124020036, EDN: YTXZTR

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Экспериментальные методы формирования структурированных граничных условий

2. Электроиндуцированный переход в состояние с деформированной “лежащей спиралью”. Лазерный эффект в волноводном режиме

3. Флексоэлектрическая нестабильность. Электроиндуцированная модуляция надмолекулярной структуры

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Применение жидких кристаллов (ЖК) хорошо известно на примере вошедших в повседневную жизнь смартфонов, компьютерных ЖК-дисплеев и ЖК-телевизоров. Различные направления, связанные с исследованиями ЖК, продолжают интенсивно развиваться не только с целью улучшения существующих дисплейных технологий [1], но и для создания принципиально новых типов информационно-дисплейных и оптических устройств,

например для трехмерной визуализации объектов, в том числе динамической голографии [2–4], волноводных оптических переключателей [5] и ЖК-микролазеров [6–9]. Важнейшую роль в развитии новых направлений играют исследования фотонных ЖК-структур, которые включают в себя управляемые электрическим полем дифракционные решетки, линзы и их массивы, ЖК-металповерхности, позволяющие эффективно управлять распределением световой энергии по различным каналам оптической дифракции, люминесцентные устройства и лазерные элементы [10–14].

Настоящая работа посвящена юбилею Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН) и краткому обзору отдельных работ по фотонным ЖК-системам, выполненных в лаборатории жидких кристаллов ИК РАН.

К хорошо известным представителям одномерных фотонных кристаллов относятся холестерические жидкие кристаллы (ХЖК), которые на протяжении многих десятилетий привлекают исследователей своими уникальными оптическими свойствами. Монодоменные образцы ХЖК

характеризуются геликоидальным распределением директора с осью геликоида (спирали) в определенном направлении. Для света, распространяющегося вдоль оси, существует запрещенная зона в спектральном диапазоне длин волн $n_{\perp}p < \lambda < n_{\parallel}p$, где p — шаг холестерической спирали, а $n_{\perp}$ и $n_{\parallel}$ — главные показатели преломления ХЖК. Этот спектральный интервал также принято называть “стоп-зоной”, так как свет, имеющий круговую поляризацию, совпадающую по знаку со знаком холестерической спирали, не может распространяться вдоль оси спирали, испытывая полное отражение от ХЖК-слоя. На краях стоп-зоны достигается максимальная плотность фотонных состояний [15], что эквивалентно падению групповой скорости света. Последнее, в свою очередь, приводит к тому, что в случае допирования ХЖК люминесцентными красителями именно на краях фотонной зоны можно наблюдать такие явления, как усиление люминесценции и лазерный эффект. Эффекту лазерной генерации в ХЖК в данном обзоре уделяется особое внимание.

При типичных планарных граничных условиях ось спирали ХЖК ориентируется перпендикулярно слою. Такая ориентация, характерная для так называемых планарных гранжановских текстур, не всегда оптимальна. Например, для получения низкопорогового лазерного эффекта предпочтительной является ориентация оси спирали в плоскости ХЖК-слоя [9]. В этом случае не только достигается более однородная оптическая накачка слоя ХЖК, но и благодаря значительной протяженности спирального резонатора может быть реализована более глубокая пространственно-распределенная обратная связь, необходимая для лазерного эффекта [16]. Ряд работ, рассматриваемых в данном обзоре, посвящен ориентационному переходу в состоянии, когда ось холестерической спирали лежит в плоскости слоя ХЖК и возникает возможность получения лазерного эффекта в волноводном режиме [13, 14, 17].

Второй тип рассматриваемых фотонных структур связан с эффектом флексоэлектрической неустойчивости. Данный эффект занимает особое место в истории изучения жидких кристаллов в ИК РАН. В 1970 г. академик А.В. Шубников представил работу Л.К. Вистиня [18], в которой сообщалось о наблюдении электроструктурного явления в слоях нематических ЖК. Суть явления заключалась в том, что под действием электрического напряжения, превышающего определенный порог, монокристаллический слой нематического ЖК переходил в состояние с индуцированной пространственно-периодической решеткой, которую можно было легко наблюдать в поляризационном микроскопе. Полосы индуцированной решетки располагались строго вдоль направления исходной оптической оси монокристаллического слоя ЖК, что в корне отличало

наблюдавшуюся периодическую структуру от известных ранее и связанных с гидродинамической неустойчивостью [19]. Физический механизм этого явления был понят лишь семь лет спустя благодаря теоретическим работам, выполненным в ИК РАН С.А. Пикиным и Е.П. Бобылевым [20, 21]. Их теоретические предсказания были подтверждены в серии классических экспериментальных работ [22, 23], выполненных в Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей (НИОПИК) М.И. Барником, Л.М. Блиновым и другими сотрудниками, которые в дальнейшем внесли огромный вклад в создание и развитие направлений исследований лаборатории жидких кристаллов ИК РАН. Благодаря тесному сотрудничеству теоретической группы Института кристаллографии и лаборатории НИОПИК эффект Вистиня получил исчерпывающее объяснение в рамках совершенно нового физического явления, предсказанного Р. Мейером и аналогичного пьезоэлектричеству [24]. Это явление было названо “флексоэлектричеством”, а эффект Бобылева—Пикина получил название “флексоэлектрическая неустойчивость”. Исследования флексоэлектрической неустойчивости в последнее время получили новый стимул в свете появления возможностей для создания структурированного поверхностного сцепления. В настоящей работе рассмотрены особенности проявления эффекта, связанные с поверхностной синхронизацией пространственных мод, а также фотонные свойства флексоэлектрических решеток в волноводном режиме [25, 26].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Огромную роль в рассматриваемых ниже явлениях играют структурированные граничные условия для ориентации ЖК. Традиционно для ориентации ЖК используются тонкие (~ 20 – 50 нм) пленки, нанесенные на стеклянные подложки с прозрачными электродами. Для планарной ориентации, как правило, используются полиимидные пленки. После механического натирания эти пленки ориентируют длинные оси молекул ЖК в направлении натирания, задавая таким образом “легкую” ось ориентации, которая практически лежит в плоскости слоя, образуя близкий к $\pi/2$ угол с его нормалью. В работах [11, 27–29], выполненных в ИК РАН, было показано, что облучение ионным пучком нанесенной на прозрачный электрод, выполненный из оксида олова и индия (indiumtin oxide, ИТО), и натертой в направлении **R** полиимидной пленки приводит к радикальному изменению ее ориентирующих свойств. Легкая ось меняет свое направление с планарного на нормальное к поверхности. Изображения, показанные

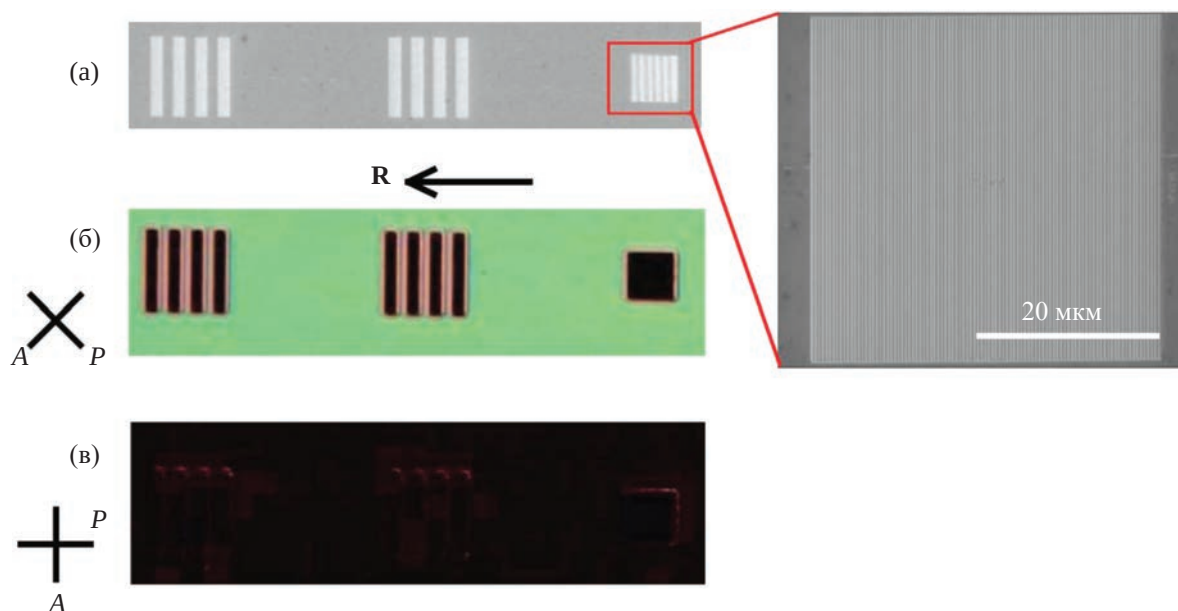


Рис. 1. СЭМ-изображения решеток, записанных на полиимидной пленке ионным пучком (а), и соответствующие изображения ориентированного этими решетками нематического ЖК в поляризационном микроскопе (б, в) для различных ориентаций поляризатора (P) и анализатора (A) по отношению к направлению натирания R . Справа показано увеличенное СЭМ-изображение одной из решеток с периодом 400 нм. Период крупных решеток (слева) 20 мкм [27].

на рис. 1, иллюстрируют сказанное. На рис. 1а приведены изображения решеток, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Так как не облученная ионами часть пленки ориентирует директор ЖК в направлении R , то в поляризационном микроскопе со скрещенными анализатором (A) и поляризатором (P), оси которых образуют угол 45° к направлению R , соответствующая область слоя ЖК выглядит светлой (рис. 1б). В случае, когда ось поляризатора совпадает с направлением натирания R и, соответственно, с оптической осью ЖК, прохождение света блокируется анализатором и изображение выглядит темным (рис. 1в). Для областей ЖК над обработанной ионным пучком поверхностью, где записаны решетки, свет блокируется анализатором вне зависимости от ориентации осей скрещенных поляризатора и анализатора по отношению к R , так как локальная оптическая ось ЖК в данном случае нормальна к поверхности и совпадает с направлением распространения света.

Механизм столь значительного изменения ориентирующих свойств поверхности изучен не до конца. Возможно, причина кроется во влиянии ионов Ga^+ , которые имплантируются в проводящий слой ИТО в процессе ионного облучения, либо в локальном разрушении полиимидных цепей [30]. Но важно то, что использование ионного пучка дает уникальную возможность структурирования ориентирующих свойств поверхности

с разрешением в десятки нанометров, записывая с помощью электронно-ионного микроскопа бинарную “карту” сцепления. Этот бинарный метод позволяет осуществлять прецизионное управление углом наклона легкой оси на ориентирующей поверхности [29], что открывает путь к реализации множества уникальных оптических систем, таких как массивы светосильных ЖК-линз [10] и суперпериодических структур, объединяемых общим термином “ЖК-метаповерхности” [11]. Остановимся более детально на работах, в которых речь идет о записи на поверхности простой периодической бинарной решетки, где чередуется планарное и гомеотропное (нормальное к ориентирующей поверхности) направление легкой оси (рис. 1). В экспериментах, которые рассмотрены ниже, использовали решетки с субмикронным периодом для бинарной модуляции направления ориентации легкой оси. Запись решеток проводилась на двулучевом электронно-ионном микроскопе FEI Scios, позволяющем создавать пучок ионов Ga^+ , фокусируемый в область ~ 15 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Для создания аналогичных поверхностных структур можно использовать и оптический метод. Конечно, пространственное разрешение в этом случае меньше, чем в случае использования ионного пучка. Однако у оптического метода есть то преимущество, что бинарная поверхностная карта может быть записана на большой площади

в результате технологичной процедуры облучения светом через фотошаблон. Рассмотрим оптический метод более подробно.

В основе метода лежит эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) в тонких органических пленках. Суть эффекта состоит в том, что при облучении поляризованным светом пленки, состоящей из определенного типа молекул (например, анизотропных азокрасителей), в этой пленке наводится оптическая ось перпендикулярно вектору поляризации света. Отметим, что эффект наведения оптической анизотропии, которая релаксирует после выключения света, был известен в растворах некоторых органических веществ (тех же азосоединений) достаточно давно [31, 32]. Однако эффект в твердых пленках, когда наведенная оптическая анизотропия после выключения света не только не исчезает, но и усиливается, был открыт позже в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в [33] группой сотрудников, большинство из которых позже составили основу лаборатории жидких кристаллов ИК РАН под руководством Л.М. Блинова [34]. В данной лаборатории проводились обширные исследования эффекта ФОА. В ходе этих исследований изучены особенности эффекта, связанные, например, с высокой скоростью наведения анизотропии [35], а также разработана физическая модель явления [36]. Эта модель получила развитие в [37, 38] с учетом не только наличия анизотропного молекулярного поля, создающего вращательный момент для возбужденных молекул и обеспечивающего сохранение наведенного анизотропного состояния после выключения света, но и изменения состояния молекулы при ее возбуждении (переход из *транс*- в *цис*-форму с изменением момента инерции и электрического дипольного момента). Сразу после открытия эффекта ФОА в пленках ЛБ сотрудниками лаборатории была обнаружена возможность использования пленок с ФОА для ориентации ЖК. Было также обнаружено, что в процессе последовательного облучения пленок можно управлять направлением индуцированной оптической оси и создавать бистабильные поверхности для ориентации ЖК [39]. Работы по использованию ФОА для ориентации ЖК получили масштабное развитие в мире [1, 40–42].

На рис. 2 показан процесс создания ФОА-поверхности для бинарной (планарно-гомеотропной) ориентации ЖК. В качестве материала для создания ориентирующих пленок использовалась смесь красителя бриллиантового желтого (БЖ) (Sigma Aldrich) с гомеотропным ориентантом хромоланом (стеарилхлорид хрома). Состав смеси был экспериментально подобран таким образом, чтобы обеспечить два типа ориентации ЖК: планарную при однократном наведении поляризованным светом ФОА и гомеотропную при ФОА, полученной последовательным облучением

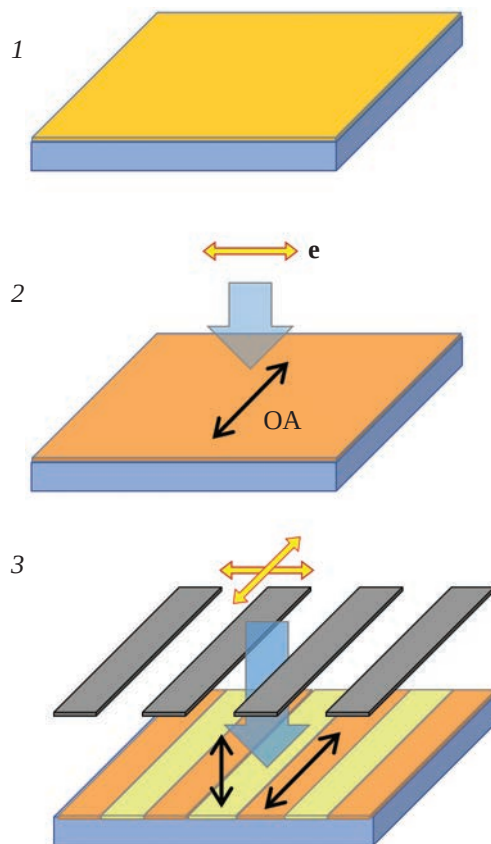


Рис. 2. Стадии получения бинарно-ориентирующей поверхности методом ФОА: 1 – наносится оптически изотропная пленка фоточувствительного материала, 2 – облучением линейно поляризованным светом (e – направление колебаний электрического вектора) индуцируется оптическая ось (OA) в плоскости пленки перпендикулярно вектору поляризации e , 3 – облучением неполяризованным светом через фотошаблон записываются полосы с индуцированной OA в нормальном к поверхности направлении.

поляризованным и неполяризованным светом. Смесь наносили в виде тонких пленок на стеклянные подложки с прозрачным ИТО-электродом методом спин-коатинга. Использовался раствор красителя БЖ (1.5 мас. %) и хромолана (0.01 мас. %) в диметилформамиде. После однократного облучения поляризованным светом в пленке наводилась оптическая анизотропия с оптической осью в плоскости пленки в направлении, перпендикулярном электрическому вектору поляризованного света e . Именно вдоль этой наведенной оптической оси формировалась и легкая ось планарной ориентации директора ЖК. Если область пленки с уже наведенной оптической осью облучить повторно неполяризованным светом, то оптическая ось изменит свое направление на нормальное к поверхности, и, соответственно, легкая ось ориентации

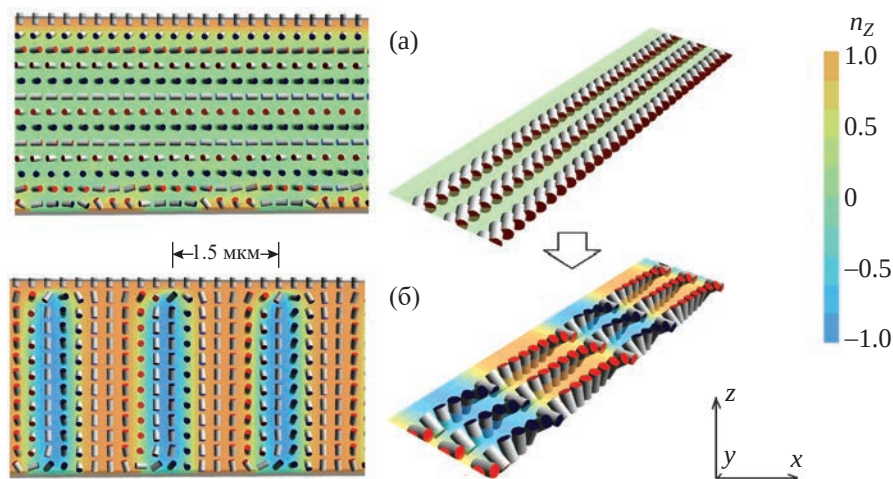


Рис. 3. Иллюстрация индуцированного электрическим полем ориентационного перехода от гранжановской текстуры с вертикальной осью спирали (а) в состояние с деформированной лежащей спиралью (DLH) (б) при условии периодической бинарной модуляции сцепления на нижней поверхности. Переход в состояние DLH происходит при превышении порогового электрического напряжения ~ 11 В. Слева и справа соответственно показаны распределения директора в xz - и xy - (в центре слоя) сечениях слоя. Цветовая шкала соответствует z -компоненте директора ЖК, который изображен в виде цилиндра.

ЖК будет располагаться вдоль нормали. В [43] первый этап наведения анизотропии выполнялся с использованием ртутной лампы (ДРШ-150) и широкополосного решеточного поляризатора света (Moxtek wire-grid polarizer UVB01A). Пленка облучалась в течение 5 мин линейно поляризованным светом в области поглощения красителя БЖ. Спектральная плотность мощности излучения на длине волны 400 нм составляла $0.7 \text{ мВт}/(\text{см}^2 \cdot \text{нм})$.

Второй этап наведения ФОА выполнялся неполяризованным светом ($2.4 \text{ мВт}/(\text{см}^2 \cdot \text{нм})$) в течение 5 мин через фотошаблон из хромовых полос на кварцевой подложке. В результате в пленке формировалась бинарно-ориентирующая решетка с модуляцией направления локальной оптической оси. Таким образом, поверхность пленки обеспечивала модуляцию направления легкой оси для получения бинарной планарно-гомеотропной ориентации ЖК. В экспериментах использовались два типа фотошаблонов — с периодом полос $\Lambda = 45$ и 5.5 мкм . При этом ширина щелей, определяющая размер областей гомеотропной ориентации ЖК, составляла соответственно 5 и 1.5 мкм .

2. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД В СОСТОЯНИЕ С ДЕФОРМИРОВАННОЙ “ЛЕЖАЧЕЙ СПИРАЛЬЮ”. ЛАЗЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ВОЛНОВОДНОМ РЕЖИМЕ

Как уже отмечалось, пространственная модуляция показателя преломления, обусловленная геликоидальной структурой поля директора ХЖК, приводит к наличию в оптическом спектре стоп-зоны. Внутри этой зоны распространение света вдоль

оси холестерической спирали запрещено для одной из круговых поляризаций. На краях стоп-зоны происходит увеличение плотности состояний, что, в частности, обеспечивает условие для низкорогового лазерного эффекта вдоль оси спирали [7]. Для получения лазерного эффекта обычно используются ориентированные слои ХЖК с осью спирали вдоль нормали к слою, так как при типичных планарных граничных условиях реализуется именно такая ориентация ХЖК. В литературе ХЖК-текстура с ориентацией оси спирали вдоль нормали называется планарной или гранжановской текстурой. Для получения лазерного эффекта в гранжановской текстуре оптическая накачка осуществляется в направлении, близком к нормали слоя и, соответственно, оси спирали, т.е. по определению является продольной. Так как согласно [16] пороговый коэффициент усиления для получения лазерного эффекта обратно пропорционален кубу длины распределенной обратной связи, которая реализуется в данном случае на всей толщине слоя ХЖК, то для снижения лазерного порога требуется увеличение толщины слоя. Однако увеличение толщины неизбежно приводит к сильному падению эффективности продольной накачки из-за неравномерного поглощения энергии накачки по толщине слоя. Проблема усугубляется тем, что с увеличением толщины слоя увеличивается и количество текстурных дефектов. Сочетание этих факторов определяет оптимальную толщину ХЖК-слоя ($\sim 30 \text{ мкм}$), для которой реализуется минимальный порог возбуждения лазерного эффекта.

Описанную выше проблемную ситуацию можно в корне изменить, создав условия для ХЖК-тек-

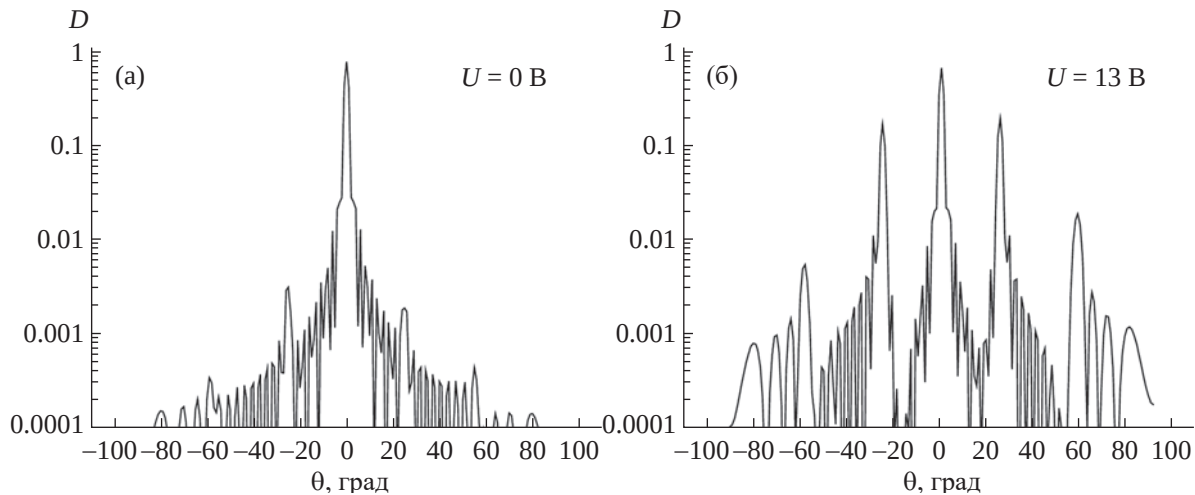


Рис. 4. Изменение дифракционной картины на длине волны 630 нм при переходе от гранжановской текстуры (а) в условиях бинарного периодического сцепления в состояние с деформированной лежащей спиралью (б) при электрическом напряжении 13 В. Естественный шаг спирали ХЖК — 470 нм, период бинарной модуляции сцепления — 1.5 мкм.

стуры с осью спирали, лежащей в плоскости слоя [13, 14, 17]. В таком случае слой ХЖК может оставаться достаточно тонким, чтобы обеспечить однородное поглощение энергии оптической накачки. При этом, поскольку ось спирали лежит в плоскости слоя, исчезают ограничения на длину спирали, определяющую протяженность обратной связи, что важно для снижения порога возбуждения лазерного эффекта.

Отметим, что в литературе ХЖК-текстуры с осью спирали в плоскости слоя обсуждаются достаточно давно и называются текстурами с однородной лежащей спиралью (uniform lying helix, **ULH**). Отмечалась также привлекательность данной геометрии для снижения порога лазерного эффекта [9]. Проблема, однако, в том, что по своей природе ULH-текстуры являются термодинамически неустойчивыми [44] и обычно для их получения требуются специфические трудно воспроизводимые условия [45].

Используя численное моделирование, в [17] предсказан индуцированный электрическим полем переход от гранжановской текстуры к текстуре с осью в плоскости слоя (рис. 3). Важным условием существования такого перехода является наличие периодической бинарной модуляции сцепления на одной из ориентирующих поверхностей, как это обсуждалось выше. Период модуляции должен превышать естественный шаг холестерической спирали. В данном примере естественный шаг спирали $p_0 = 470$ нм, период бинарной решетки $\Lambda = 1.5$ мкм. Индуцированная текстура с лежащей спиралью существует только при включенном электрическом поле, а сама спираль из-за присутствия электрического поля является деформированной (рис. 3б).

По этой причине данное состояние было названо **DLH** (от deformed lying helix).

Переход в DLH-состояние сопровождается резким изменением эффективности оптической дифракции на слое ХЖК (рис. 4). В случае исходной гранжановской текстуры основным каналом дифракции является нулевой порядок (рис. 4а), так как текстура практически однородна в плоскости слоя. Исключение составляет лишь приповерхностная область с бинарной модуляцией сцепления, которая приводит к наличию очень слабой дифракции с эффективностью $\sim 5 \times 10^{-3}$ в первом ($\theta = 25^\circ$ для длины волны $\lambda = 630$ нм) и $\sim 4 \times 10^{-4}$ во втором порядке.

При электрическом напряжении, превышающем 11 В, численное моделирование предсказывает переход в DLH-состояние с резким ростом дифракционной эффективности (рис. 4б). Здесь важно отметить, что пороговое напряжение перехода оказывается близким к известной величине электрического напряжения U_c , характеризующей раскрутку холестерической спирали в электрическом поле, перпендикулярном ее оси [46]:

$$U_c = d \frac{\pi^2}{p_0} \sqrt{\frac{K_2}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad (1)$$

где d — толщина слоя ХЖК, p_0 — естественный шаг холестерической спирали, K_2 — модуль упругости для твист-деформации, $\Delta \epsilon$ — низкочастотная диэлектрическая анизотропия ХЖК.

Учитывая, что условием DLH-перехода является $p_0 < \Lambda$, близость напряжения перехода к U_c позволяет дать качественное объяснение эффекту как

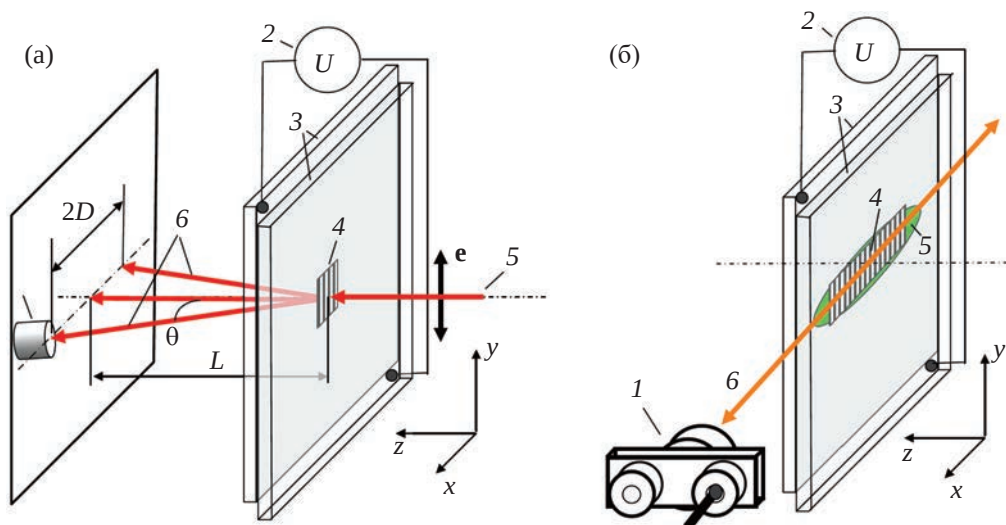


Рис. 5. Схема экспериментальной регистрации оптической дифракции (а) и лазерного эффекта (б) при переходе в состояние с деформированной лежащей спиралью: 1 – фотодетектор, 2 – источник электрического напряжения, 3 – подложки ХЖК-ячейки, 4 – область решетки для бинарной ориентации, 5 – зондирующий (а) или возбуждающий (б) лазерный пучок, 6 – направления дифракции (а) или лазерной генерации (б).

явлению, связанному с потерей устойчивости гранжановской текстуры в электрическом поле. Вероятно, эта неустойчивость провоцируется бинарной модуляцией сцепления у поверхности, где однородность гранжановской текстуры нарушена. Когда возникает ориентационная неустойчивость и ось спирали отклоняется от нормали, термодинамически выгодным становится состояние с увеличенным шагом спирали. При этом минимум свободной энергии возникает при условии пространственного резонанса, когда период спирали равен периоду бинарной модуляции поверхностного сцепления.

Резкое увеличение дифракционной эффективности в результате DLN-перехода легло в основу экспериментального метода поиска данного эффекта, схематически проиллюстрированного на рис. 5а. На рис. 6а показаны экспериментальные результаты измерения дифракционной эффективности в зависимости от электрического напряжения согласно [17]. Использовался ХЖК на основе нематической смеси ЖК-1282 (НИОПИК). Естественный шаг спирали $p_0 = 465$ нм достигался добавлением 4 мас. % оптически активной добавки (1,4:3,6)-диангидро-D-сорбитол-2,5-бис-4-гексилоксибензоата (ОАД). При напряжении 17 В наблюдается переход в DLN-состояние с резким ростом дифракционной эффективности, которая еще больше возрастает при последующем снижении электрического напряжения до 16.5 В. Такое гистерезисное поведение полностью согласуется с результатами численного моделирования. Рост дифракционной эффективности в данном случае объясняется стабилизацией DLN-состояния и меньшей степенью деформации спирали.

Переход в DLN-состояние создает условия для наблюдения лазерного эффекта в волноводном режиме (рис. 5б). В соответствии с этим лазерный эффект был обнаружен именно при электрических напряжениях, соответствующих переходу в DLN-состояние: на рис. 6б показана лазерная генерация на фоне флуоресценции при различных электрических напряжениях. В данном случае лазерный ХЖК изготовлен на основе нематической смеси E7 (Merck) с добавлением 7 мас. % ОАД и 0.6 мас. % лазерного красителя 4-(дицианометил)-2-метил-6-(p-диметиламиностирил)-4Н-пирана (DCM). Сравнительно высокое электрическое напряжение перехода в DLN-состояние, а значит, и возникновение лазерного эффекта (22 В) связаны с использованием ХЖК с малым естественным шагом спирали ($p_0 = 260$ нм) и бинарной решетки с соответствующим периодом ($\Lambda = 550$ нм).

В [14] показано, что в DLN-состоянии возникают не только фотонные зоны четных порядков, как это имеет место при деформации спирали в гранжановской текстуре [47], но и зоны нечетных порядков, запрещенных для деформированной гранжановской текстуры. Центральные длины волн для индуцированных стоп-зон m -го порядка определяются выражением

$$\lambda_m = \frac{p(n_{\perp} + n_{\parallel})}{m}, \quad (2)$$

где m – натуральные числа, а $n_{\perp}$, $n_{\parallel}$ – главные показатели преломления ХЖК. Следует также иметь в виду, что период p деформированной лежащей

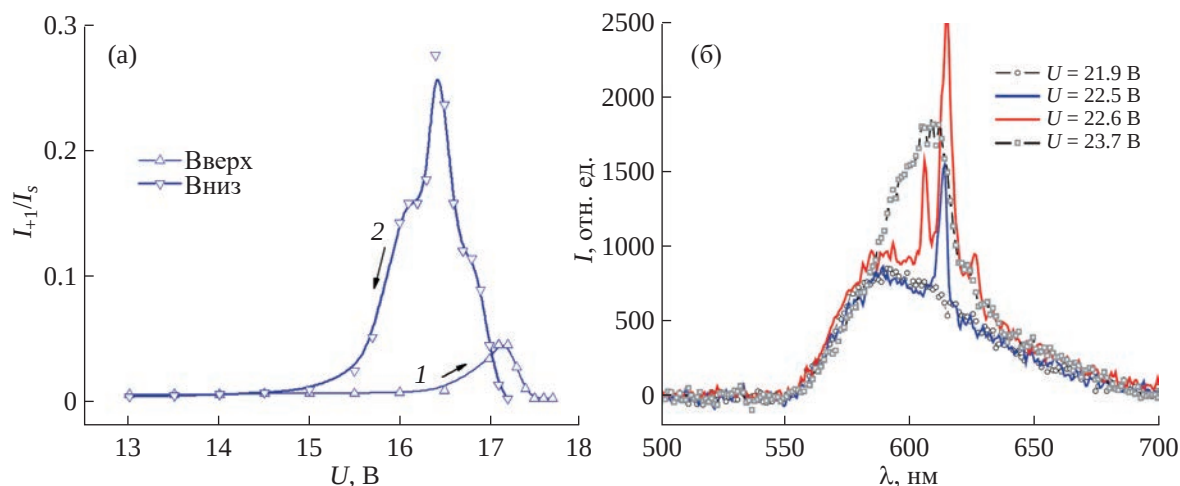


Рис. 6. Экспериментальные зависимости эффективности дифракции от электрического напряжения в процессе электроиндуцированного перехода в состояние с деформированной лежащей спиралью в ХЖК на основе нематической смеси ЖК-1282 ($p_0 = 465$ нм, $\varepsilon_{\perp} = 5.6$, $\varepsilon_{\parallel} = 15.5$, $n_{\perp} = 1.510$, $n_{\parallel} = 1.678$) при периоде бинарной решетки $\Lambda = 0.94$ мкм (а): 1 – при увеличении напряжения U , 2 – при уменьшении напряжения U . Эффект лазерной генерации в состоянии с деформированной лежащей спиралью при периоде бинарной решетки $\Lambda = 550$ нм в ХЖК на основе E7 ($\Delta\varepsilon = 13.8$, $K_2 = 6.5$ пН, $p_0 = 260$ нм, $n_{\perp} = 1.52$, $n_{\parallel} = 1.74$) (б): 1 – при $U = 21.9$, 2 – $U = 22.5$, 3 – $U = 22.6$, 4 – $U = 23.7$ В.

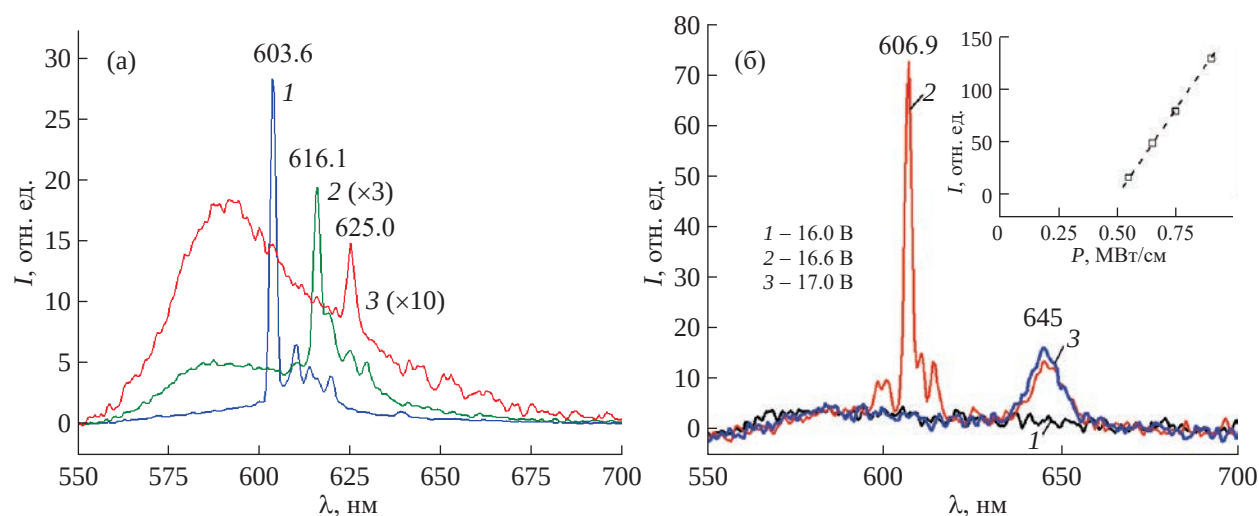


Рис. 7. Эффект лазерной генерации в ХЖК на основе E7 в состоянии DLN для различных пространственных периодов бинарной модуляции сцепления ЖК [13]. Слева: 1 – $\Lambda = 550$, 2 – $\Lambda = 560$, 3 – $\Lambda = 570$ нм; соответствующие напряжения DLN-перехода равны 23.5, 23.1, 22.4 В; лазерный эффект получен при интенсивности оптической накачки 3 МВт/см^2 на краях фотонных стоп-зон третьего порядка ($m = 3$ в уравнении (2)). Справа – лазерный эффект для фотонной стоп-зоны четвертого порядка ($\Lambda = 760$ нм): 1–3 соответствуют электрическим напряжениям 16, 16.6, 17 В при интенсивности оптической накачки 0.75 МВт/см^2 .

спирали совпадает с периодом бинарной решетки ($p = \Lambda$).

Факт возникновения стоп-зон четных и нечетных порядков подтвержден экспериментально в [13], где при изменении периода бинарной решетки лазерный эффект наблюдался на краях фотонных зон третьего и четвертого порядков (рис. 7).

При этом для четвертого порядка был достигнут очень низкий порог возбуждения лазерной генерации, близкий к порогу достижения инверсной заселенности для молекул используемого лазерного красителя DCM. Вставка на рис. 7 справа иллюстрирует пороговый характер лазерного эффекта с плотностью мощности $\sim 0.4 \text{ МВт/см}^2$.

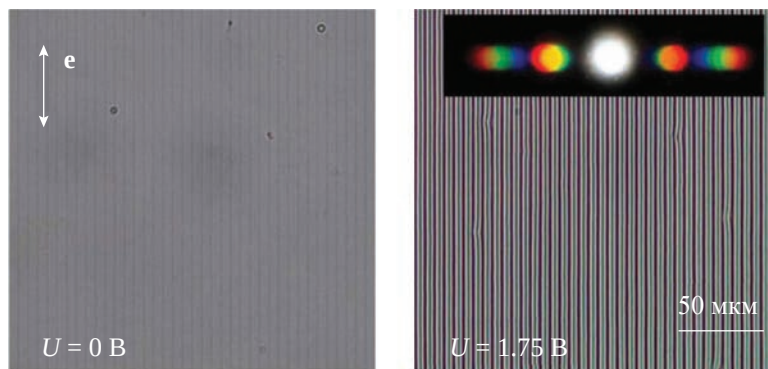


Рис. 8. Изображения текстуры слоя ХЖК в линейно поляризованном свете (направление вектора e вдоль штрихов бинарной решетки) без анализатора. Слева — электрическое поле выключено. Справа — электрическое напряжение $U = 1.75$ В, индуцирующее DLH-состояние. На вставке справа — дифракционная картина, наблюдаемая в задней фокальной плоскости микроскопа.

В рассмотренных примерах индуцированное DLH-состояние трудно наблюдать оптическими методами из-за малости оптического периода, который лежит в субмикронном диапазоне. В [17] исследованы бинарные ориентирующие решетки с большим периодом ($\Lambda = 5.5$ мкм), приготовленные с использованием оптического метода, основанного на ФОА. Увеличение периода позволило наблюдать DLH-состояние с помощью поляризационного микроскопа (рис. 8). Из-за существенно большего значения естественного шага спирали ($p_0 = 3$ мкм) электрическое напряжение ориентационного перехода составляло всего лишь около 2 В.

В DLH-состоянии наблюдается решетка высокого оптического качества, которая не только демонстрирует эффективную дифракцию света, поляризованного перпендикулярно оси лежачей спирали, но и ведет себя как массив цилиндрических короткофокусных линз. Таким образом, периодическую текстуру, характерную для деформированной лежачей спирали, удалось визуализировать в поляризованном свете, как это показано на рис. 8 (справа).

3. ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДУЛЯЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Как уже упоминалось, эффект флексоэлектрической неустойчивости был предсказан теоретически в ИК РАН в работах С.А. Пикина и Е.П. Бобылева [20, 21] в рамках новых представлений о пьезоэлектричестве в ЖК [24]. Позже вместо термина “пьезоэлектричество” стал использоваться термин “флексоэлектричество”, а эффект, получивший название “флексоэлектрическая неустойчивость”, привлек внимание многих исследователей [48–51].

Например, в [48, 49] экспериментально и теоретически исследована неустойчивость с исходными гибридными граничными условиями, когда на одной из подложек созданы условия для однородной планарной ориентации, а на другой — условия для вертикальной ориентации. В [49] показано, что при движении в направлении, перпендикулярном планарной оси ориентации ЖК, директор испытывает вращение вокруг этой оси. При этом направление вращения меняет знак при изменении направления электрического поля. Это позволило рассматривать эффект в терминах нарушения хиральной симметрии.

На рис. 9 показано распределение директора ЖК, которое возникает в результате эффекта флексоэлектрической неустойчивости в планарно-ориентированном слое ЖК при электрическом напряжении 12 В. В данном случае это результат численного моделирования для нематического ЖК со следующими параметрами: диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = -1$, толщина слоя $d = 2$ мкм, флексоэлектрические коэффициенты $e_1 = 10$ пКл/м, $e_3 = 30$ пКл/м, модули упругости $K_1 = 5$, $K_2 = 3$, $K_3 = 10$ пН. В дальнейшем такое пространственно-модулированное распределение директора будем называть флексоэлектрической решеткой.

Несмотря на изящество, эффект пока не получил широкого использования. Одно из серьезных ограничений связано с низкой скоростью образования флексоэлектрической решетки и необходимостью использования статических электрических полей, что, в свою очередь, порождает сопутствующие ионные и гидродинамические эффекты, отрицательно сказывающиеся на оптическом качестве флексоэлектрической решетки.

В [25, 26] поставлена задача изучения динамики образования флексоэлектрической решетки. Численное моделирование позволило установить, что образование решетки характеризуется временем

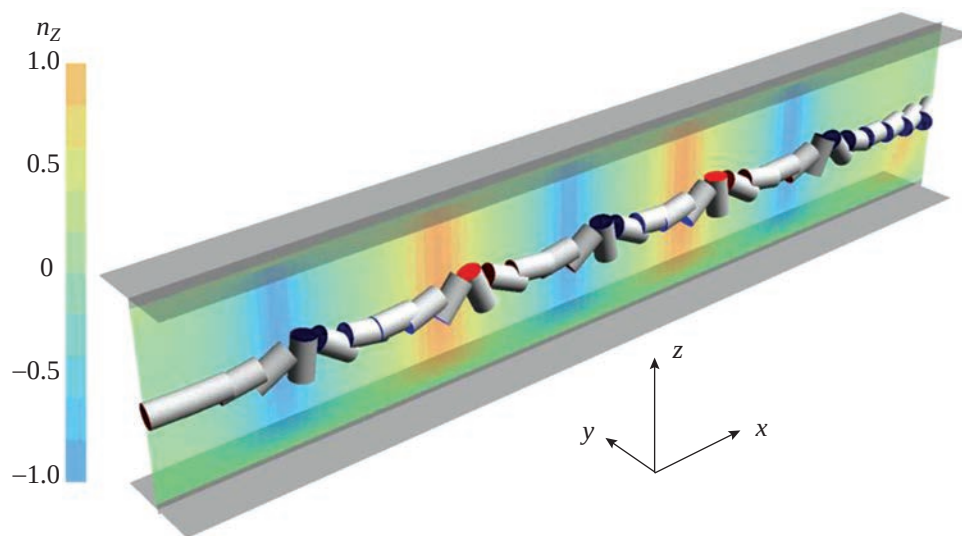


Рис. 9. Распределение директора в центре ЖК-слоя после ориентационного перехода ($U = 12$ В) в пространственно-модулированное состояние (флексоэлектрическая решетка). Директор ЖК изображен цилиндрами, цветом показано значение его z -компоненты. Исходное распределение директора (при электрическом поле $U = 0$ В) — однородное планарное с ориентацией вдоль оси y . В направлении x пространственная шкала растянута в 2 раза по сравнению с направлением z .

задержки, зависящим от электрического напряжения, причем скорость образования решетки падает пропорционально увеличению размера моделируемой области. Это связано с тем, что для развития флексоэлектрической неустойчивости требуются пространственные неоднородности (флуктуации), а в моделировании эти флуктуации в виде небольших отклонений в решении возникают лишь на краях вычислительного домена. Последнее породило идею искусственного введения ориентационных неоднородностей в виде бинарной решетки поверхностного сцепления. Моделирование показало, что использование бинарной поверхностной решетки позволяет существенно увеличить скорость формирования флексоэлектрической модуляции. При этом скорость определяется временем распространения упругой деформации на полупериоде бинарной решетки между областями локальной гомеотропной ориентации. Таким образом, с увеличением пространственной частоты бинарной решетки должна пропорционально увеличиваться и скорость ее образования.

Идея использования бинарной ориентационной решетки реализована в экспериментальной работе [26]. Было получено очень хорошее согласие между численным моделированием и экспериментом (рис. 10). Благодаря бинарной ориентационной решетке характерная временная задержка образования флексоэлектрической решетки исчезла, что объясняется исчезновением электрического порога, так как флексоэлектрическая поляризация в областях локального изменения ориентации

становится отличной от нуля. Характерное время образования решетки составило ~ 50 мс, что находится в хорошем согласии с периодом бинарной модуляции $\Lambda = 5.5$ мкм и вязкоупругими параметрами ЖК.

Очень важным экспериментальным результатом оказался эффект пространственной синхронизации индуцированных решеток. Его суть состоит в том, что пространственные частоты индуцированных флексоэлектрических решеток совпадают с фурье-гармониками бинарно-ориентирующей решетки. Пространственная синхронизация мод приводит к тому, что устойчивыми являются флексоэлектрические решетки лишь с дискретным набором пространственных частот. Эксперимент также показал существенное увеличение оптического качества индуцированных решеток (рис. 10). В отличие от случая однородных граничных условий сцепления, в индуцированных решетках практически отсутствуют характерные вилкообразные дефекты текстуры [26]. Последний факт делает пространственно-синхронизированные флексоэлектрические решетки весьма привлекательными для практического использования в оптических и фотонных приложениях.

На рис. 11 показаны спектры пропускания решеток в волноводном режиме для TM - и TE -поляризованного света. Для TM -поляризации наблюдается выраженная стоп-зона в области 1300–1400 нм; таким образом, флексоэлектрическая решетка обладает свойствами одномерного фотонного кристалла. Соответственно, на краях зоны

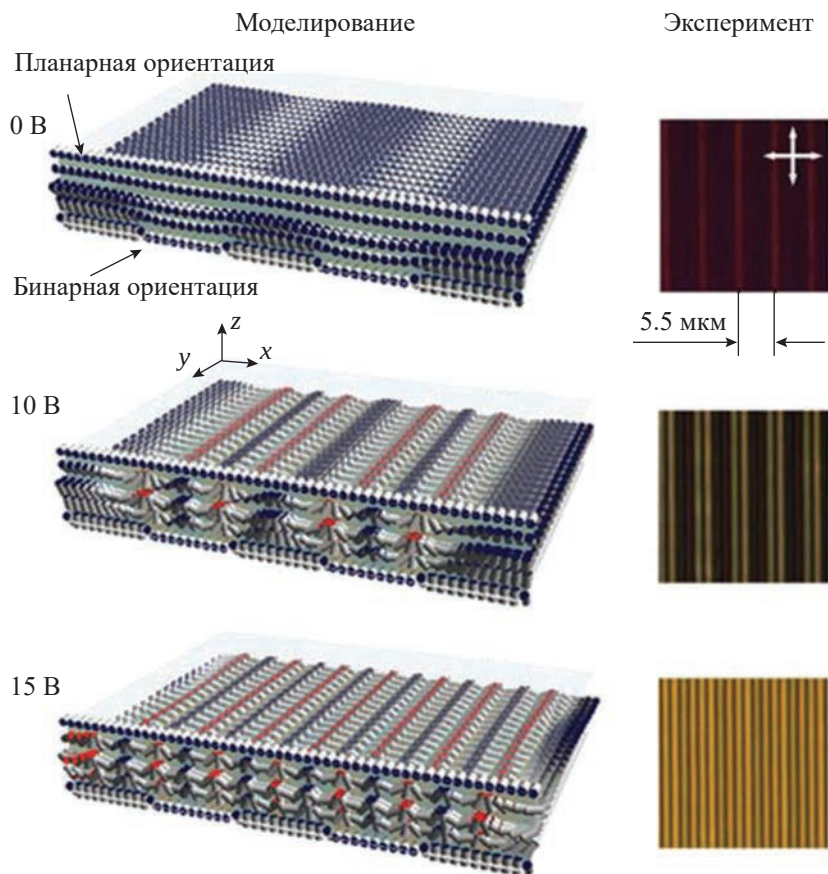


Рис. 10. Индуцирование флексоэлектрической решетки в условиях бинарного сцепления на одной из поверхностей. Слева — распределение директора (моделирование). Справа — фото в поляризационном микроскопе [26]. Период бинарной ориентационной решетки составляет 5.5 мкм.

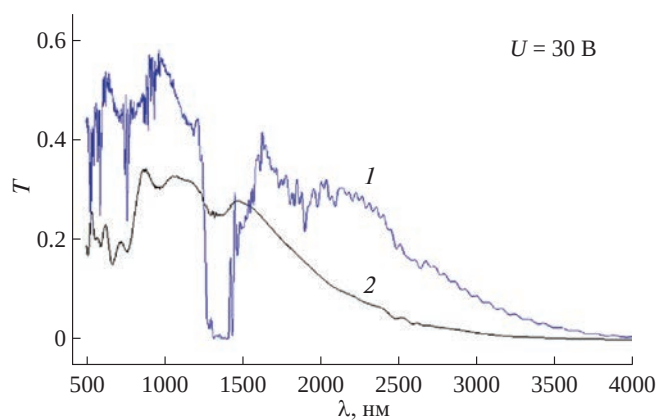


Рис. 11. Спектры пропускания в волноводном режиме индуцированной флексоэлектрической решетки: 1 — TM -поляризованного света, 2 — TE -поляризованного света. Спектры рассчитаны методом FDTD [25]. Кривая 1 демонстрирует наличие выраженной фотонной стоп-зоны.

можно ожидать весь спектр оптических явлений, связанных с ростом плотности фотонных состояний. Фотонные эффекты, включая лазерную генерацию, можно также ожидать на индуцированных стоп-зонах более высокого порядка, которые в данном случае соответствуют набору длин волн в видимом диапазоне (рис. 11, кривая 1). Учитывая, что электрическое поле и изменение периода бинарной ориентационной решетки позволяют управлять спектральным положением фотонных зон, флексоэлектрические решетки становятся чрезвычайно перспективными для изучения их спектральных и лазерных свойств в волноводном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотоника ЖК относится к одному из активно развиваемых современных направлений. Это связано не только с применением ЖК в современных дисплейных технологиях, которые наряду

с традиционными дисплеями включают в себя 3D-системы виртуальной реальности и голографические дисплеи. Значительную нишу занимают исследования в направлениях, связанных с недисплейными оптическими и фотонными приложениями, где важная роль отводится управляемым микро- и наноструктурам, ЖК-метаповерхностям, системам отклонения световых пучков, массивам управляемых микролинз, микролазерам и другим элементам фотоники.

В настоящем обзоре представлен ряд последних работ, выполненных в Институте кристаллографии РАН. Эти работы, относящиеся к упомянутому современным направлениям фотоники, тесно связаны с достижениями и историей развития исследований в области ЖК в Институте кристаллографии. Основное внимание уделяется фотонным ЖК-структурам, которые индуцируются в электрическом поле. Существенную роль при этом играют микро- и наноструктурированные граничные условия. Такие условия были созданы как оптическими методами — в результате наведения оптической анизотропии в пленке фоточувствительного материала, так и методами обработки поверхности с помощью сфокусированного ионного пучка. В обоих случаях именно сотрудниками Института кристаллографии выполнены пионерские работы в этих областях.

Рассмотрены два типа фотонных структур с модуляцией показателя преломления в плоскости ЖК-слоя. Первый тип связан с холестерическими ЖК и открыт в Институте кристаллографии ориентационным переходом от гранжановской текстуры в состояние с лежащей холестерической спиралью. Второй тип относится к флексоэлектрическому эффекту, открытому здесь же, но относящемуся к нехиральным нематикам. В обоих случаях принципиальную роль играет структурированное поверхностное сцепление, обеспечиваемое бинарно-ориентирующими поверхностями. Получаемые в электрическом поле структуры обладают выраженными оптическими свойствами, характерными для фотонных кристаллов. В частности, обсуждаются лазерные и спектральные свойства получаемых структур в волноводном режиме. Авторы уверены, что рассматриваемые фотонные структуры имеют огромный потенциал для приложений в области фотоники.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schadt M. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1997. V. 27. P. 305. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.305>
2. Hsiang E.-L., Yang Z., Yang Q. et al. // Adv. Opt. Photonics. 2022. V. 14. P. 783. <https://doi.org/10.1364/aop.468066>
3. Yin K., Hsiang E.-L., Zou J. et al. // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. P. 161. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00851-3>
4. Li X., Li Y., Xiang Y. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. P. 8824. <https://doi.org/10.1364/OE.24.008824>
5. Davis S.R., Farca G., Rommel S.D. et al. // Proc. SPIE. 2010. V. 7618. P. 76180E-1. <https://doi.org/10.1117/12.851788>
6. Brown C.M., Dickinson D.K.E., Hands P.J.W. // Opt. Laser Technol. 2021. V. 140. P. 107080. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107080>
7. Coles H., Morris S. // Nat. Photonics. 2010. V. 4. P. 676. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.184>
8. Ortega J., Folcia C.L., Etxebarria J. // Liq. Cryst. 2022. V. 49. P. 427. <https://doi.org/10.1080/02678292.2021.1974584>
9. Inoue Y., Yoshida H., Inoue K. et al. // Appl. Phys. Express. 2010. V. 3. P. 102702. <https://doi.org/10.1143/apex.3.102702>
10. Palto S.P., Geivandov A.R., Kasyanova I.V. et al. // Opt. Lett. 2021. V. 46. P. 3376. <https://doi.org/10.1364/OL.426904>
11. Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Palto S.P. // Europhys. Lett. 2022. V. 136. P. 24001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/ac4ac9>
12. Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al. // ACS Photonics. 2020. V. 7. P. 3096. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01168>
13. Shtykov N.M., Palto S.P., Geivandov A.R. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 4328. <https://doi.org/10.1364/ol.394430>
14. Palto S.P. // Crystals. 2019. V. 9. P. 469. <https://doi.org/10.3390/cryst9090469>
15. Kopp V.I., Zang Z.-Q., Genack A.Z. // Prog. Quantum Electron. 2003. V. 27. P. 369. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(03\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(03)00003-X)
16. Kogelnik H., Shank C.V. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2327. <https://doi.org/10.1063/1.1661499>
17. Palto S.P., Shtykov N.M., Kasyanova I.V. et al. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. P. 384. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1655169>
18. Вистинь Л.К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 6. С. 1318.
19. Williams R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 384. <https://doi.org/10.1063/1.1734257>
20. Бобылев Ю.П., Пикин С.А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 369.
21. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
22. Барник М.И., Блинов Л.М., Труфанов А.Н. и др. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1936.

23. *Barnik M.I., Blinov L.M., Trufanov A.N. et al.* // J. Phys. France. 1978. V. 39. № 4. P. 417.
<https://doi.org/10.1051/jphys:01978003904041700>
24. *Meyer R.B.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 918.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.918>
25. *Palto S.P.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 894.
<https://doi.org/10.3390/cryst11080894>
26. *Simdyankin I.V., Geivandov A.R., Umanskii B.A. et al.* // Liq. Cryst. 2023. V. 50. № 4. P. 663.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2154865>
27. *Палто С.П., Гейвандов А.Р., Касьянова И.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. Вып. 3. С. 158.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17030067>
28. *Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Artemov V.V. et al.* // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 20258.
<https://doi.org/10.1364/oe.26.020258>
29. *Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1691.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.10.164>
30. *Артемов В.В., Хмеленин Д.Н., Мамонова А.В. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 4. С. 636.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121040032>
31. *Непорент Б.С., Столбова О.В.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. Вып. 5. С. 624.
32. *Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 31. Вып. 4. С. 557.
33. *Козенков В.М., Юдин С.Г., Катыхев Е.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 12. № 20. С. 1267.
34. *Ostrovskii B.I., Palto S.P.* // Liq. Cryst. Today. 2023. V. 32. P. 18.
<https://doi.org/10.1080/1358314X.2023.2265788>
35. *Palto S.P., Shtykov N.M., Khavrichiev V.A. et al.* // Mol. Mater. 1992. V. 1. P. 3.
36. *Palto S.P., Khavrichiev V.A., Yudin S.G. et al.* // Mol. Mater. 1992. V. 2. P. 63.
37. *Palto S.P., Blinov L.M., Yudin S.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. P. 308.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85283-t](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85283-t)
38. *Palto S.P., Durand G.* // J. Phys. II France. 1995. V. 5. P. 963.
<https://doi.org/10.1051/jp2:1995223>
39. *Palto S.P., Yudin S.G., Germain C. et al.* // J. Phys. II France. 1995. V. 5. P. 133.
<https://doi.org/10.1051/jp2:1995118>
40. *Kwok H.S., Chigrinov V.G., Takada H. et al.* // J. Display Technol. 2005. V. 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1109/jdt.2005.852512>
41. *Shteyner E.A., Srivastava A.K., Chigrinov V.G. et al.* // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 5160.
<https://doi.org/10.1039/c3sm50498k>
42. *Chen D., Zhao H., Yan K. et al.* // Opt. Express. 2019. V. 27. P. 29332.
<https://doi.org/10.1364/oe.27.029332>
43. *Geivandov A.R., Simdyankin I.V., Barma D.D. et al.* // Liq. Cryst. 2022. V. 49. P. 2027.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2094004>
44. *Salter P.S., Carbone G., Jewell S.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 041707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.041707>
45. *Yu C.-H., Wu P.-C., Lee W.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 183.
<https://doi.org/10.3390/cryst9040183>
46. *Kahn F.J.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.209>
47. *Palto S.P., Barnik M.I., Geivandov A.R. et al.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 032502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.032502>
48. *Link D.R., Nakata M., Takanishi Y. et al.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. P. 010701(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.010701>
49. *Palto S.P., Mottram N.J., Osipov M.A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. P. 061707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.061707>
50. *Xiang Y., Jing H.-Z., Zhang Z.-D. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 7. P. 064032.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.064032>
51. *Škarabot M., Mottram N.J., Kaur S. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 9785.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00023>

ELECTRO-INDUCED PHOTONIC STRUCTURES IN CHOLESTERIC AND NEMATIC LIQUID CRYSTALS

© 2024 S. P. Palto*, A. R. Geivandov, I. V. Kasyanova, D. O. Rybakov,
I. V. Simdyankin, B. A. Umansky, N. M. Shtykov

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov
Institute," Moscow, Russia*

**Correspondence to: sergei.palto@gmail.com*

This paper reviews recent research performed at the liquid crystals laboratory of the A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, focusing on photonic liquid crystalline structures induced by electric fields. Due to field-induced spatial modulation of the refractive index, such structures exhibit optical properties characteristic of photonic crystals. Two types of structures are discussed. The first type is induced in cholesteric liquid crystals with spontaneous formation of a helical director distribution. The orientation transition to a state with a lying helix – with the axis in the plane of the layer – is considered. The second type consists of homogeneous layers of non-chiral nematic liquid crystals, where the modulation of the refractive index arises due to the flexoelectric instability effect. In both cases, periodic boundary conditions of molecule orientation are crucial. Methods of forming boundary conditions and the photonic properties of structures are reviewed.

КРИСТАЛЛЫ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

© 2024 г. В.Л. Маноменова¹, Е.Б. Руднева¹, Н.А. Васильева¹, Н.И. Сорокина¹, В.А. Коморников¹, Д.С. Матвеева¹, М.С. Лясникова¹, В.В. Гребенев¹, С.И. Ковалёв¹, А.Э. Волошин^{1,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: labsol@yandex.ru

Поступила 25.12.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Представлен обзор работ, выполненных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова, по созданию оптических фильтров УФ-диапазона на основе комплексных соединений никеля и кобальта. Рассматривается структурная обусловленность оптических свойств кристаллов и их термической устойчивости. Описываются фундаментальные особенности смешанных кристаллов, выращиваемых из раствора, и развитые подходы к созданию оптических фильтров на основе структурно совершенных смешанных кристаллов $K_2(\text{Co,Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Демонстрируется возможность создания оптических фильтров УФ-А-диапазона путем частичного замещения лигандного окружения ионов переходных металлов.

DOI: 10.31857/S0023476124020045, EDN: YTVCSN

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристаллы для оптических фильтров УФ-С-диапазона

1.1. Простые и сложные сульфаты никеля и кобальта

1.1.1. Рост кристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.1.2. Особенности структуры кристаллов сульфатов никеля и кобальта

1.1.3. Термическая стабильность кристаллов $\alpha\text{-NSH}$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.1.4. Оптические свойства кристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.2. Смешанные кристаллы на основе сульфатов никеля и кобальта

1.2.1. Морфологические эффекты при жидкофазной эпитаксии

1.2.2. Морфологический эффект реакции изоморфного замещения

1.2.3. Механизм релаксации упругих напряжений при выращивании кристаллов из низкотемпературных растворов

1.2.4. Смешанные кристаллы $K_2(\text{Co,Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCNSh)

2. Оптические фильтры УФ-А-диапазона

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Монофотонная технология (МФТ) — сравнительно новое направление в приборостроении, суть которого состоит в построении оптико-электронных систем с высоким пространственным и временным разрешением и чувствительностью на физически предельно возможном уровне — отдельных фотонов. МФТ открывает новые направления в технике и технологиях, связанные с возможностями детальной дистанционной диагностики энергосистем, промышленных объектов, природных и сельскохозяйственных угодий. На базе МФТ разработаны системы автоматической посадки самолетов и предотвращения их столкновений [1, 2], системы обнаружения лесных пожаров и их прицельного тушения с воздуха [3–5]. МФТ-система дистанционного мониторинга линий электропередачи обеспечивает не только дистанционную регистрацию тока утечки, но и позволяет проводить детальную количественную диагностику оборудования [6, 7]. Ключевым элементом таких приборов является эффективный зонный фильтр, прозрачный только в рабочей области.

В зависимости от приложений для построения монофотонных систем используются разные

спектральные диапазоны, что требует применения оптических зонных фильтров с различными характеристиками.

Наиболее благоприятные возможности для поиска таких материалов предоставляют соединения переходных элементов, обладающие полосчатыми спектрами пропускания. Основные закономерности их оптических спектров связаны со взаимодействием света с незаполненной электронной оболочкой d^n -ионов. Энергетический спектр такого иона в первом приближении представляет собой результат штарковского расщепления уровней иона во внутрикристаллическом электрическом поле, симметрия которого соответствует симметрии локального окружения иона [8]. В оптических спектрах соединений, содержащих ионы с незаполненной d^n -оболочкой, наблюдаются широкие и узкие полосы поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов позволяют объяснить оптические спектры большинства ионных кристаллов, содержащих ионы с d^n -конфигурацией. Параметры кристаллического поля, а следовательно, и спектральные характеристики кристаллов зависят от координации d^n -ионов (поскольку изменение их координационного окружения приводит к изменению расположения термов и расстояния между ними), а также от характера и силы связи d^n -ионов с различными типами лигандов. Таким образом, можно напрямую управлять спектральными свойствами материалов, в состав которых входят ионы переходных металлов, с помощью:

- изменения степени заполнения d -оболочки иона (например, заменяя Ni^{2+} на Co^{2+});
- изменения симметрии ближайшего координационного окружения d^n -иона (например, с октаэдрической на тетраэдрическую);
- полного или частичного изменения типа лигандов (например, замена молекул H_2O на ионы Cl^-);
- соединения в одном кристалле ионов различных переходных металлов.

Продуктивность этих подходов демонстрируется в данной статье, которая представляет собой обзор работ по поиску и созданию оптических фильтров УФ-диапазона, выполненных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова.

1. КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ УФ-С-ДИАПАЗОНА

УФ-С-диапазон уникален благодаря исключительно низкому уровню фоновых помех вследствие практически полного подавления солнечной радиации в этой области спектра озоновым слоем Земли. Технология регистрации излучения с длинами волн 250–280 нм получила название

“солнечно-слепой” (ССТ), а приборы на ее основе используются главным образом для обнаружения источников электрического коронного разряда и пламени. В предельном по физическим возможностям варианте, когда шумоподавление приближается к уровню 10^{-18} Вт/см² при пропускании в рабочем диапазоне на уровне от 20 до 70%, становится возможной регистрация единичных фотонов, а также измерение их пространственных и временных характеристик [6, 9]. Принципиально необходимым элементом таких приборов является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 250–280 нм и непрозрачный в других диапазонах, который обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум и, соответственно, уникальную чувствительность аппаратуры.

1.1. Простые и сложные сульфаты никеля и кобальта

1.1.1. Рост кристаллов $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

В настоящее время в качестве оптических фильтров в приборах ССТ успешно применяются кристаллы гексагидратов сульфатов кобальта и никеля: $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (α -NSH), $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH), $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ANSH), $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (RNSH), $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (CNSH), $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ACSH) и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH), которые прозрачны в области 200–300 нм и имеют полосы поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Выращивание этих кристаллов описано в [10–18]. Основным типом дефектов в этих кристаллах (как и во всех кристаллах, выращиваемых из растворов) были включения маточного раствора, которые служат центрами рассеяния излучения и снижают прозрачность кристаллов. Повышение структурного совершенства (а стало быть, и оптического качества кристаллов) достигается путем оптимизации технологических параметров: выбора оптимального метода выращивания, подбора величины пересыщения, температурных условий, способа и скорости перемешивания раствора, кислотности среды, степени очистки исходных реактивов, способа предкристаллизационной подготовки раствора. В результате таких исследований были разработаны способы:

- ускоренного роста кристаллов α -NSH массой до 2200 г (подбор pH раствора и режима снижения температуры) [10, 11];
- выращивания монокристаллов ANSH и KNSH со средним размером $60 \times 70 \times 45$ мм³ и массой до 360 г (подбор составов кристаллизационных растворов, температурных и гидродинамических режимов роста) [12];
- выращивания крупных монокристаллов RNSH, CNSH, ACSH и KCSH хорошего

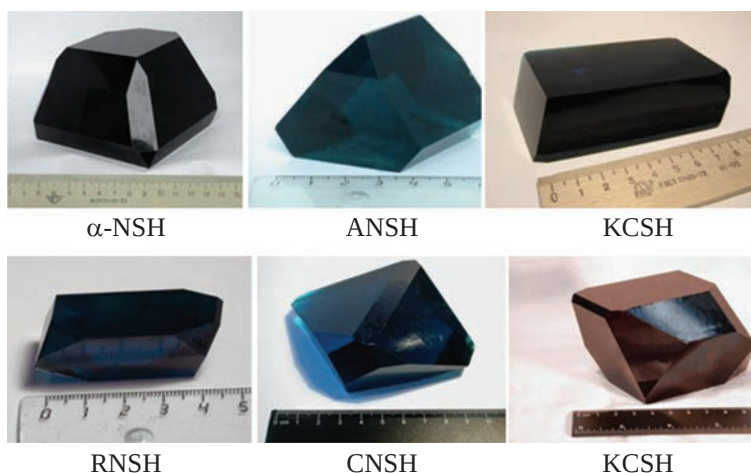


Рис. 1. Выраженные монокристаллы α -NiSO₄ · 6H₂O и $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

оптического качества, которые были получены впервые (выбор оптимального метода роста, подбор pH растворов, температурных и гидродинамических условий роста) [13–20];

– ускоренного роста кристаллов KCSH и CNSH [14, 18].

Все полученные кристаллы (рис. 1) имели высокое структурное совершенство и прозрачность в УФ-диапазоне, близкую к теоретической (до 0.87).

1.1.2. Особенности структуры кристаллов сульфатов никеля и кобальта

Тетрагональный кристалл α -NSH имеет параметры элементарной ячейки: $a = b = 6.783$, $c = 18.288$ Å, $V = 841.4(3)$ Å³, $Z = 4$, $d = 2.075$ г/см³ (пр. гр. $P4_12_12$) [21–24]. Его структуру образуют слои, состоящие из слабо искаженных октаэдров $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и тетраэдров $[SO_4]^{2-}$, перпендикулярные оси c . Каждый октаэдр $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ соединен посредством сети водородных связей с четырьмя сульфатными группами, лежащими с ним в одной плоскости (001), являющейся плоскостью спайности, и двумя $[SO_4]^{2-}$, расположенными в верхнем и нижнем слое. Связям Ni-октаэдра с сульфатными группами, лежащими в плоскости (001), соответствуют четыре наикратчайших расстояния Ni–S [24]. Таким образом, данная структура образована слоями, состоящими из $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ - и $[SO_4]^{2-}$ -групп, связанных между собой не только внутри каждого слоя, но и между слоями; причем водородные связи между слоями не менее сильны, чем водородные связи, действующие внутри одного слоя [21, 25].

Кристаллы солей Туттона $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Me^I – K, NH₄, Rb, Cs; Me^{II} – Ni, Co) относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$)

и образуют изотипный ряд. Их структура представляет собой каркас из комплексных октаэдрических катионов $[Me^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, соединенных с тетраэдрами SO_4^{2-} водородными связями: каждая молекула воды образует водородные связи с двумя атомами кислорода из двух различных сульфатных групп. Внутри каркаса находятся ионы щелочного металла в полиэдре $[Me^{I+}O_8]$ неправильной формы, каждый катион Me^{I+} окружен шестью атомами кислорода из сульфатных групп и двумя – из молекул воды. Размеры полиэдра увеличиваются с увеличением ионного радиуса катиона, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки кристаллов RNSH и CNSH по сравнению с KNSH на 4.2 и 10.4% [19, 20, 26]. К особенностям структуры кристаллов, содержащих в своем составе вместо щелочного металла ион аммония, относится наличие дополнительных водородных связей между ионами NH_4^+ - и SO_4^{2-} -групп [27–30].

В табл. 1 представлены параметры элементарной ячейки кристаллов.

1.1.3. Термическая стабильность кристаллов α -NSH и $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

В кристаллогидратах между центральным ионом и лигандами (молекулами воды) действуют силы ион-дипольного взаимодействия, которые представляют собой достаточно слабое электростатическое взаимодействие, поэтому кристаллогидраты склонны к потере молекул воды при нагревании. Процесс дегидратации связан с поэтапными фазовыми превращениями, вызванными потерями определенного количества молекул воды, и сопровождается локальным изменением кристаллической структуры, в первую очередь – на поверхности кристалла, что приводит к частичной или полной потере им прозрачности.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки некоторых солей Туттона

Кристалл	R_{Me}^I , Å [24, 31]	Параметры элементарной ячейки			
		a , Å	b , Å	c , Å	β , град
KNSH [32]	1.38	6.1368(5)	12.1904(8)	9.0049(4)	105.047(5)
ANSH [27]	1.48	6.244(2)	12.469(4)	9.195(3)	106.98(3)
RNSH [26]	1.52	6.2219(9)	12.4053(17)	9.1368(12)	106.082(12)
CNSH [25]	1.67	6.3576(8)	12.7660(17)	9.2550(10)	106.97(1)
ACSH [33]	1.48	6.2424(5)	12.5231(5)	9.2565(9)	107.029(7)
KCSH [34]	1.38	6.155(1)	12.211(2)	9.057(1)	104.82(1)

Таблица 2. Температуры начала дегидратации α -NSH и солей Туттона в зависимости от условий эксперимента

Кристалл	KNSH	RNSH	CNSH	ANSH	KCoSH	α -NSH
T_{1n} , °C	Поликристаллические образцы, скорость нагрева – 5.0 К/мин					
	+62	+76	+73	+62	+59	+54
T_{2n} , °C	Монокристаллические образцы, скорость нагрева – 5.0 К/м					
	+100	+109	+107	+97	+86	+79
T_{3n} , °C	Монокристаллические образцы, скорость нагрева – 0.12 К/мин					
	+48	+66	+62	+48	+47	+42

На протекание реакций разложения влияют следующие основные факторы: скорость изменения температуры, давление над поверхностью образца и состав атмосферы (особенно присутствие в ней паров воды), масса образца и удельная площадь его поверхности, структурное совершенство образца и морфология его поверхности. Первоначально опубликованные данные о термической устойчивости кристаллов α -NSH [39–41], ANSH [42], KNSH [43] были весьма противоречивы: поскольку условия проведения термогравиметрических экспериментов разнились, результаты измерений варьировались в пределах $\Delta T = 30$ – 40 °C. Результат впервые проведенного авторами обзора комплексного термогравиметрического исследования кристаллов α -NSH и кристаллов солей Туттона показал, что в зависимости от скорости нагрева и состояния образцов абсолютные значения температуры начала дегидратации меняются, однако соотношения между ними остаются постоянными: α -NSH и KCSH заметно уступают кристаллам никелевых солей Туттона в термической устойчивости, при этом внутри никелевого ряда двойных солей выявлено немонотонное изменение температуры начала дегидратации от радиуса щелочного катиона (табл. 2) [13]. Структурные исследования показали, что с ростом радиуса щелочного катиона наблюдается немонотонное изменение расстояния от Ni до атомов кислорода наиболее удаленных молекул воды, первыми

покидающих структуру при нагревании, причем характер этого изменения соответствует характеру изменения термостабильности кристаллов никелевого ряда солей Туттона [19, 20, 26].

1.1.4. Оптические свойства кристаллов α -NiSO₄ · 6H₂O и $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

α -NSH – оптически одноосный отрицательный кристалл, а кристаллы солей Туттона – оптически двuosные. Полосчатый спектр поглощения никелевых сульфатов определяется присутствием в их структурах октаэдра $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ [8, 23, 44–46]. Ион Ni^{2+} в октаэдрическом окружении молекул воды обладает электронной конфигурацией d^8 . В этом комплексе есть по одному неспаренному электрону на двух σ -орбиталях. Электронной конфигурации d^8 в октаэдрическом поле принадлежат четыре триплета, переходы между которыми дают три широкие полосы в спектре поглощения (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ (t_2^5, e^3), ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ (t_2^5, e^3), ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ (t_2^4, e^4)) с максимумами при $\lambda \approx 1150$, $\lambda \approx 650$ и $\lambda \approx 390$ нм соответственно. Также в спектре поглощения наблюдается узкая линия, соответствующая переходу между термами с конфигурацией $t_2^n e^{8-n}$: ${}^3A_2(t_2^6, e^2) \rightarrow {}^1E(t_2^6, e^2)$ (максимум при $\lambda \approx 710$ нм) [8]. Эти полосы поглощения определяют положение двух основных полос пропускания с максимумами при $\lambda \approx 550$ нм (видимая область) и $\lambda \approx 250$ нм (УФ-С-диапазон) (табл. 3).

Таблица 3. Положения максимумов полос поглощения кристаллов в диапазоне 250–1000 нм

Кристалл	Положения максимумов полос поглощения, отвечающие переходам, нм		
	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g(D)$
ANSH [47]	385	644	706
KNSH [47]	385	643	707
RNSH [47]	385	642	708
α -NSH[45]	386	649	708
	$^4T_1(t_2^5, e^{23}A_2) \rightarrow ^4T_1(t_2^4 \ ^3T_1, e^3)$		
ACSH [8]	520		
KCSH [8]	520		

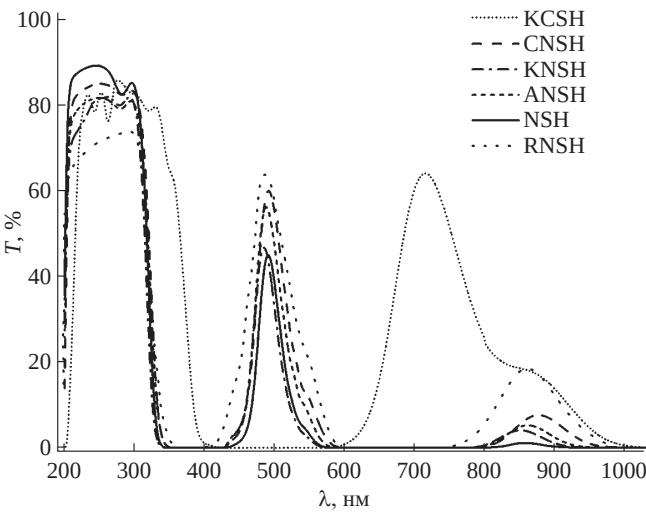


Рис. 2. Спектральные характеристики кристаллов α -NSH и никелевых и кобальтовых солей Туттона.

Спектр поглощения кристаллов кобальтовых солей Туттона определяется наличием в данной структуре катиона Co^{2+} с электронной конфигурацией d^7 в октаэдрическом поле молекул воды. В интервале длин волн 250–1000 нм кристаллы ACSH и KCSH имеют широкую полосу поглощения с максимумом при $\lambda \approx 550$ нм, соответствующую переходу $^4T_1(t_2^5, e^{23}A_2) \rightarrow ^4T_1(t_2^4 \ ^3T_1, e^3)$ (табл. 3). Кроме того, в ближней ИК-области у ACSH и KCSH имеется полоса поглощения с максимумом 1230 нм, связанная с переходом $^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow ^4T_2$ [8].

На рис. 2 показан общий вид спектров пропускания кристаллов α -NSH и $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в интервале 250–1000 нм [13].

1.2. Смешанные кристаллы на основе сульфатов никеля и кобальта

Улучшение характеристик оптических фильтров может быть достигнуто за счет увеличения

пропускания в рабочей и/или увеличения поглощения в нерабочих областях спектра. Наличие паразитных полос пропускания в видимом диапазоне очевидным образом снижает эффективность фильтрации. Однако можно заметить, что максимум пропускания никелевых солей в видимом диапазоне ($\lambda \approx 550$ нм) совпадает с максимумом поглощения в кристаллах KCSH и ACSH, а максимум пропускания KCSH и ACSH ($\lambda \approx 720$ нм) практически совпадает с максимумом поглощения никелевых кристаллов ($\lambda \approx 710$ нм), тогда как в УФ-С-диапазоне и те и другие прозрачны. В смешанных кристаллах (твердых растворах) на основе солей Туттона шестиводные комплексы ионов никеля и кобальта будут взаимно подавлять паразитные полосы пропускания, при этом такой кристалл останется прозрачным в УФ-диапазоне.

Однако до сих пор не было примеров практического использования смешанных кристаллов из-за их крайне низкого качества. Наиболее очевидные проблемы связаны с их сильной композиционной неоднородностью и, как следствие, высокими внутренними напряжениями, трещинами и большим количеством включений. Изучение процессов, происходящих при росте смешанных кристаллов из водных растворов, имеет фундаментальную важность для решения практических задач.

1.2.1. Морфологические эффекты при жидкофазной эпитаксии

Впервые необычные явления (растворение подложки, рост новой фазы с одновременным растворением подложки) при изотермическом контакте взаимно неравновесных (по составу) многокомпонентной жидкой фазы и кристалла наблюдались Ю.В. Болховитяновым при жидкофазной гетероэпитаксии твердых растворов соединений $A^{III}B^V$ [48–50].

Болховитянов рассмотрел термодинамику взаимодействия фаз в трехкомпонентной системе.

Разность термодинамических потенциалов двух контактирующих фаз произвольного состава (так называемый обменный потенциал) определяется как

$$\Delta G(T_0, x_0, x) = xRT_0 \ln \frac{x}{x_0} + (1-x) \times \\ \times RT_0 \ln \frac{1-x}{1-x_0} - \beta(x-x_0)^2, \quad (1)$$

где x_0 — концентрация одного из компонентов в кристалле, находящемся в равновесии с данной жидкой фазой, а x — его концентрация в кристалле, состав которого не соответствует равновесным условиям. При любом отклонении состава кристалла от равновесного значения изменение свободной энергии становится больше нуля, что приводит к растворению кристалла (рис. 3).

Почти одновременно с исследованиями Болховитянова аналогичные эффекты наблюдались группой А.Э. Гликина в Санкт-Петербургском университете при росте смешанных кристаллов из водных растворов [51–56]. На основании многочисленных наблюдений за процессами в водных системах с солями $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cr}, \text{Al})\text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$ была показана связь между формированием морфологии поверхности и соотношением растворимостей компонентов системы. Наблюдаемые процессы были интерпретированы как замещение части объема кристалла кристаллической фазой иного состава; соответственно этот процесс был назван реакцией изоморфного замещения.

Несмотря на различие процессов роста, морфология текстур, сформированных в расплаве и растворе, была очень похожа: в одних случаях удавалось добиться формирования непрерывного эпитаксиального слоя, в других — образовывалась система островков, которые часто располагались в центре ямок травления.

Однако разумный механизм таких поверхностных процессов не был предложен ни в одной из упомянутых работ, поэтому критерии формирования той или иной морфологии поверхности также не были ясны.

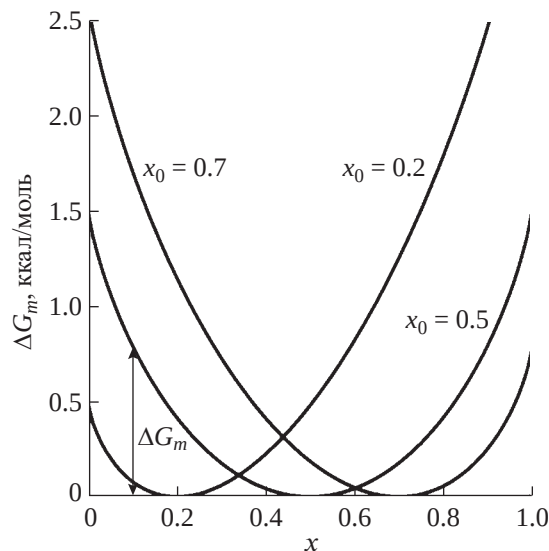


Рис. 3. Изменение свободной энергии ΔG_m , рассчитанной по уравнению (1), при отклонении состава твердой фазы x от равновесного значения x_0 для твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($T_0 = 800^\circ\text{C}$, $\beta = 3.45$ Ккал/моль [49]).

1.2.2. Морфологический эффект реакции изоморфного замещения

АСМ-исследования показали, что растворение подложки является начальной стадией взаимодействия кристалла с “чужим” раствором, которая продолжается, пока пересыщение в приповерхностном слое раствора не станет достаточным для кристаллизации новой фазы [57]. Состав островков новой фазы близок к равновесию с раствором в приповерхностном слое и отличается от состава исходного кристалла, поскольку состав раствора в приповерхностном слое меняется в процессе растворения кристалла из-за разных соотношений изоморфных компонентов в кристалле и растворе. Однако между островками растворение исходного кристалла продолжается.

Весь процесс можно разделить на три стадии (рис. 4): первичное растворение подложки и образование пограничного слоя пересыщенного рас-



Рис. 4. Этапы формирования эпитаксиальных структур: а — начальное растворение подложки, б — осаждение островков, в — дальнейший рост островков в процессе растворения подложки [57].

твор, осаждение и быстрый рост островков, дальнейший медленный рост островков в сочетании с растворением подложки между ними. Подробно модель процесса рассмотрена в [57].

Поскольку составы подложки и кристаллизованного слоя различны, в уравнение материального баланса вводится коэффициент ω , который учитывает изменение объема и растворимости кристаллической фазы в зависимости от изменения ее состава. Тогда уравнение материального баланса имеет вид

$$\begin{aligned}\omega S dh &= -h dS, \\ S &= S_0 \Big|_{h=h_0},\end{aligned}\quad (2)$$

где S — удельная площадь поверхности, свободная от островков в определенный момент времени, h — средняя глубина каналов, образовавшихся до этого момента, S_0 и h_0 — начальная площадь свободной поверхности и начальная средняя глубина каналов.

Решение задачи (2) в предположении, что $\omega = \text{const}$ во время процесса, дает

$$S = S_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^\omega. \quad (3)$$

Если рассматривать процесс в течение бесконечного времени, то в его ходе глубина каналов изменится от h_0 до ∞ . Тогда чтобы островки соединились и образовали непрерывный слой, необходимо растворить объем подложки V , равный

$$V = \int_{h_0}^{\infty} S dh = S_0 h_0^\omega \int_{h_0}^{\infty} \frac{dh}{h^\omega} = \begin{cases} \frac{h_0 S_0}{\omega - 1} & \text{при } \omega > 1, \\ \infty & \text{при } \omega \leq 1. \end{cases} \quad (4)$$

То есть при $\omega > 1$ эпитаксиальный слой растет быстрее, чем растворяется подложка, и для формирования непрерывного слоя требуется растворение некоторого конечного объема подложки. Если $\omega \leq 1$, то будет растворен бесконечно большой объем подложки, и формирование непрерывного эпитаксиального слоя невозможно. Таким образом, параметр ω можно рассматривать как критерий типа морфологической текстуры, формирующейся в ходе реакции изоморфного замещения. Параметр ω характеризует изменение объема кристаллической фазы, а значит, объемный эффект реакции в процессе изоморфного замещения:

$$\omega = \frac{\Delta V_l}{\Delta V_c}, \quad (5)$$

где ΔV_l — объем выращенного эпитаксиального слоя, ΔV_c — объем растворенной подложки.

Подробный вывод выражения для ω приведен в [57] при рассмотрении процессов растворения кристаллов и роста новой кристаллической фазы в гипотетической бинарной системе изоморфных соединений A и B на диаграмме Шрайнемакера. В случае взаимодействия чистых компонентов системы ($c = 1, l = 0$):

$$\omega = -dv_B/dv_A, \quad (6)$$

где v_A и v_B — объемные концентрации компонентов A и B .

1.2.3. Механизм релаксации упругих напряжений при выращивании кристаллов из низкотемпературных растворов

Хотя механизм реакции изоморфного замещения был подробно изучен экспериментально и объяснен теоретически, все равно остается вероятность того, что островковый рост новой фазы связан (по крайней мере, частично) с накоплением энергии упругой деформации в островках большого размера из-за несоответствия параметров решетки.

При росте кристаллов из расплава в области температур вблизи точки плавления дислокации отличаются высокой подвижностью и благодаря наличию знакопеременного поля деформаций могут эффективно релаксировать упругие напряжения в кристаллах. Однако при низких температурах генерация и движение дислокаций подавлены. Например, при комнатной температуре в Ge критическое напряжение генерации дислокаций на 2 порядка, а подвижность дислокаций — на 6 порядков меньше, чем при температуре плавления [58]. Поэтому при низких температурах частичная релаксация напряжений несоответствия возможна за счет фрагментации эпитаксиального слоя.

Таким образом, вопрос о механизмах релаксации упругих напряжений при низкотемпературном росте кристаллов непрост и требует специального изучения.

Впервые эта проблема была изучена в [59] на серии бикристаллов KCSH/KNSH. При рассогласовании решеток $\sim 0.3\%$ композиция осталась цельной и не содержала трещин, хотя дислокации несоответствия не образовывались по указанным причинам. Однако было обнаружено, что на гетерогранице образовались многочисленные включения раствора с плотностью $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Известно, что включения могут эффективно снижать упругие напряжения. Теория полидоменных структур [60] предсказывает, что включения другой фазы, отличающейся по модулю упругости от основной матрицы, могут эффективно

релаксировать напряжения даже без дислокаций. Модули упругости кристаллов примерно на 2 порядка выше модуля упругости воды, поэтому включения раствора должны снимать напряжения несоответствия.

В этом случае плотность включений должна зависеть от величины несоответствия параметров решетки. В [61] описаны *in situ*-эксперименты по наращиванию пленок KCSH/KNSH и ACSH/ANSH. В первом случае ступени были сильно изогнуты, и при их смыкании возникали включения. Во втором случае (несоответствие решеток $\sim 0.1\%$) ступени оставались прямыми, и включения не образовывались.

Механизм захвата таких включений непосредственно связан с наличием в кристалле неоднородного поля упругих напряжений. Упругие напряжения увеличивают внутреннюю энергию кристалла, а значит, уменьшают эффективное пересыщение в системе кристалл–раствор и сдвигают процесс в сторону растворения:

$$\begin{aligned}\mu_{\varepsilon_{\text{кр}}} &= \mu_{0_{\text{кр}}} + U_{\varepsilon}, \\ \Delta\mu_{\varepsilon} &= \mu_{\text{р-ра}} - \mu_{\varepsilon_{\text{кр}}} = \Delta\mu_0 - U_{\varepsilon},\end{aligned}\quad (7)$$

где U_{ε} — удельная энергия деформации, $\mu_{\text{р-ра}}$, $\mu_{0_{\text{кр}}}$ и $\mu_{\varepsilon_{\text{кр}}}$ — химические потенциалы раствора, ненапряженного и напряженного кристаллов соответственно. Если деформация поверхности из-за внутренних напряжений неоднородна, то в области более сильной деформации ступень замедляется, вследствие чего происходит ее изгиб, и повышается вероятность захвата включений (рис. 5)

Таким образом, захват включений, инициированный упругими напряжениями, возникающими в процессе роста кристалла, в конечном итоге приводит к релаксации напряжений за счет этих включений. Это иллюстрирует эксперимент по выращиванию кристалла гидрофталата рубидия RbAP на кристалле гидрофталата калия KAP. Несовпадение решеток в системе RbAP/KAP в 20–40 раз больше, чем в системе ACSH/ANSH. Поэтому одного слоя включений недостаточно для устранения напряжений на гетерогранице. В результате формируется целая область включений толщиной несколько миллиметров (рис. 6). После этого кристалл RbAP рос практически без дефектов.

Этот пример, в частности, показывает, что образование включений может происходить не только на гетерогранице, но и быть вызвано наличием любых внутренних напряжений в кристалле, превышающих определенное критическое значение. Этот факт имеет важное фундаментальное значение и оказывает принципиальное влияние на разработку методов выращивания из растворов структурно совершенных смешанных монокристаллов.

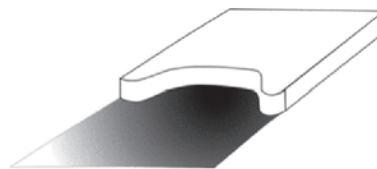


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая изгиб ступени при движении в поле неоднородной упругой деформации.

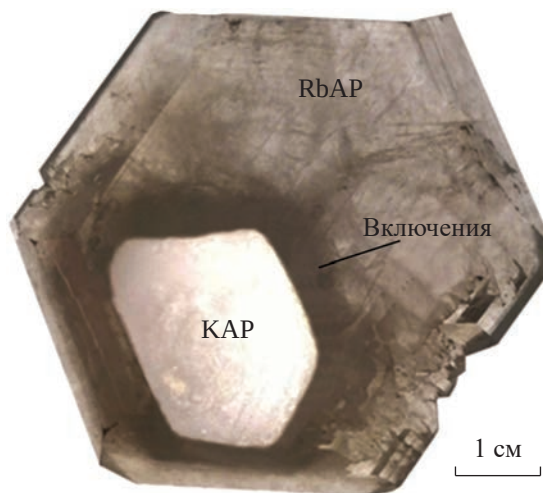


Рис. 6. Бикристалл RbAP/KAP.

1.2.4. Смешанные кристаллы $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCSH)

Таким образом, в процессе роста в смешанных кристаллах могут возникать характерные дефекты, препятствующие их использованию в качестве оптических элементов. В первую очередь это образование трещин и включений.

Ввиду раскрытого механизма генерации включений при наличии в кристалле внутренних напряжений для получения смешанных кристаллов $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCSH) в качестве рабочей была принята гипотеза о том, что основной причиной образования включений и трещин является их сильная композиционная неоднородность, обусловленная фундаментальными причинами.

Согласно правилу фаз Гиббса трехкомпонентная (вода и две соли) двухфазная система при постоянном давлении имеет две степени свободы — температура и концентрация. Это означает, что при любой заданной температуре существует непрерывный ряд насыщенных растворов различного состава и, соответственно, кристаллов, им равновесных. Поскольку в общем случае коэффициенты распределения солевых компонентов различны, раствор в процессе роста кристалла будет

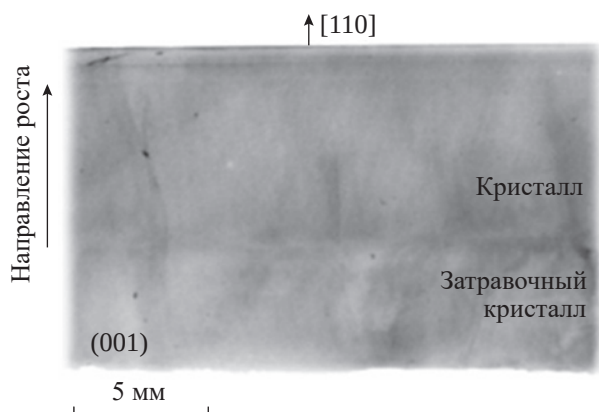


Рис. 7. Рентгеновская топограмма кристалла KCNSH, выращенного из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ методом температурного перепада с подпиткой.

обогащаться одним компонентом и обедняться другим. По этой же причине, а также ввиду различия коэффициентов диффузии компонентов состав раствора на фронте кристаллизации и в объеме не будет одинаковым. Если толщина пограничного диффузионного слоя будет меняться, то будет меняться и состав раствора вблизи грани кристалла, а значит, и состав кристалла.

Поскольку причины неоднородности состава смешанных кристаллов весьма разнообразны, при создании смешанных кристаллов KCNSH в качестве основной была поставлена задача подавления всех видов их композиционной неоднородности.

Исследование зависимости состава кристаллов от состава раствора показало, что в процессе роста раствор обогащается кобальтом из-за разных коэффициентов вхождения Ni и Co в кристалл, причем эти коэффициенты различны для двух основных секторов роста [62–64]. Неравномерность распределения элементов по секторам роста [64] приводит к ярко выраженной секториальной неоднородности, а изменение состава раствора — к зонарной. В [62, 65] показано, что использование цилиндрических формообразователей для выращивания кристаллов благодаря росту кристалла за счет только одного сектора позволяет избежать секториальной неоднородности и, как следствие, избежать возникновения трещин на секториальных границах.

Зонарная неоднородность смешанных кристаллов может быть компенсирована подпиткой раствора, рассчитанной таким образом, чтобы поддерживать состав раствора постоянным. Теоретический расчет по итерационной схеме показал, что концентрация кобальта в кристалле KCNSH возрастает вдоль оси его роста и может достигать 8 мас. %. Однако зонарная неоднородность

в многокомпонентных кристаллах связана не только с изменением состава жидкой фазы в процессе роста из-за разницы в коэффициентах распределения изоморфных компонентов (стационарный режим), но и вследствие нестационарности процессов массообмена в начальном переходном режиме при формировании пограничного диффузионного слоя. Поэтому подпитка была рассчитана для двух режимов: стационарного и нестационарного, учитывающего изменение состава раствора вследствие формирования пограничного диффузионного слоя на начальном этапе роста кристалла [65]. Кристаллы KCNSH, полученные методом температурного перепада, при котором температура роста и пере-
 шшение постоянны, с программируемой подпиткой раствора характеризуются постоянной концентрацией кобальта вдоль оси роста (рис. 7).

В смешанных кристаллах проявляется еще один вид композиционной неоднородности — мозаичная микронеднородность. Впервые ее исследовали в кристаллах $(Pb, Ba)(NO_3)_2$, $K(Br, Cl)$ и $(K, Rb)HC_8H_4O_4$ методом рентгеновской микротомографии [66]. Возникновение такой неоднородности состава связано с реакцией изоморфного замещения. В ходе реакции вся поверхность кристалла превращается в хаотичную мозаику областей различного состава, в которых одновременно происходят разнонаправленные процессы роста и растворения. Будучи замурованными в ходе роста в объем кристалла, элементы этой мозаики приводят к характерной мозаичной неоднородности. При выращивании смешанных монокристаллов проявления обменных процессов обусловлены нестационарной гидродинамикой, приводящей к изменению толщины пограничного диффузионного слоя, а значит, и состава раствора вблизи поверхности кристалла.

Исследование микромозаичности в смешанных кристаллах $(Co, Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) энергодисперсионным методом показало, что характерный размер элементов мозаики составляет 70–200 мкм [67, 68] (рис. 8), а ее величина может достигать ~2.5 мол. %. На рис. 9 видна четкая зависимость величины микромозаичной неоднородности Ni $|\Delta x_{Ni}|$ от переохлаждения раствора ΔT , которая показывает, что ее подавления можно ожидать при $\Delta T \approx 2^\circ C$.

Исследования радиальной неоднородности в кристаллах KCNSH показали, что ее величина может превышать 4 мол. %. При выращивании кристаллов в цилиндрическом формообразователе на первом этапе раствор подавали по трубке в центр грани кристалла. Это приводило к неравномерному распределению потока вдоль грани и, следовательно, неоднородному составу раствора. Математическое моделирование показало, что создание “закрученного” потока в формообразователе, когда раствор подается на периферии по касательной к внутренней стенке формообразователя, обеспечивает гораздо более однородное распределение

компонентов в растворе вдоль растущей грани, чем при потоке, направленном перпендикулярно в центр растущей грани [69] (рис. 10). Проведенные расчеты были подтверждены экспериментально: создание закрученного потока в формообразователе при скорости подачи раствора 55–135 см/с позволило практически устранить радиальную неоднородность [70] (рис. 11).

В результате применения описанного комплекса мер были получены кристаллы KCNSH превосходного оптического качества (рис. 12а). Оптический фильтр, изготовленный из такого кристалла, столь же прозрачен в УФ-диапазоне, как и эталонный фильтр из кристалла α -NSH, при этом видимый диапазон практически полностью подавлен: пропускание в интервале 430–580 нм не превышает $3 \cdot 10^{-4}$, а в интервале 780–900 нм — $9 \cdot 10^{-3}$ (рис. 12б).

Исследование термической устойчивости смешанных кристаллов KCNSH [62, 64] показало, что они превосходят широко используемый кристалл α -NSH и сопоставимы с характеристикой двойного сульфата KNSH (табл. 4).

2. ОПТИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ УФ-А-ДИАПАЗОНА

Актуальность использования УФ-А-диапазона в технологиях дистанционного зондирования и мониторинга определяется совокупностью нескольких факторов и в первую очередь связана со спектральными особенностями хлорофилла. Две его основные разновидности — хлорофилл *a* и хлорофилл *b* — присущи всем высшим растениям, а единственное различие между ними в том, что первый имеет метильную, а второй — формильную группу. Поэтому хлорофилл *b* практически полностью прозрачен в УФ-А-диапазоне, а пропускание хлорофилла *a* составляет ~80% на длине волны 370 нм и ~90% на длине волны 350 нм [71]. Благодаря этому использование УФ-А- и видимого диапазонов позволяет проводить качественный мониторинг природных и сельскохозяйственных угодий для определения видов произрастающих растений и культур, распространения инфекций растений и т.п.

Используемые сейчас для этих целей оптические фильтры, созданные на основе стекол с красителями из оксидов никеля (~5%) и кобальта (~1%), имеют ряд недостатков: невысокая эффективность из-за небольшой плотности поглощающих центров, невысокое пространственное разрешение из-за неоднородности показателя преломления на субмиллиметровом уровне, быстрая деградация под действием УФ-излучения.

Поэтому актуально создание кристаллических оптических фильтров УФ-А-диапазона,

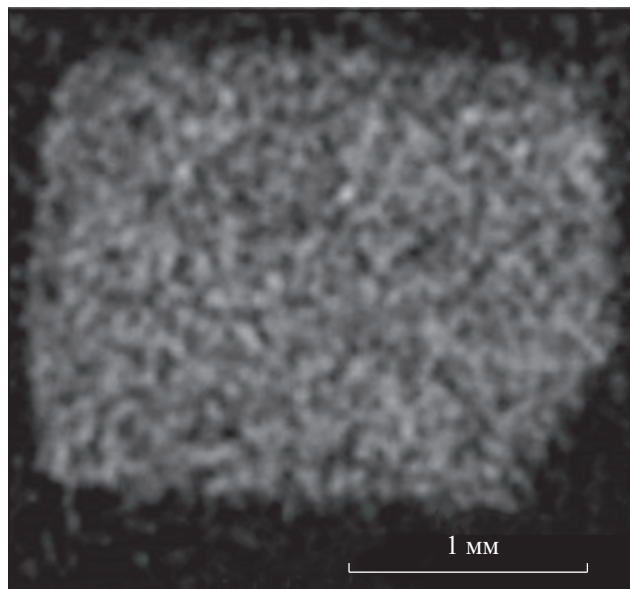


Рис. 8. Изображение кристалла KCNSH, полученное при детектировании характеристического рентгеновского излучения на площади 30×30 мкм.

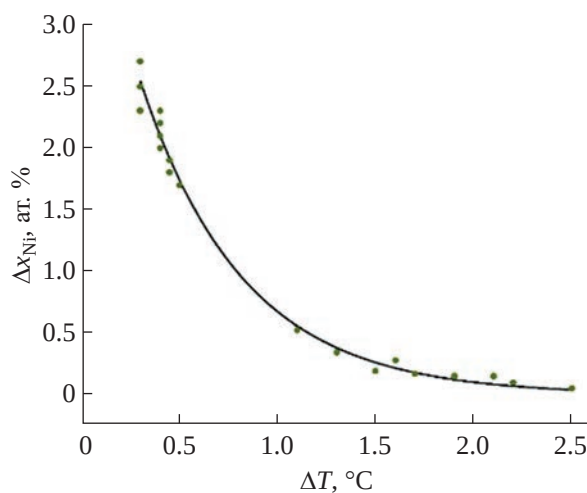


Рис. 9. Зависимость мозаичной неоднородности кристаллов KCNSH от переохлаждения раствора.

Таблица 4. Температура начала дегидратации смешанных кристаллов KCNSH

[KCSH]:[KNSH] в растворе	$T, ^\circ\text{C}$
KCSH	65
3.7:1	82
1:1	86
1:2	86
KNSH	88

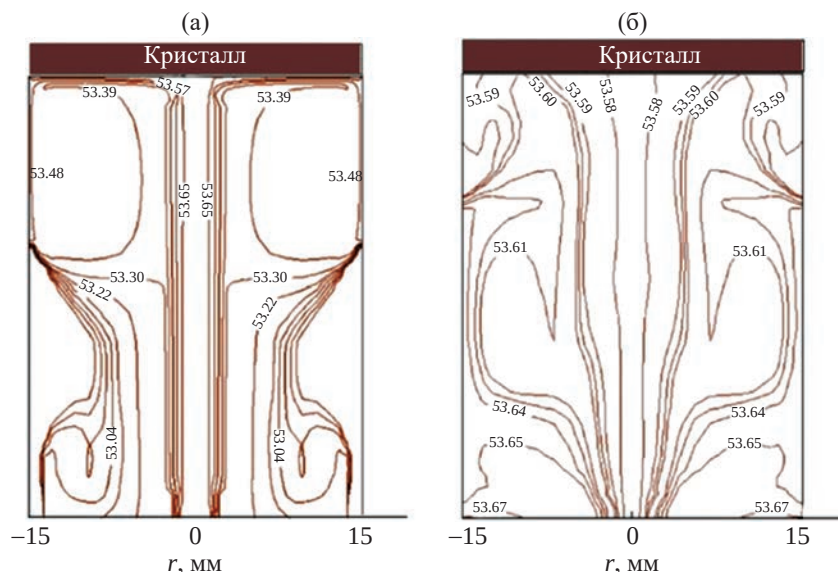


Рис. 10. Картины изолиний концентрации соли KCSH (г/1000 г H_2O): а – при центральной подаче раствора со скоростью $V_{jet} = 90$ см/с, б – при периферийной подаче со скоростью $V_{jet} = 55$ см/с.

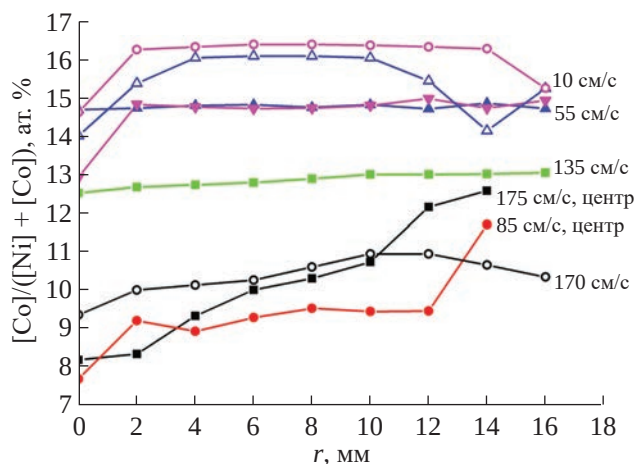


Рис. 11. Радиальное распределение Со в объеме кристаллов KCSH, выращенных в различных гидродинамических режимах.

прозрачных во всем интервале 310–400 нм. Ввиду максимальной плотности центров поглощения именно монокристалл обеспечивает наибольшую эффективность фильтрации в сравнении со стеклами и растворами.

В процессе поиска кристаллических материалов, пригодных для использования в качестве оптических фильтров УФ-А-диапазона (310–400 нм), в круг исследуемых материалов попали хлориды никеля и кобальта.

Одним из возможных способов управления спектральными характеристиками кристаллов

солей переходных металлов является изменение лигандного состава координационных полиэдров, внутри которых находится атом переходного металла. Ион хлора (Cl^-) относится к группе лигандов слабого поля, а вода – к лигандам средней силы. Поэтому замещение молекул воды ионами Cl^- в координационном окружении ионов Ni^{2+} и Co^{2+} будет приводить к сдвигу пропускания в длинноволновую область. Такие особенности кристаллической структуры наблюдаются в гексагидратах хлоридов никеля и кобальта – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Эти кристаллы изоструктурны и относятся к моноклинной сингонии пр. гр. $C2/m$ [72–77]. Атомы переходных элементов в структурах этих кристаллов находятся в составе нейтральных комплексов $[Me(H_2O)_4Cl_2]$ ($Me = Ni, Co$). При этом ионы хлора в этих комплексах находятся в *транс*-положениях относительно центрального атома, формируя вытянутые октаэдры. Две дополнительные молекулы воды соединены с нейтральными комплексами $[Me(H_2O)_4Cl_2]$ слабыми водородными связями.

Кристаллы $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, пригодные для исследования спектральных характеристик, впервые получены в [78] (рис. 13) методом изотермического испарения растворителя. Однако из-за дефектности они обладали низкой интенсивностью пропускания в УФ-области. Позднее дополнительная очистка реактивов, оптимизация температурного режима и гидродинамики позволили улучшить качество кристаллов и повысить их прозрачность (рис. 13в).

Получение методом снижения температуры монокристаллов $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, пригодных для

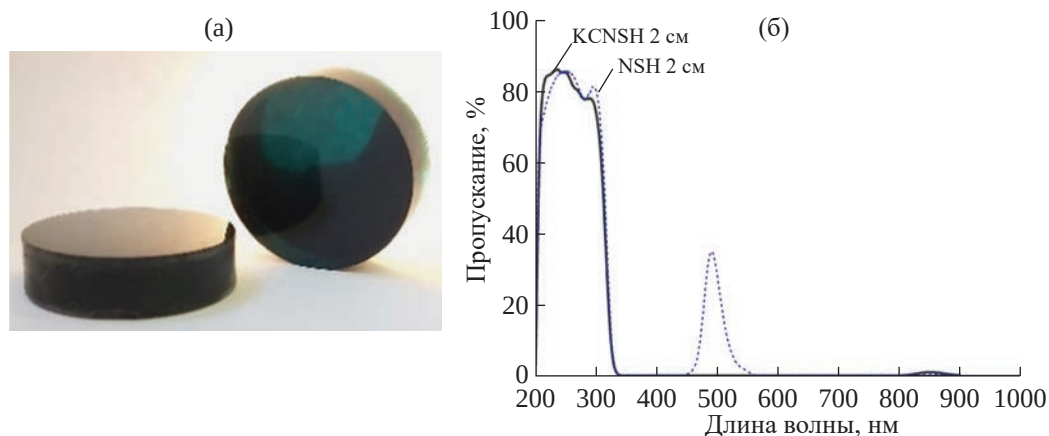


Рис. 12. Оптические элементы, изготовленные из смешанных кристаллов KCNSH (а), и оптические спектры пропускания фильтров из KCNSH и α -NSH толщиной 2 см (б).

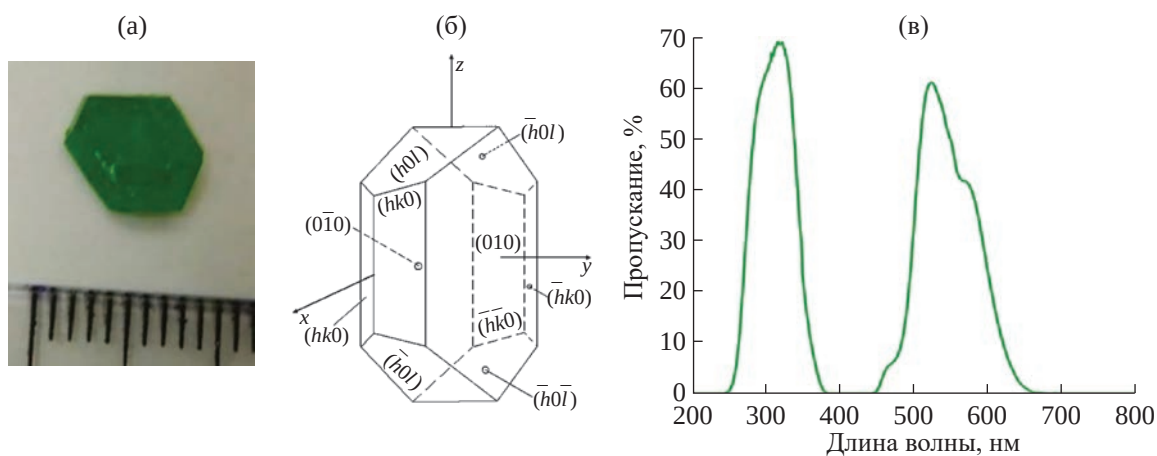


Рис. 13. Полученный монокристаллический образец $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), его габитус (б) и спектр пропускания (в).

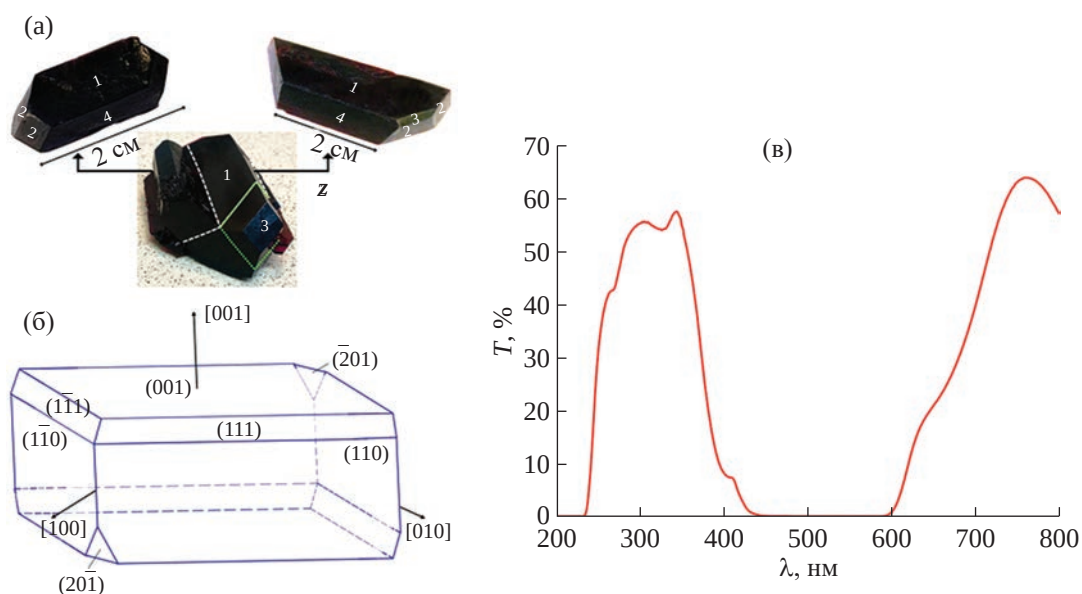


Рис. 14. Выращенный кристалл $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), его габитус (б) и спектр пропускания (в).

исследования спектральных характеристик, впервые описано в [77] (рис. 14а). Габитус кристалла $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлен на рис. 14б, спектр пропускания — на рис. 14в.

У кристалла $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полоса пропускания в диапазоне 230–400 нм и окно прозрачности в районе $\lambda = 750$ нм.

Таким образом, в сравнении с ранее изученными спектрами пропускания кристаллов сульфатов никеля и кобальта замена двух молекул воды на ионы хлора в ближнем координационном окружении $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ в кристаллах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к смещению полосы пропускания в сторону длинных волн. Это свидетельствует о том, что модификация лигандного окружения ионов переходных элементов является эффективным инструментом управления спектральными характеристиками кристаллов и может использоваться для “подстройки” оптических фильтров под требования заданного рабочего интервала длин волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптические фильтры становятся важным компонентом современных оптоэлектронных систем, поскольку входят в состав различных устройств технического зрения — УФ-детекторов, монофотонных датчиков, гиперспектрометров. Описанные в данном обзоре исследования представляют собой масштабную работу по поиску новых материалов для оптических фильтров УФ-диапазона, в результате чего были впервые выращены некоторые новые кристаллы солей Туттона, а также были сформулированы и реализованы способы управления свойствами оптических кристаллов исходя из требований, необходимых для тех или иных применений. Комплекс мер, разработанный при создании смешанных кристаллов KCNSH , основан на значимых результатах фундаментальных исследований, проводившихся авторами в различные годы, и может быть использован для получения смешанных кристаллов других соединений, что потенциально может привести к созданию целого нового класса функциональных материалов — смешанных кристаллов, выращиваемых из растворов. Создание кристаллов для оптических фильтров УФ-А-диапазона путем модификации лигандного окружения ионов Ni^{2+} и Co^{2+} демонстрирует новый эффективный подход в целенаправленном поиске кристаллов с нужными спектральными характеристиками и позволяет надеяться на его применимость при создании оптических фильтров для других спектральных диапазонов и различных применений.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра

коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В. и др. // Датчики и системы. 2014. № 1. С. 37.
2. Родионов И.Д., Родионов А.И., Калинин А.П. и др. Патент RU 2564934 С1.
3. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И. и др. Бортовая УФ-С-система обнаружения, определения координат очагов пожаров и наведения на них носителя огнегасящей жидкости. М.: ИКИ РАН, 2019. 12 с.
4. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И. и др. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 4. С. 51.
5. Родионов И.Д., Родионов А.И. Патент RU 2725596 С1.
6. Белов А.А., Калинин А.П., Крысюк И.В. и др. // Датчики и системы. 2010. № 1. С. 47.
7. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. // Главный энергетик. 2012. Т. 6. С. 12.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 268 с.
9. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. // Датчики и системы. 2012. Т. 12. № 2. С. 58.
10. Rudneva E.B., Manomenova V.L., Koldaeva M.V. et al. In Program & Abstract book of International Conference “Crystal materials 2010”, Ukraine, Kharkov, 2010. P. P65.
11. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937.
12. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э. и др. // Тез. докл. XI Национальной конференции по росту кристаллов. Москва, 2004. С. 283.
13. Маноменова В.Л. Рост, структура и свойства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта. Дис. ... канд. хим. наук. ИК РАН, Москва, 2013.
14. Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л. и др. Патент RU 2357020 (2006).
15. Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 737. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040097>
16. Manomenova V.L., Rudneva E.B., Komornikov V.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 532. 125416. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125416>
17. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 658.
18. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 963. <https://doi.org/10.1134/S0023476118060255>

19. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 37.
20. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Малахова Л.Ф. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 949.
21. Beevers C., Lipson H. // Z. Kristallogr. 1932. V. 83. P. 123.
22. O'Connor B., Dale D. // Acta Cryst. 1966. V. 21. P. 705.
23. Stadnicka K., Glazer A., Koralewski M. // Acta Cryst. B. 1987. V. 43. P. 319.
24. Исхакова Л.Д., Дубровинский Л.С., Чарушников И.А. // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 650.
25. Hester J., Maslen E., Glazer A., Stadnicka K. // Acta Cryst. B. 1993. V. 49. P. 641.
26. Bosi F., Belardi G., Ballirano P. // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 74.
27. Wetzel H., Gumpers A., Koppel J. // Z. Phys. Chem. 1905. V. 52. P. 385.
28. Петрашко А., Перекалина З.Б., Соболева Л.В., Кирпичникова Л.Ф. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 525.
29. Tahirov T.H., Lu T. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. С. 668.
30. Kirfel A., Klapper H., Schafer W. // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 456.
31. Cotton F.A., Daniels L.M., Murillo C.A., Quesada J.F. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4861.
32. Соболева Л.В. Выращивание новых функциональных монокристаллов. М.: Физматлит, 2009. 246 с.
33. Fukami T., Tomimura T., Chen R.H. // J. Mater. Sci. Eng. Adv. Technol. 2010. V. 2. P. 147.
34. Gmelin L. Handbuch der Anorganischen Chemie. Kobalt. V. 58. Teil B.L. 2. Verlag, Weinheim; Bergst, 1966. P. 782.
35. Rabbering G., Wanrooy J., Schuijff A. // Termochim. Acta. 1975. V. 12. P. 57.
36. Friesen M., Burt H., Mitchell A. // Termochim. Acta. 1980. V. 41. P. 167.
37. Nandi P., Deshpande D., Kher V. // Termochim. Acta. 1979. V. 32. P. 143.
38. Thomas J., Renshaw G. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2749.
39. Thomas J., Renshaw G. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2753.
40. Thomas J., Renshaw G. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2756.
41. Koga N., Tanaka H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 10521.
42. Genbo S., Zhuang X., Youping H., Zhengdong L. // J. Phys. D. 2002. V. 35. P. 2652.
43. Соболева Л.В., Кирпичникова Л.Ф. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 350.
44. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000. 293 с.
45. Grinter R., Harding M., Mason S. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 667.
46. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Ч. 3. М.: Мир, 1969. 596 с.
47. Mookherji A., Chhonkar N.S. // Indian J. Phys. 1968. V. 42. P. 260.
48. Bolkhovityanov Y.B. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 55. P. 591.
49. Болховитянов Ю.Б. // Материалы электронной техники. 1. Физико-химические основы методов синтеза. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1981. С. 63.
50. Болховитянов Ю.Б. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1990. Т. 18. С. 158.
51. Гликин А.Э., Синай М.Ю. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1991. Т. 120. С. 3.
52. Гликин А.Э., Синай М.Ю. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1983. Т. 112. С. 742.
53. Гликин А.Э., Леонтьева О.А., Синай М.Ю. // Журнал структур. химии. 1994. Т. 35. С. 79.
54. Гликин А.Э. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1995. Т. 124. С. 125.
55. Гликин А.Э. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1996. Т. 125. С. 103.
56. Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалёв С.И. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2002. Т. 131. С. 62.
57. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 261. P. 105.
58. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
59. Григорьева М.С., Волошин А.Э., Руднева Е.Б. // Кристаллография. 2009. Т. 54. С. 679.
60. Ройтбурд А.Л. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113. С. 69.
61. Гребенев В.В., Григорьева М.С., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 940.
62. Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 630.
<https://doi.org/10.7868/S002347611304022X>
63. Masalov V.M., Vasilyeva N.A., Manomenova V.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 475. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.028>
64. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 937.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117060200>

65. Voloshin A.E., Manomenova V.L., Rudneva E.B. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 500. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.018>
66. Kryuchkova L.Y., Sinai M.Y., Glikin A.E. // Acta Cryst. 2011. V. 67. P. 469.
67. Григорьева М.С., Васильева Н.А., Артемов В.В., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 316. <https://doi.org/10.7868/S0023476114020106>
68. Васильева Н.А., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 812. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050242>
69. Prostomolotov A.I., Verezub N.A., Vasilyeva N.A., Voloshin A.E. // Crystals. 2020. V. 10. P. 982. <https://doi.org/10.3390/cryst10110982>
70. Vasilyeva N., Rudneva E., Manomenova V. et al. // Crystals. 2021. V. 11. 1368. <https://doi.org/10.3390/cryst11111368>
71. Gross J. Pigments in vegetables. NY: Springer New York, 1991. 351 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2033-7>
72. Kleinberg R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 11. P. 4690.
73. Mizuno J. // J. Phys. Soc. Jpn. 1961. V. 16. № 8. P. 1574.
74. Kleinberg R. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 3. P. 1453.
75. Mizuno J. // J. Phys. Soc. Jpn. 1960. V. 15. № 8. P. 1413.
76. Waizumi K., Masuda H., Ohtaki H. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 12. P. 3426.
77. Matveeva D.S., Komornikov V.A., Sorokina N.I. et al. // Opt. Mater. 2023. V. 144. 114339. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114339>
78. Зайнуллин О.Б., Волошин А.Э., Коморников В.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2408. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48563.40ks>

CRYSTALS OF SALTS OF NICKEL AND COBALT TRANSITIONAL ELEMENTS FOR OPTICAL FILTERS

© 2024 V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, N. A. Vasilyeva, N. I. Sorokina, V. A. Komornikov,
D. S. Matveeva, M. S. Lysnikova, V. V. Grebeney, S. I. Kovalyov, A. E. Voloshin*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov
Institute," Moscow, Russia*

* Correspondence to: labsol@yandex.ru

Works performed at the A. V. Shubnikov Institute of Crystallography on the development of UV range optical filters based on complex compounds of nickel and cobalt are reviewed. The structural relationships of the crystal optical properties and their thermal stability are considered. Fundamental features of mixed crystals grown from solution and advanced approaches to creating optical filters based on structurally perfect mixed crystals $K_2(\text{Co, Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are described. The possibility of creating UV-A optical filters by partial substitution of the ligand environment of transition metal ions is demonstrated.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

СУБНАНОСЕКУНДНАЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННАЯ МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЗАВИСИМЫХ ПРОЦЕССОВ НА КИСИ-КУРЧАТОВ

© 2024 г. М. В. Ковальчук^{1,2}, Е. И. Мареев^{1,*}, А. Г. Куликов^{1,2,**}, Ф. С. Пиляк^{1,2}, Н. Н. Обыденнов^{1,3}, Ф. В. Потёмкин³, Ю. В. Писаревский^{1,2}, Н. В. Марченков^{1,2}, А. Е. Благоев^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

**E-mail: ontonic@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

С помощью синхронизации наносекундных лазерных импульсов с электронными пучками синхротронного источника КИСИ-Курчатов зарегистрирована динамика параметров дифракционного пика 0012 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ с временным разрешением менее 1 нс. Воздействие лазерного импульса ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 4$ нс, плотность энергии 0.6 Дж/см²) при различных направлениях поляризации лазерного излучения вызывает изменение интенсивности пика, которое зависит от угла между направлением поляризации лазерного излучения и кристаллографическими осями. Полученные результаты дополнены вейвлет-анализом экспериментальных данных. Наблюдаемая поляризационная зависимость коррелирует с опубликованными данными о фотовольтаическом эффекте.

DOI: 10.31857/S0023476124020053, EDN: YUQWOA

ВВЕДЕНИЕ

За счет стремительного развития источников рентгеновского излучения (лазерно-плазменных источников, синхротронов, лазеров на свободных электронах) существенно выросли возможности проведения рентгенооптических экспериментов в схеме накачка—зондирование, в рамках которой ультракороткий оптический лазерный импульс, воздействуя на кристаллическую решетку твердого тела, вызывает такие процессы, как фотоиндуцированный пьезоэлектрический эффект, фазовые переходы, ударные волны [1–3]. Это позволяет проводить измерения с высоким пространственным и временным разрешением. Реализация таких экспериментов требует синхронизации обоих импульсов, т.е. возможности фиксировать и управлять относительной временной задержкой [4, 5]. Изменение задержки между оптическим и рентгеновским импульсами дает возможность регистрировать динамику лазерно-индуцированных процессов в широком временном диапазоне с высоким разрешением. Такой подход развивает

методику зондирования пробным импульсом, которая широко используется для анализа сверхбыстрых процессов [6, 7]. Но в отличие от оптического излучения рентгеновский диапазон длин волн является уникальным инструментом для структурного анализа конденсированного вещества (в том числе непрозрачного для видимого излучения) за счет многократно меньшей длины волны, что позволяет непосредственно исследовать динамику кристаллической решетки [8].

В настоящей работе проведен анализ актуальных подходов для времяразрешающих исследований лазерно-индуцированных процессов на различных источниках рентгеновского излучения.

На базе экспериментальной станции рентгеновской кристаллографии и физического материаловедения (РКФМ) Курчатовского источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов была разработана времяразрешающая методика и собрана экспериментальная установка для регистрации субнаносекундной динамики поляризационно-чувствительных лазерно-индуцированных

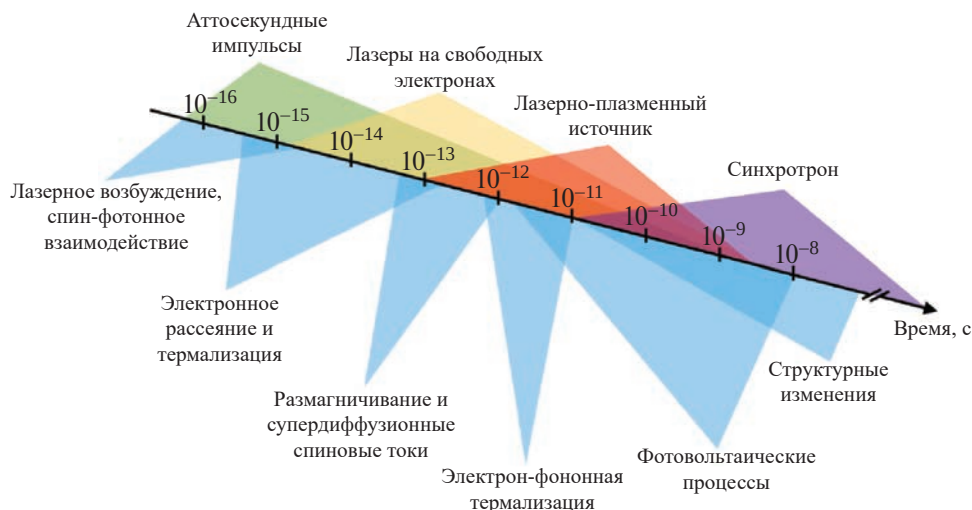


Рис. 1. Временной диапазон некоторых физических процессов, которые могут быть зарегистрированы на различных источниках рентгеновского излучения.

процессов в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, наблюдаемых при воздействии наносекундного лазерного импульса зеленого диапазона длин волн.

Для регистрации процессов субнаносекундной динамики, индуцированных наносекундными лазерными импульсами видимого диапазона длин волн в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, в качестве наиболее подходящего инструмента исследования был выбран времяразрешающий рентгенодифракционный метод [9–11], реализованный на станции РКФМ синхротронного источника КИСИ-Курчатов. Синхронизация систем накачки и зондирования осуществлялась с помощью методики, апробированной на станции ФАЗА [12]. Азимутальный поворот кристалла в условиях дифракции позволил исследовать влияние поляризации лазерного излучения на параметры фотоиндуцированных процессов. Полученные результаты были дополнены вейвлет-анализом экспериментальных данных.

ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Воздействие лазерного излучения способно активировать множество различных физических процессов, каждый из которых обладает характерными временами (рис. 1). Сегодня для реализации времяразрешающих рентгеновских экспериментов в широком диапазоне времен в основном используются следующие источники рентгеновского излучения: аттосекундные рентгеновские импульсы (генерация гармоник высокого порядка) [13], лазеры на свободных электронах, лазерно-плазменные источники, а также синхротроны.

Аттосекундные рентгеновские импульсы. В основе получения аттосекундных рентгеновских импульсов лежит принцип генерации высоких гармоник лазерного излучения. Этот процесс включает в себя динамику электронов (генерацию за счет туннельного эффекта, ускорение квазисвободного электрона во внешнем поле лазерного импульса, рекомбинацию) в сильном поле, возникающем при фокусировке мощного фемтосекундного лазерного импульса на мишени (твердотельная среда/газовая струя) [14–16]. Обычно при таком подходе длительность импульсов порядка нескольких десятков–сотен аттосекунд, их энергия $\sim 10\text{--}1000$ эВ [13, 17, 18]. Во времяразрешающих экспериментах аттосекундные импульсы используются для исследования динамики электронов при воздействии сильных световых полей, а также динамики фотоионизации [18]. Несмотря на всю привлекательность сверхкоротких импульсов, которые на данный момент невозможно получить другими способами, аттосекундные эксперименты требуют применения вакуумного тракта, а малая энергия рентгеновских фотонов значительно затрудняет исследование процессов в объеме вещества. Применение длинноволнового ($\lambda > 2$ мкм) интенсивного фемтосекундного лазерного излучения вместе с мощным терагерцевым излучением и методов фазового согласования [19] или альтернативного подхода генерации аттосекундных импульсов поверхностью твердотельных мишеней по механизму релятивистского осциллирующего зеркала позволяет повысить энергию рентгеновских фотонов и упростить проведение таких экспериментов. Так или иначе времяразрешающие эксперименты с использованием аттосекундных импульсов открывают новую эру для исследования электронной структуры [18, 20].

Временного разрешения достигают в классическом эксперименте зондирования пробным импульсом, когда физически меняется расстояние, которое проходит пробный импульс в оптической схеме.

Лазерно-плазменные источники используются как в промышленном производстве микросхем, так и в науке в качестве источников коротких рентгеновских импульсов (порядка пикосекунд) [21, 22]. Рентгеновское излучение в данном случае генерируется при фокусировке интенсивных лазерных импульсов на поверхности мишени. За счет формирования плотной электронной плазмы возникает излучение характеристических рентгеновских фотонов и тормозное излучение. Путем выбора необходимой мишени можно управлять длиной волны генерируемого рентгеновского импульса от нескольких электронвольт (медь — 8.04 кэВ) до десятков килоэлектронвольт (олово — 13.5 эВ). Существующие лазерно-плазменные источники позволяют добиться потока рентгеновских фотонов $\sim 1.5 \times 10^9$ фот/с/2 π [23]. Однако рентгеновское излучение в таких источниках ненаправленное, поэтому в большинстве случаев необходима дополнительная фокусирующая/коллимирующая оптика, что значительно (на несколько порядков, 10^{-3} – 10^{-4}) сокращает эффективный поток фотонов [24]. В то же время за счет применения мощных нано- и фемтосекундных лазеров эти источники рентгеновского излучения нашли свое применение во времяразрешающих экспериментах [25]. В них и накачка, и зондирование осуществляются с помощью одного лазерного импульса, одна часть его энергии направляется на образец, а другая — на мишень для генерации рентгеновского излучения. Меняя оптический путь лазерного импульса, можно управлять временной задержкой между импульсами, добиваясь пикосекундного временного разрешения эксперимента [25].

Рентгеновские лазеры на свободных электронах (РЛСЭ) обладают рекордными параметрами яркости и когерентности [26], что в совокупности с временной структурой пучка делает его удобным инструментом для времяразрешающих исследований. Эксперименты, проводимые на РЛСЭ с помощью техники накачка–зондирование, позволяют регистрировать динамику физических процессов с временным разрешением до фемтосекунд, в том числе процессов формирования наноплазмы [21] или разрушения материала при воздействии интенсивного рентгеновского излучения [27, 28]. Такие исследования возможны за счет малой длительности импульса РЛСЭ и высокой яркости излучения. Однако частота следования импульсов РЛСЭ сравнительно мала (~ 100 Гц), что осложняет процесс накопления достаточной статистики экспериментальных данных. Синхронизацию лазерного и рентгеновского импульсов можно осуществлять за счет регистрации среднего времени прибытия

электронного сгустка, измеряемого в ондуляторном зале, и передачи сигнала с помощью стабилизированной волоконно-оптической системы на источник лазерного излучения [29]. Иной способ синхронизации основан на модуляции электронного пучка в ондуляторной системе РЛСЭ ультракоротким лазерным импульсом, что непосредственно связывает фазы рентгеновского и оптического импульсов [30].

Синхротронные источники. В источниках синхротронного излучения (СИ) отдельные электронные сгустки (банчи) следуют по орбите кольца с заданной частотой повторения. Для их жесткой синхронизации с короткими лазерными импульсами необходимо синхронизировать частоту следования импульсов в резонаторе лазера с частотой следования электронных сгустков в кольце [31]. Традиционным подходом для достижения этой цели является фазовая автоподстройка частоты, когда одно из зеркал в резонаторе устанавливается на транслятор с пьезоэлектрическим приводом, амплитуда смещения которого пропорциональна разнице частот резонатора и следования лазерных импульсов в синхротроне [32, 33]. Другим подходом является применение наносекундных лазерных систем с активной модуляцией добротности — в этом случае необходимо проредить частоту повторения лазерных импульсов до нескольких герц–килогерц, т.е. до частот, на которых работает большая часть наносекундных лазерных систем. В любом из этих случаев задержка между лазерным и рентгеновским импульсами меняется с помощью электроники, что ограничивает предельное временное разрешение субнаносекундным временным интервалом [8]. В то же время из-за периодичности следования рентгеновских импульсов формально будет перекрыт весь временной диапазон, если изменять временную задержку равномерно в интервале, соответствующем периоду накопительного кольца [34]. Это дает возможность записать полную временную развертку изучаемого процесса за счет неограниченной статистики накопления данных, а максимальное временное разрешение будет определяться возможностями измерительной аппаратуры.

Таким образом, для диагностики процессов, инициированных короткими лазерными импульсами, необходимо грамотно выбирать источник рентгеновского излучения: для диагностики процессов с аттосекундным разрешением могут быть использованы лишь аттосекундные лазерные импульсы; для исследования процессов, протекающих более чем за десятков наносекунд, нерационально использовать источники, отличные от синхротронных.

МЕТОДИКА И ИНСТРУМЕНТЫ

Рентгенооптические эксперименты проводили на станции РКФМ КИСИ-Курчатова. Принципи-

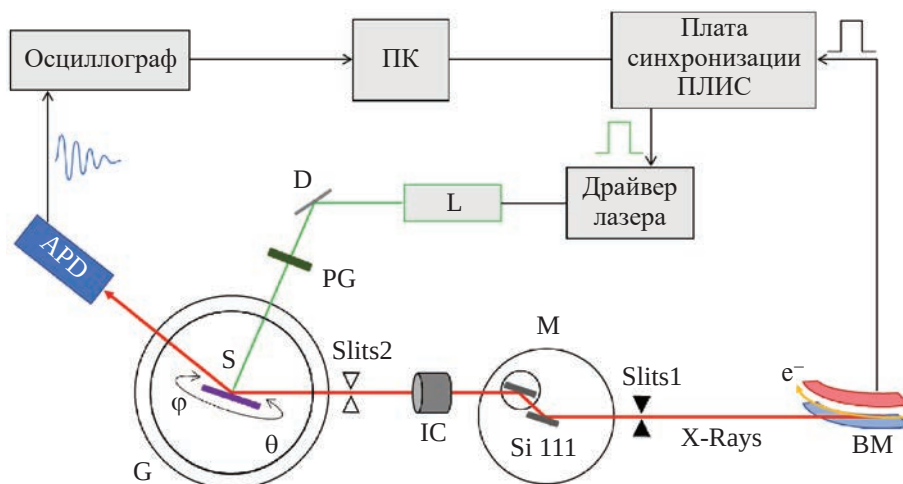


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: BM — источник СИ (поворотный магнит), Slits1 — щели белого пучка, Slits2 — щели монохроматизированного пучка, M — двухкристалльный монохроматор Si 111, IC — ионизационная камера, G — гониометр с установленным образцом, S — образец, L — источник лазерного излучения, D — дефлектор, PG — призма Глана. Плата синхронизации запускает блок управления лазером с заданной задержкой в соответствии с опорным высокочастотным сигналом накопительного кольца. Осциллограф позволяет оцифровать аналоговый сигнал, поступающий с детектора.

альная схема эксперимента представлена на рис. 2. В качестве образца использовали монокристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.1$ мас. %) в виде плоскопараллельной пластины Z-среза.

Полихроматическое СИ генерируется с помощью поворотного магнита и коллимируется водоохлаждаемыми щелями белого пучка. Последующую монохроматизацию σ -поляризованного СИ осуществляли с помощью двух горизонтально расположенных высокосоввершенных кремниевых монокристаллов с симметричными отражениями Si 111, обеспечивающих относительную энергетическую расходимость $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$. Монохроматор был настроен на энергию 12.000 кэВ, соответствующую наиболее яркой области спектра поворотного магнита. Размер рентгеновского пучка задавали щелями с апертурой 0.5×0.2 мм. Исследуемый образец $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ был установлен в гониометрической системе многокружного дифрактометра Huber и настроен на рефлекс 0012 с углом Брэгга 26.562° , глубиной экстинкции 3.7 мкм и полушириной кривой дифракционного отражения (КДО) 10.1 угл. с.

Образец облучали несфокусированными лазерными импульсами с частотой повторения 5 Гц, длительностью ~ 4 нс и плотностью потока энергии 0.6 Дж/см². Лазерный пучок с длиной волны 532 нм попадал на образец по нормали к поверхности. Энергию лазерного импульса варьировали поворотом призмы Глана. Изменяя угол наклона последнего из заводящих зеркал оптической схемы, достигали совмещения и пространственного перекрытия лазерного и рентгеновского пучков на

поверхности образца. Направления линейной поляризации и рентгеновского и лазерного пучков совпадали.

Отметим, что перед началом эксперимента выжидали некоторое время (порядка получаса), достаточное для температурной стабилизации образца. Дополнительно в ходе эксперимента температуру его поверхности контролировали бесконтактным способом при помощи тепловизора, показавшего, что ее изменение не превышало $1\text{--}2^\circ\text{C}$.

Для измерения интенсивности дифрагированного образцом рентгеновского излучения использовали лавинный фотодиодный времяпролетный детектор FMB Oxford, расположенный на двойном угле Брэгга. Сигнал с детектора оцифровывался многоканальным осциллографом “Питон” (Rudnev-Shilyaev), обеспечивающим частоту дискретизации 1 ГГц и разрешение 14 бит.

Измерения осуществляли в схеме оптическая накачка—рентгеновское зондирование. Лазерное излучение синхронизировалось с периодом следования электронных сгустков в кольцевом накопителе синхротрона. Накопительное кольцо синхротрона КИСИ-Курчатов работало в режиме N-сгустков ($N = 75$) с периодом обращения орбиты накопителя $T_{\text{нак}} = 414$ нс. Длительность каждого импульса ~ 140 пс. Для синхронизации использовали самостоятельно разработанную электрическую схему на основе массива программируемых логических интегральных схем (ПЛИС), что позволило добиться низкого фазового дрожания электронного импульса (джиттера). В реализованной

экспериментальной схеме высокочастотный генератор кольцевого накопителя, работающий на частоте 2.415 МГц, служил внешним тактовым сигналом для системы на основе ПЛИС, обеспечивая надежную синхронизацию всех сигналов с электронными сгустками. Затем частоту управляющего сигнала прореживали до 5 Гц путем отсчета 490200 тактов внешнего воздействия. Сигналы с частотой 5 Гц использовали для запуска лампы и управления электрооптическим затвором наносекундного лазера с варьируемыми временными задержками между импульсами.

Временная задержка между лазерным и рентгеновским импульсами варьировалась с субнаносекундным шагом в диапазоне 414 нс. Для каждой задержки проводили 10 измерений, которые усредняли. В результате измерений с вариацией задержки в диапазоне всего периода накопительного кольца достигли квазинепрерывного по времени рентгеновского сигнала. Полный зарегистрированный временной диапазон ограничивался размером буфера осциллографа, а именно 32 мкс.

Обработка сигнала проводится в несколько этапов. На первом этапе записывают сигнал на осциллографе в отсутствие синхротронного пучка. Это позволяет зарегистрировать шум и возможные наводки, вызванные электроникой. Отметим, что темновой ток детектора практически равен нулю. После этого записывают сигнал с детектора при включенном пучке. В процессе обработки из экспериментальных данных вычитают возможные наводки.

Чтобы получить полную динамику дифракционного пика, такие временные развертки регистрировали для девяти угловых положений на КДО. Результаты представлены на трехмерной тепловой карте, где вдоль оси X приведена задержка между лазерным и рентгеновским импульсами, а вдоль оси Y — угол отклонения θ (рис. 3). Описанные измерения проводили для различных азимутальных углов φ поворота образца относительно нормали к поверхности, совпадающей с направлением падения лазерного пучка. Это позволяет определить влияние направления поляризации импульса накачки на динамику фотоиндуцированных процессов.

Временное разрешение методики ограничено несколькими факторами: частотой дискретизации и скоростью сбора информации измерительной аппаратуры, осциллографа, которая может быть улучшена при использовании моделей с большим значением гигавыборок в секунду; дрожанием электронного импульса в системе синхронизации, а также при запуске лазера (более сложная система ПЛИС позволяет уменьшить его до значений менее сотни пикосекунд); интенсивностью синхротронного пучка. Применение короткоимпульсного

(фемтосекундного) высокочастотного лазера позволит существенно улучшить статистику и одновременно избежать нагрева образца. Теоретически временное разрешение может быть меньше длительности электронного импульса и составлять менее сотни пикосекунд.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рентгенодифракционные измерения. В рамках эксперимента зарегистрирована динамика КДО кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при воздействии лазерного излучения при различных азимутальных углах φ , совпадающих с направлением поляризации лазерного излучения относительно кристаллографической оси X [20]. Полученные массивы данных типа $I(\theta, t)$ представлены в виде трехмерных карт в координатах время—угол—интенсивность во временном диапазоне от -50 до $+150$ нс (0 нс соответствует моменту начала воздействия лазерного импульса) (рис. 3).

Представленный на рис. 3 временной масштаб демонстрирует отклик кристаллической решетки на оптическое воздействие. Спустя некоторое время после лазерного импульса наблюдается резкое уменьшение интенсивности как в пике КДО, так и на ее хвостах. Максимуму падения интенсивности соответствует 70% от ее исходной величины. За счет низкой скважности оптического лазера существуют флуктуации интенсивности. Несмотря на это, результирующий эффект существенно превосходит шум (более 3σ), что позволяет отчетливо наблюдать временную зависимость обратимого процесса.

Амплитуда эффекта непосредственно зависит от направления поляризации лазерного излучения. В зависимости от азимутального угла поворота кристалла падение интенсивности, а также момент времени, в который оно достигает максимума, изменяются. Исходя из представленных экспериментальных данных наиболее яркий эффект (наибольшее уменьшение интенсивности) соответствует углу 0° (поляризация лазерного излучения сонаправлена с осью X). Спустя ~ 30 нс параметры КДО возвращаются в исходное значение.

Вейвлет-анализ. Для того чтобы сравнить динамику КДО при различных азимутальных углах, был проведен вейвлет-анализ зависимости интегральной интенсивности КДО от времени. Вейвлет-анализ является альтернативой фурье-анализу для обработки временных сигналов с меняющимся со временем спектральным составом [35]. В вейвлет-анализе используется базис, каждая функция которого характеризует определенную пространственную (временную) частоту и место ее локализации в физическом пространстве (во времени). Преимущество вейвлет-преобразования перед преобразованием Фурье состоит в том, что оно позволяет

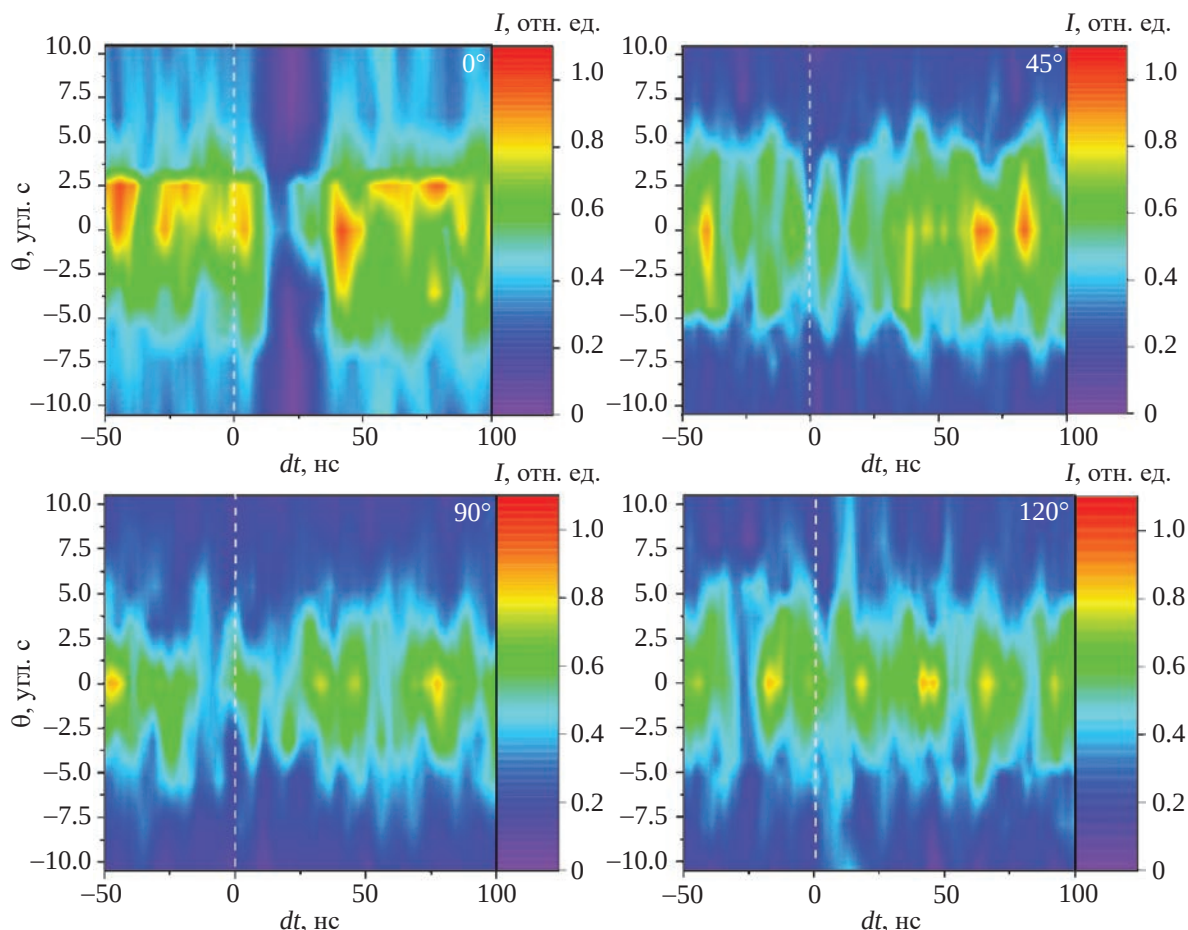


Рис. 3. Динамика КДО кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ (рефлекс 0012) при воздействии лазерного импульса (белая штриховая линия указывает начальный момент воздействия) для различных азимутальных углов φ , совпадающих с направлением поляризации лазерного излучения относительно кристаллографической оси X [20]. Результаты построены в виде трехмерных карт (цветом обозначена интенсивность зарегистрированного сигнала при заданной временной задержке и угловом положении). В правом верхнем углу указано значение угла φ .

проследить изменение спектральных свойств сигнала со временем и указать, какие частоты (масштабы) доминируют в сигнале, а также в возможности использования более быстрых алгоритмов в поиске разложения по базису функции [35]. Результатом вейвлет-анализа является двумерная тепловая карта.

Анализ проведен на примере данных, полученных для различных азимутальных положений кристалла, составляющих углы 0° и 120° между направлением вектора поляризации лазерного излучения и осью X кристалла. Результаты наиболее сильно отличаются друг от друга: при 0° виден максимальный провал интегральной интенсивности пика, тогда как при 120° интенсивность практически не меняется и даже немного растет. При других азимутальных углах наблюдается переходный характер изменений интенсивности. Эти два случая больше всего отличаются друг от друга и поэтому выбраны

для визуализации. Трехмерная визуализация вейвлет-анализа данных по базовой функции “мексиканская шляпа” для указанных углов представлена на рис. 4. Отрицательные значения демонстрируют области уменьшения сигнала, положительные — увеличения. Отметим, что конечная “длительность” базисной функции приводит к уширению вдоль оси времени на трехмерных картах.

Обработка данных показала существенные различия в динамике наблюдаемых процессов. Результаты представлены на рис. 4 в ω – t -пространстве. При $\varphi = 0^\circ$ сразу после воздействия наблюдается незначительный рост интегральной интенсивности КДО, причем диапазон частот очень широк — до 40 МГц, затем следует резкое уменьшение сигнала, спектр составляет ~ 35 МГц. Такой широкий спектр (почти горизонтальная линия в ω – t -пространстве) свидетельствует о крайне высокой скорости изменения сигнала, близкой к предельному временному

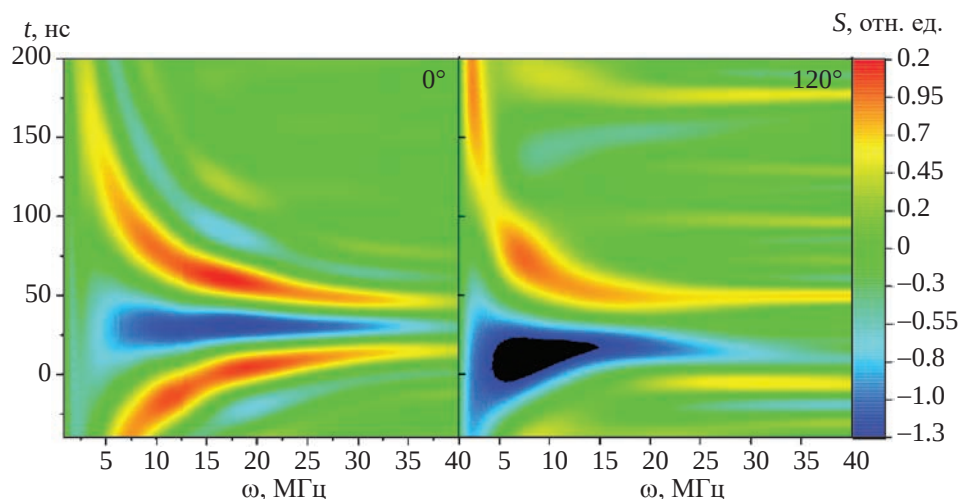


Рис. 4. Трехмерная визуализация вейвлет-анализа данных для азимутальных углов 0° и 120° .

разрешению метода. Спустя ~ 50 нс после лазерного воздействия сигнал возвращается к исходному виду со спектрально-временной формой, зеркальной относительно первоначального возбуждения.

При азимутальном угле $\varphi = 120^\circ$ изначальный рост интегральной интенсивности КДО отсутствует — сразу после воздействия лазерного импульса наблюдается ее уменьшение. Ширина спектра возбуждения более узкая, $\sim 25\text{--}30$ МГц. Затем сигнал возвращается на исходный уровень, процесс происходит более “плавно”, чем при нулевом угле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерным признаком наблюдаемого фотоиндуцированного процесса является падение интенсивности КДО. Эффект возникает менее чем через 10 нс после воздействия лазерного импульса и наблюдается в течение 25–30 нс, после чего параметры КДО возвращаются в исходное значение.

Лазерный импульс, действуя на кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, поглощается электронными оболочками примесных атомов железа. В результате электроны покидают оболочку и мигрируют вдоль вектора спонтанной поляризации согласно механизму объемного фотовольтаического эффекта. В случае стационарного эффекта такая миграция приводит к формированию электрического поля высокой напряженности (до нескольких кВ/мм) [36, 37]. Однако в рамках проведенного эксперимента длительности воздействия недостаточно для того, чтобы сформировать электрическое поле в объеме кристалла. В исследуемом образце на масштабе регистрируемых времен процесс переноса заряда осуществляется термализованными носителями заряда — поляронами. Таким образом, провал интенсивности КДО, наблюдаемый в результате

воздействия лазерного импульса, может быть обусловлен колебаниями решетки, вызванными инжекцией и миграцией поляронов, т.е. фототоком.

Подобный процесс может быть вызван температурными эффектами [38]. Однако колебания температуры образца в ходе эксперимента, зарегистрированные с помощью тепловизора, достаточно малы, что обусловлено низкой скважностью лазерного импульса накачки (5 Гц), а также большим временем между измерениями, выжидаемым с целью терморегуляции кристалла. Таким образом, влияние температурных эффектов можно считать пренебрежимо малым.

Еще одно подтверждение того, что наблюдаемый эффект обусловлен фототоком, связано с характером падения интегральной интенсивности при повороте угла вектора поляризации лазерного излучения относительно образца. Зависимость объемного фотовольтаического эффекта от поляризации лазерного излучения известна давно. На примере кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ в [37] показано, что при последовательном изменении направления поляризации лазерного излучения сила возникающего фототока меняется синусоидально с периодом π .

Вейвлет-анализ подтверждает изменение направления фототока при вращении кристалла. В случае азимутального угла $\varphi = 0^\circ$ интегральная интенсивность КДО растет в течение первых 5–10 нс, после воздействия идет на спад (10–30 нс), затем следует достаточно быстрое восстановление сигнала (30–50 нс), при этом сигнал меняется практически симметрично относительно момента, когда интеграл минимален. В случае азимутального угла $\varphi = 120^\circ$ интегральная интенсивность КДО уменьшается сразу. Процесс релаксации системы практически не изменяется (изменения количественные, а не качественные).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан поляризационно-чувствительный метод времяразрешающей рентгенооптической диагностики фотоиндуцированных процессов с использованием рентгенодифракционной схемы на синхротронном источнике излучения. Путем синхронизации наносекундного лазерного импульса с периодическими электронными сгустками, генерируемыми на синхротроне КИСИ-Курчатов, достигнуто временное разрешение менее 1 нс. Методика апробирована на образце ниобата лития с примесью железа. Зарегистрирован процесс длительностью порядка десятков наносекунд, вызванный инъекцией и перераспределением носителей заряда, сопровождающийся уменьшением интенсивности пика КДО 0012. Установлена зависимость эффекта от азимутального поворота образца относительно линейной поляризации лазерного излучения. Эта зависимость хорошо коррелирует с поляризационными характеристиками фотовольтаического эффекта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00039) с использованием оборудования объекта инфраструктуры УНУ КИСИ-Курчатов НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McBride E.E., Krygier A., Ehnes A. et al. // Nat. Phys. 2019. V. 15. P. 89.
<https://doi.org/10.1038/s41567-018-0290-x>
2. Potemkin F.V., Mareev E.I., Garmatina A.A. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2021. V. 92. P. 053101.
<https://doi.org/10.1063/5.0028228>
3. Brown S.B., Gleason A.E., Galtier E. et al. // Sci. Adv. 2019. V. 5. P. eaau8044.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aau8044>
4. Bressler C., Abela R., Chergui M. // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 307.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0030>
5. Schropp A., Hoppe R., Meier V. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep11089>
6. Gleason A.E., Bolme C.A., Lee H.J. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8191.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9191>
7. Winter J., Rapp S., McDonnell C. et al. // Proceedings of the Lasers in Manufacturing Conference. 2019. P. 1.
8. Kovalchuk M.V., Borisov M.M., Garmatina A.A. et al. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 717.
<https://doi.org/10.1134/S106377452205008X>
9. Марченков Н.В., Куликов А.Г., Аткин И.И. и др. // Успехи физ. наук. 2019. Т. 189. С. 187.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038348>
10. Куликов А.Г., Благоев А.Е., Марченков Н.В. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 2120.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50216.087>
11. Ибрагимов Э.С., Куликов А.Г., Марченков Н.В. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 1760.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.11.53330.421>
12. Kovalchuk M.V., Borisov M.M., Garmatina A.A. et al. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 717.
<https://doi.org/10.1134/S106377452205008X>
13. Popmintchev T., Chen M.C., Popmintchev D. et al. // Science. 2012. V. 336. P. 1287.
<https://doi.org/10.1126/science.1218497>
14. Kling M.F., Vrakking M.J.J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2008. V. 59. P. 463.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093532>
15. Nishidome H., Nagai K., Uchida K. et al. // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 6215.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02717>
16. Rumiantsev B.V., Pushkin A.V., Potemkin F.V. // JETP Lett. 2023. V. 118. P. 273.
<https://doi.org/10.1134/S0021364023602300>
17. Niikura H., Dudovich N., Villeneuve D.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.053003>
18. Cavalieri A.L., Müller N., Uphues T. et al. // Nature. 2007. V. 449. P. 1029.
<https://doi.org/10.1038/nature06229>
19. Rumiantsev B.V., Pushkin A.V., Mikheev K.E. et al. // JETP Lett. 2022. V. 116. P. 683.
<https://doi.org/10.1134/S0021364022602123>
20. Pupeza I., Huber M., Trubetskov M. et al. // Nature. 2020. V. 577. P. 52.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1850-7>
21. Garmatina A.A., Shubnyi A.G., Asadchikov V.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2036. P. 012037.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2036/1/012037>
22. Murnane M.M., Kapteyn H.C., Rosen M.D. et al. // Science. 1991. V. 251. P. 531.
<https://doi.org/10.1126/science.251.4993.531>
23. Martín L., Benlliure J., Cortina-Gil D. et al. // Phys. Med. 2021. V. 82. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.12.023>
24. Shew B.Y., Hung J.T., Huang T.Y. et al. // J. Micromech. Microeng. 2003. V. 13. P. 708.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/13/5/324>
25. Holtz M., Hauf C., Salvador A.A.H. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104302>
26. Huang N., Deng H., Liu B. et al. // Innovation. 2021. V. 2. P. 100097.
<https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100097>
27. Nishiyama T., Kumagai Y., Niozu A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 123201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.123201>
28. Inoue I., Inubushi Y., Sato T. et al. // PNAS. 2016. V. 113. P. 1492.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1516426113>

29. Glownia J.M., Cryan J., Andreasson J. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 17620.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.017620>
30. Geloni G., Saldin E., Schneidmiller E. et al. // Opt. Commun. 2008. V. 281. P. 3762.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.03.023>
31. Larsson J. // Meas. Sci. Technol. 2001. V. 12. P. 1835.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/11/311>
32. Reusch T., Schüle F., Bömer C. et al. // AIP Adv. 2013. V. 3. P. 072127.
<https://doi.org/10.1063/1.4816801>
33. Potemkin F.V., Mareev E.I., Garmatina A.A. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2021. V. 92. P. 053101.
<https://doi.org/10.1063/5.0028228>
34. Schulz E.C., Yorke B.A., Pearson A.R., Mehrabi P. // Acta. Cryst. D. 2022. V. 78. P. 14.
<https://doi.org/10.1107/S2059798321011621>
35. Павлов А.Н. // Изв. вузов. ПНД. 2009. Т. 17. С. 99.
36. Pilyak F.S., Kulikov A.G., Fridkin V.M. et al. // Physica B. 2021. V. 604. P. 412706.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412706>
37. Sturman B.I., Fridkin V.M. The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 238 p.
38. Пилиак Ф.С., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. С. 850.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050125>

SUBNANOSECOND X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE FOR STUDYING LASER-INDUCED POLARIZATION- DEPENDENT PROCESSES IN KISI-KURCHATOV

© 2024 M. V. Kovalchuk^{1,2}, E. I. Mareev^{1*}, A. G. Kulikov^{1,2**}, F. S. Pilyak^{1,2}, N. N. Obydenov^{1,3},
F. V. Potyomkin³, Yu. V. Pisarevsky^{1,2}, N. V. Marchenkov^{1,2}, A. E. Blagov^{1,2}

¹ Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

² National Research Centre “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

³ Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*Correspondence to: mareev.evgeniy@physics.msu.ru,

** Correspondence to: ontonic@gmail.com

The dynamics of the diffraction peak 0012 parameters of LiNbO₃:Fe crystals with a time resolution of less than 1 ns were recorded by synchronizing nanosecond laser pulses with electron bunches of the KISI-Kurchatov synchrotron source. The influence of a laser pulse ($\lambda = 532$ nm, $\tau = 4$ ns, energy density 0.6 J/cm²) at different polarization directions of the laser radiation causes a change in the peak intensity, which depends on the angle between the polarization direction of the laser radiation and the crystallographic axes. The obtained results are supplemented with wavelet analysis of experimental data. The observed polarization dependence correlates with published data on the photovoltaic effect.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.2

РЕНТГЕНОВСКОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ В ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРЫ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСИСТЕМ

© 2024 г. В. В. Волков^{1,*}, П. В. Конарев¹, М. В. Петухов¹, В. Е. Асадчиков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: vvo@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Малоугловое рассеяние (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов — метод исследования надатомной структуры конденсированных систем с разрешением от долей до сотен нанометров, возможности которого значительно выросли в последние десятилетия благодаря появлению ярких источников синхротронного излучения и лабораторных установок с микрофокусными источниками. Рост вычислительной мощности доступных компьютеров сопровождался разработкой новых алгоритмов и методик анализа данных, что сделало МУР одним из самых эффективных методов изучения наноразмерных структур. После краткого изложения основных принципов МУР изотропными дисперсными наносистемами приведены наиболее яркие примеры такого анализа: моделирование структуры биологических макромолекул в растворе, определение размерных распределений неоднородностей в полидисперсных системах и изучение многокомпонентных систем наночастиц различной природы. Метод МУР не требует специальной пробоподготовки и позволяет изучать объекты в условиях, близких к естественным, что особенно востребовано при отработке природоподобных технологий.

DOI: 10.31857/S0023476124020062, EDN: YTLGZK

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых функциональных материалов требует не только быстрых методов изучения получаемых структур для установления связей структура—свойство, но и методов, позволяющих изучать объекты без разрушающей пробоподготовки. Данные требования оказываются необходимыми в областях, которые сегодня стали относиться к “природоподобным”. Строение этих материалов, определяющее свойства, часто описывается на надмолекулярном уровне, т.е. при разрешениях от долей до нескольких сотен нанометров. Именно этот диапазон пространственных разрешений и неразрушающий характер измерений свойственны методу малоуглового рассеяния рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУРН) излучения. Этот метод в основном базируется на анализе картин интерференции упруго рассеянного на образце излучения. В данной работе не рассматривается анализ данных неупругого рассеяния, позволяющий изучать динамику структур. Примеры исследований, здесь рассмотренных, в основном будут касаться изучения биологических систем, которые в силу своего разнообразия хорошо демонстрируют возможности МУР. Полный обзор всех возможностей метода

в короткой статье привести невозможно, поэтому рассмотрены только некоторые из них. Более полную картину читатель может составить по книгам [1–3] и ряду обзоров, например [4, 5].

Для структурного анализа используется излучение с длиной волны $\lambda \sim 0.1$ нм, что близко к межатомным расстояниям. В качестве излучения используют и потоки частиц с энергией, соответствующей примерно такой же длине волны де Бройля, в частности нейтронов. Нейтроны, обладая спином и магнитным моментом, взаимодействуют с веществом более сложным способом по сравнению с электромагнитным излучением, что предоставляет экспериментаторам дополнительные возможности.

Малоугловой дифрактометр почти идентичен по своему устройству дифрактометру для исследования кристаллов или кристаллических порошков: первичный монохроматизированный пучок с малой расходимостью проходит сквозь образец, после образца рассеянное излучение регистрируется детектором. Однако чтобы такой дифрактометр стал малоугловым устройством, необходимо обеспечить малую расходимость пучка (менее 1–5 мкрад) и его небольшое сечение (десятки микрон и менее). Это

должно обеспечить малую величину начального угла измерений — не более 0.1° (в кристаллических дифрактометрах 1° – 2°). Некоторые установки обеспечивают начальный угол $\sim 0.001^\circ$ при типичном расстоянии образец–детектор 0.5–4 м, иногда до 30–40 м. Такой прибор с варьируемым расстоянием образец–детектор может выступать в роли кристаллического дифрактометра, но не наоборот. Максимальный угол регистрации МУР в среднем не превышает 5° – 7° .

Требования к аппаратуре МУР объясняются тем, что рассеяние от неупорядоченных систем быстро падает с ростом угла из-за азимутального размытия интенсивности, а также тем, что чем больше размер рассеивающего объекта, тем в меньшем угловом интервале сосредоточено регистрируемое рассеянное излучение — номинальное разрешение d можно определить соотношением $d = 2\pi/q$, где

$$q = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

модуль вектора рассеяния, $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ — модуль волнового вектора (индекс s означает вектор рассеянного излучения, 0 — вектор падающей волны), θ — половина угла рассеяния.

Понять принцип образования формы картины рассеяния можно, рассматривая статистику распределения расстояний в образце как длин отрезков, соединяющих рассеивающие центры. В качестве центров можно рассматривать центры атомных электронных облаков. Если в структуре относительно число каких-нибудь расстояний d больше, чем других, на детекторе будет всплеск интенсивности в районе $q = 2\pi/d$. Гистограмма количеств расстояний r в объекте представляет собой дискретное представление функции парных расстояний в прямом пространстве $p(r)$, которая связана с обратным пространством (интенсивностью рассеяния) преобразованием Фурье:

$$I(q) = \langle I(\mathbf{q}) \rangle_\Omega = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (2)$$

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s=0}^{\infty} qr \cdot I(q) \cdot \sin(qr) \cdot dq. \quad (3)$$

Таким образом, по данным рассеяния можно найти $p(r)$, но структуру объекта (распределение плотности $\rho(\mathbf{r})$) из $p(r)$ однозначно определить невозможно в силу того, что $p(r)$ связана с $\rho(\mathbf{r})$ нелинейным преобразованием — усредненной по телесному углу ω самосверткой функции структуры:

$$p(r) = \frac{r^2}{4\pi} \langle [\rho(\mathbf{r}) \otimes \rho(\mathbf{r})] \rangle_\omega. \quad (4)$$

Функцию $p(r)$ можно найти, решая уравнение (2) методом линейных наименьших квадратов с регуляризацией, задавая значения $I(q)$ на экспериментальной угловой сетке, а элементы $p(r)$ — на сетке из 150–250 точек, расположенных равномерно в интервале от 0 до $r_{\max}$, где $r_{\max}$ — априорная оценка максимального размера рассеивающего объекта. Эта величина уточняется в процессе поиска решения, как описано в [6]. Элементами матрицы системы линейных уравнений в такой задаче являются значения $\sin(qr)/qr$.

Однако располагая структурной моделью $\rho(\mathbf{r})$, всегда можно рассчитать $p(r)$, по уравнению (2) — теоретическую интенсивность и, сравнивая ее с экспериментом, приблизить параметры модели. Интенсивность рассеяния от частицы можно также рассчитать путем суммирования амплитуд рассеяния от ее известных составных частей (например, атомов) с последующим возведением суммы в квадрат. Это так называемая формула суммирования Дебая. Решение таких задач также математически неединственно, но пространство допустимых решений ограничено так называемыми структурными инвариантами, однозначно находимыми по данным рассеяния, — радиусом инерции объекта, его максимальным размером, площадью поверхности [1–3]. Эти ограничения существенно снижают неопределенность решения и на практике позволяют получать физически и химически адекватные ответы. Сказанное выше относится к анализу данных от монодисперсных систем (систем одинаковых по структуре частиц, хаотично распределенных в пространстве). Для полидисперсных и даже бесчастичных систем по данным МУР можно найти распределения по размерам рассеивающих неоднородностей и параметры их взаимного расположения. Резюмируя, можно привести (неполный в рамках статьи) список определяемых по данным МУР характеристик:

- объемные распределения рассеивающих неоднородностей по размерам в *изотропных дисперсных системах* различной природы (наночастицы, поры, кластеры дефектов в монокристаллах, выделения фаз в сплавах, неоднородности в стеклах и т.д.);

- распределения по диаметрам сильно вытянутых или по толщинам плоских нанообразований в хаотических системах, а при наличии частичной упорядоченности — параметры упаковок неоднородностей;

- распределения по размерам ламеллярных образований и профиль электронной плотности слоев в ламеллах;

- функции распределения и радиусы корреляции наноразмерных неоднородностей в конденсированных системах;

- удельную площадь границы раздела между фазами и/или толщину межфазной границы

в двухфазных системах (эти два параметра определяются неустойчиво и требуют привлечения дополнительной информации о фазовом и химическом составе образцов, а также прецизионных экспериментов по измерению рассеяния);

– параметры внутренней структуры (размеры флуктуаций плотности, толщина межфазных границ, типичные форм-факторы флуктуаций) для конденсированных разупорядоченных и частично упорядоченных произвольных систем путем прямого компьютерного моделирования пространственного распределения рассеивающей плотности.

В случае *изотропных монодисперсных систем*, или систем с узким распределением по размерам рассеивающих неоднородностей, определяют:

- максимальный размер частиц или пор;
- радиус инерции частиц;
- объем и площадь поверхности наночастиц, молекулярную массу макромолекул;
- параметры анизотропии частиц;
- форму наночастиц при разрешении $\sim 1/5$ – $1/7$ от максимального размера, в частности структуру биомacroмолекул в растворе (белки, РНК, биокомплексы), а также органических и неорганических кластеров и т.п.;
- структурную организацию многофазных частиц, таких как комплексы белков с РНК, строение везикул и мицелл в растворе;
- определение формы и внутренней структуры биомacroмолекул в растворе с учетом известной аминокислотной последовательности;
- позиционирование доменов с известной структурой в биополимерных комплексах;
- проводят коррекцию известной кристаллической структуры биомacroмолекул по данным рассеяния от раствора;
- достройку неполных кристаллических структур по данным рассеяния от целых макромолекул в растворе.

Разработаны методы, позволяющие находить структурные параметры неизвестных априори частиц в многокомпонентных системах с ограниченным (на практике 2–5) числом компонент. Примерами таких систем могут служить равновесные или эволюционирующие смеси белковых комплексов.

С помощью компьютерного моделирования метод МУР позволяет в каждом конкретном случае определять или проверять практически любые структурные параметры в наноразмерном диапазоне, связанные с особенностями данного образца. Отметим, что эффективность использования методов МУР иногда в значительной степени зависит от наличия априорной информации об объекте исследования. Однако структурные параметры,

найденные с помощью МУР, нередко являются единственным результатом, который невозможно получить никаким другим методом.

Таким образом, малоугловые эксперименты составляют важную часть в комплексе методик исследования структурной организации вещества в наноразмерном диапазоне – дифракции быстрых электронов, рентгенодифракционных методов, рентгеновской рефлектометрии, атомно-силовой и электронной микроскопии (ЭМ).

Рассмотрим несколько практических примеров.

ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Бесчастичные системы. Не будем подробно останавливаться на анализе таких систем, как полимеры, сплавы, стекла, методы исследования которых с применением МУР подробно рассмотрены в монографиях [7, 8]. Скажем только, что по данным рассеяния рассчитывают функции радиального распределения плотности, откуда определяют радиусы ближайшего окружения в расположении неоднородностей, распределения их по размерам, а по интерференционным пикам – средний размер кристаллитов или кластеров и длину пространственной когерентности в случае частичной упорядоченности.

Полидисперсные системы и смеси. Среди полидисперсных систем (т.е. систем неидентичных частиц) можно выделить два наиболее важных случая. В одном из них объект содержит несколько различных типов невзаимодействующих частиц с произвольной структурой. Интенсивность рассеяния от такой смеси может быть записана в виде линейной комбинации

$$I(q) = \sum_{k=1}^K v_k I_k(q), \quad (5)$$

где $v_k \geq 0$ и $I_k(q)$ – объемная доля и интенсивность рассеяния от k -го типа частиц (компонент) соответственно, K – число компонент. Ясно, что располагая только экспериментальными данными рассеяния от смеси, нельзя реконструировать структуры отдельных компонент, и количество параметров, которое может быть извлечено, зависит от дополнительной информации. Если число компонент и их кривые рассеяния известны априори, можно определить объем фракций v_k в линейной комбинации (5) методом неотрицательных линейных наименьших квадратов при ограничениях $v_k \geq 0$. Такие ситуации часто встречаются при анализе равновесных систем (растворы олигомерных белков, процессы сборки самоорганизующихся объектов, фазовые переходы в микроэмульсиях).

Другой тип полидисперсности характерен для систем, где частицы имеют схожие формы и раз-

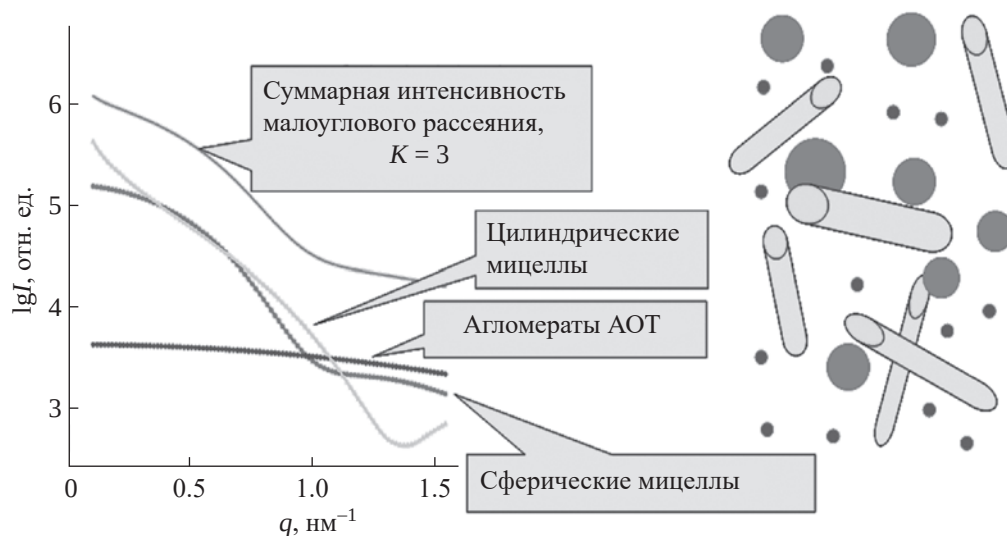


Рис. 1. Интенсивность МУРР от модели трехкомпонентной системы мицелл АОТ—вода в изооктане.

личаются только размерами. Такие системы удобно описывать объемной функцией распределения $D(R) = N(R)V(R)$, где $N(R)$ — число частиц с характерным размером R в системе, а $V(R)$ — объем одной частицы данного размера. Интенсивность рассеяния в этом случае определяется интегралом

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D(R) \cdot V(R) \cdot i_0(qR) \cdot dR, \quad (6)$$

где $i_0(qR)$ — квадрат форм-фактора, т.е. нормированная интенсивность рассеяния частицей ($i_0(0) = 1$), $R_{\min}$ и $R_{\max}$ — минимальный и максимальный размеры частиц. Биологические объекты редко дают такой вид полидисперсности, но зато данное уравнение часто применяется к мицеллам, микроэмульсиям, блок-сополимерам, металлическим наночастицам и др. В большинстве практических случаев предполагается, что форм-фактор частицы известен (в частности, для изотропной системы частицы обычно можно считать сферическими). Тогда объемную функцию распределения функций $D(R)$ можно определить аналогично тому, как решается интегральное уравнение (2).

Для анализа полидисперсных объектов в растворе по малоугловым данным существует ряд алгоритмов, среди которых можно выделить несколько основных, основанных на минимизации суммарной квадратичной невязки между экспериментальной и модельной интенсивностями рассеяния:

— прямой поиск распределения частиц по размерам методом линейных наименьших квадратов с регуляризацией решения по Тихонову (программа GNOM [6] из пакета ATSAS [9], программа GIFT [10]);

— прямой поиск распределения частиц по размерам в виде гистограммы методами случайного поиска McSAS [11] или с помощью решения задачи нелинейных наименьших квадратов VOLDIS [12];

— постулирование вида распределения в аналитическом виде и проведение мультипараметрического приближения данных. Это реализовано, например, в программе MIXTURE [13] из пакета ATSAS, в программе SASFIT [14] и некоторых других.

Каждый из этих алгоритмов обладает своими преимуществами и недостатками, использование только одного из них не всегда позволяет получать решения, свободные от артефактов. В [15] была предложена схема совместного использования алгоритмов, позволяющая повысить надежность восстановления функции распределения частиц по размерам.

Пример исследования системы обратных мицелл вода—ПАВ (ди-2-этил-гексил-сульфосукцинат натрия, АОТ), растворенных в изооктане (подробности представлены в [13]), показан на рис. 1.

Форм-фактор мицелл рассчитывали по модели сечения, агломераты АОТ не содержали водяного ядра и были представлены однородными шариками (рис. 2). На рис. 3 приведены результаты расчетов. Двухкомпонентная модель (без учета агломератов ПАВ) показала отклонение модельной интенсивности рассеяния от эксперимента, тогда как трехкомпонентная описала данные с точностью до случайного шума.

Если имеются полые сферические частицы с размерами капсул, намного превышающими толщину их оболочки, форму экспериментальной кривой можно рассчитать в приближении разделенных

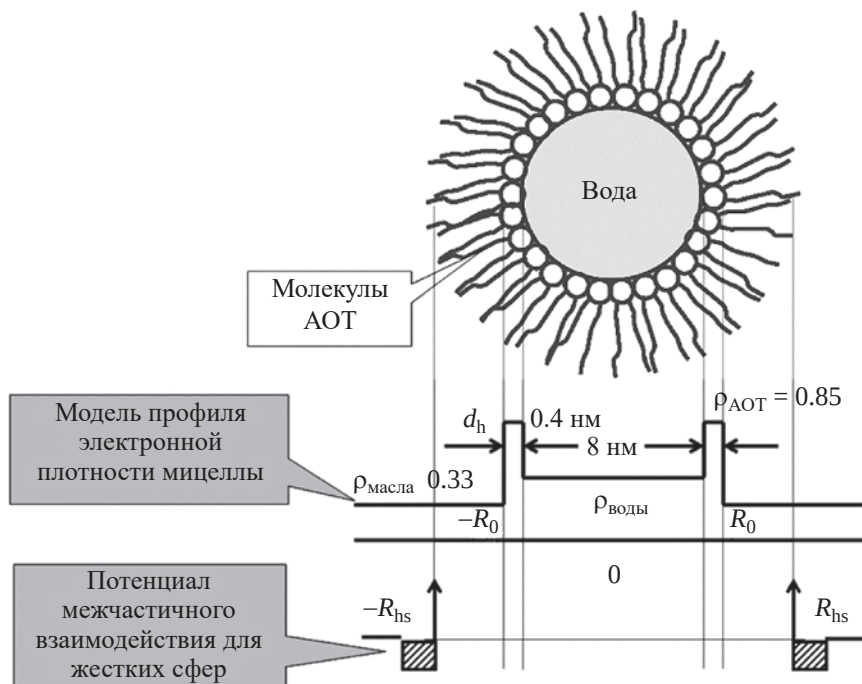


Рис. 2. Модель сечения мицелл АОТ–вода. Плотность ρ представлена в единицах электрон/ $\text{\AA}^3$. R_{hs} – потенциал слипаемости (hard sticky potential radius), d_h – толщина слоя, занятого сульфатными группами ПАВ.

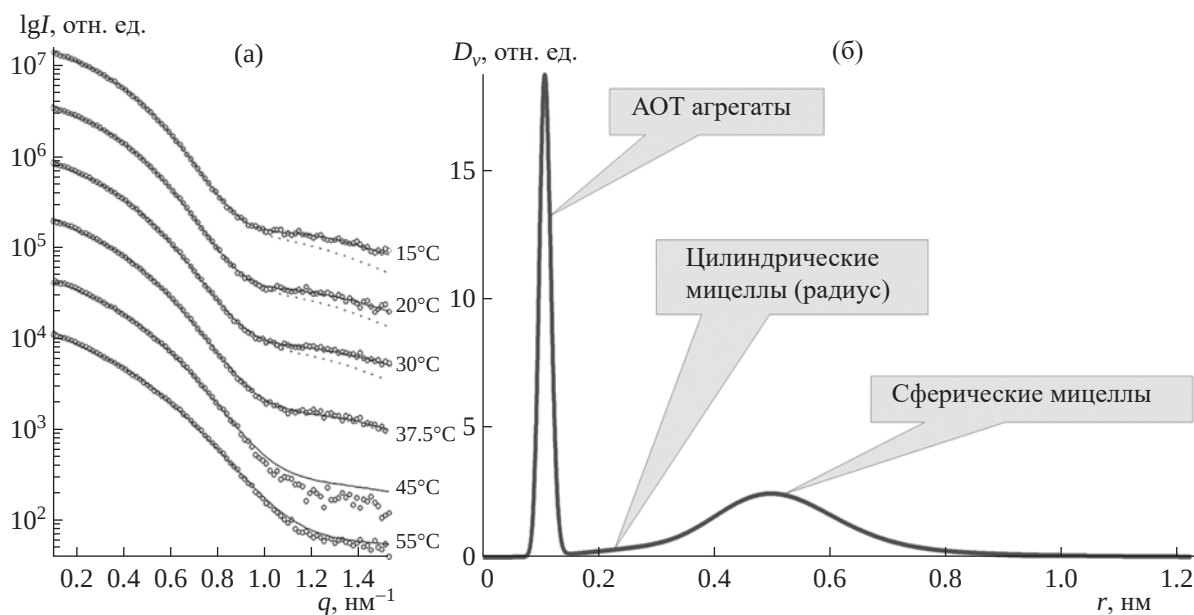


Рис. 3. Интенсивности МУРР раствора мицелл АОТ–вода в изооктане при разных температурах (а), б – найденное объемное распределение по радиусам частиц (б).

форм-факторов [16], которое содержит вклады как от функции распределения капсуд по размерам, так и от распределения плотности оболочечного слоя в направлении, перпендикулярном его поверхности. Результат расчета профилей электронной

плотности липидного бислоя везикул от смеси липосом 10% 1,2-диолеил-*sn*-глицеро-3-фосфо-L-серин (**DOPS**) + 90% 1,2-диолеил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (**DOPC**) в присутствии матрикс-ного белка М1 вируса гриппа А по данным МУРР

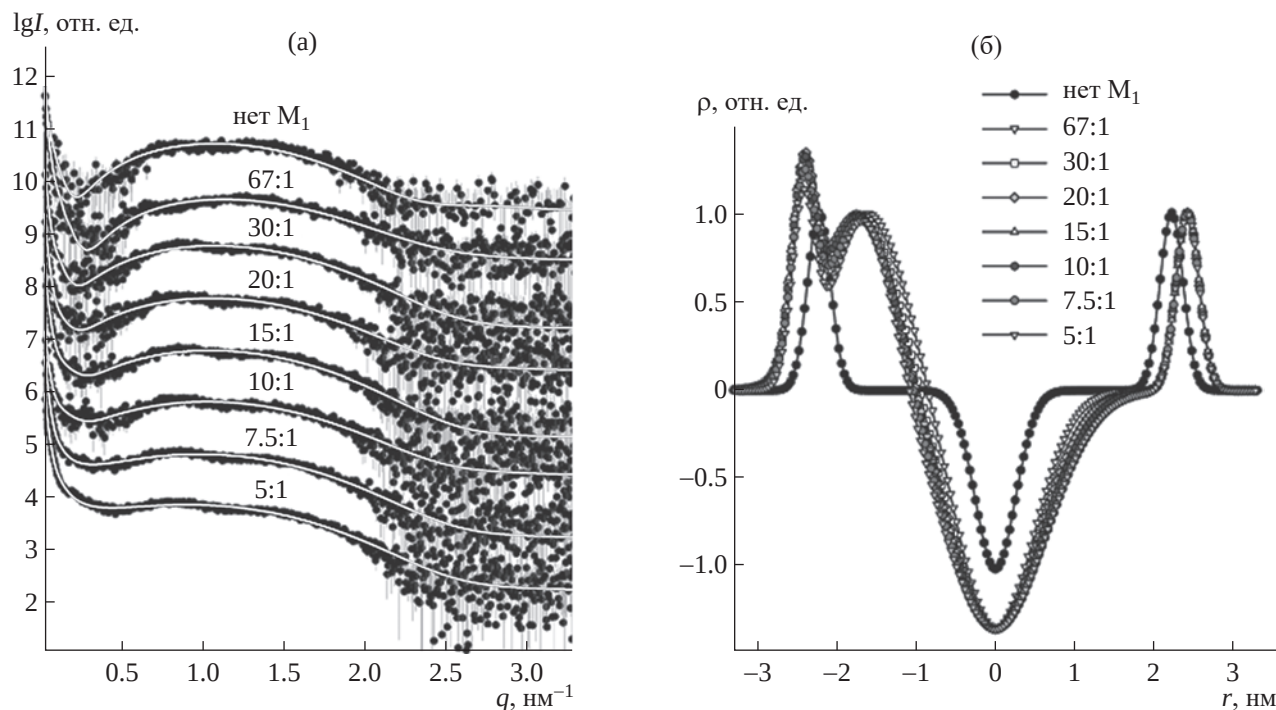


Рис. 4. Интенсивности МУРР от растворов смеси липосом 10% DOPS + 90% DOPC с разным молярным соотношением липид/белок M1 (а). Белые линии – теоретическая интенсивность, соответствующая моделям профилей плотности липидного бислоя (панель б). Пик плотности ρ в области $z \sim 2.3$ нм относительно центра липидного бислоя соответствует адсорбированным молекулам матричного белка M1.

от растворов с разным молярным соотношением липид/белок представлен на рис. 4 [17]. Одной из задач исследования была проверка альтернативных гипотез: белок встраивается внутрь липидного бислоя, моделирующего клеточную мембрану; белок адсорбируется на поверхность липидного бислоя. Полученный результат показал справедливость гипотезы адсорбции.

С помощью данного подхода можно анализировать профили многослойных покрытий частиц, многослойных стенок капсул и липидных везикул.

Монодисперсные системы. В [18] показан способ расчета распределения электронной плотности в аксиально-симметричных частицах, основанный на представлении распределения электронной плотности рядом по сферическим гармоникам. В [19] показано, что в случае сферически симметричных частиц решение обратной задачи поиска распределения электронной плотности единственно и метод применен к определению структуры бактериофага Т7 (рис. 5). Предсказанные по результатам моделирования наличие и расположение фагового прокапсида впоследствии были подтверждены методом ЭМ.

Другим примером может служить сравнительное исследование структур иммуноглобулина М (IgM) и ревматоидного фактора (IgM-RF) [22]. В конце

90-х гг. был разработан метод *ab initio* восстановления формы с использованием модели конечных объемных элементов. Поиск трехмерной формы частицы осуществляется с использованием эвристических методик глобальной минимизации, например моделирования отжига (simulated annealing) [23] или генетического алгоритма [24]. Основная идея моделирования конечными объемными элементами, впервые предложенного в [24], заключается в следующем. Область поиска (например, сфера с диаметром, равным максимальному размеру частицы $D_{\max}$) заполняется N ($\sim 10^3$) плотноупакованными шариками радиусом $r_0 \ll D_{\max}$. Каждому шару приписывается индекс X_j , обозначающий, к какой фазе принадлежит данный объемный элемент ($X_j = 0$ – растворитель, $X_j = 1$ – частица). При фиксированных положениях шариков форма и структура модели конечных объемных элементов полностью описывается конфигурационным вектором X , содержащим $N \approx (D/r_0)^3$ компонент. В методах [23, 25] интенсивность рассеяния такой моделью быстро рассчитывается с помощью мультипольного разложения амплитуд рассеяния от шариков. Поскольку для *ab initio*-определения формы используются данные рассеяния, соответствующие низкому разрешению, искомая модель также должна иметь низкое разрешение по отношению к r_0 . Этот подход в разных вариантах использован

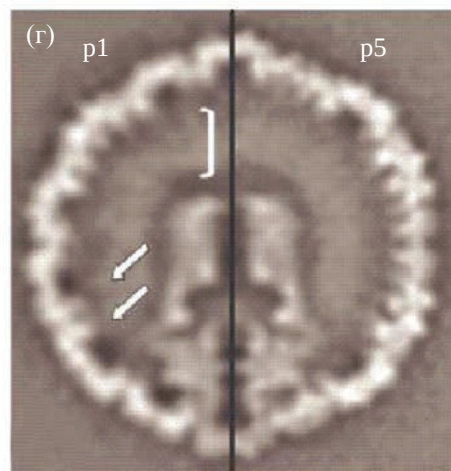
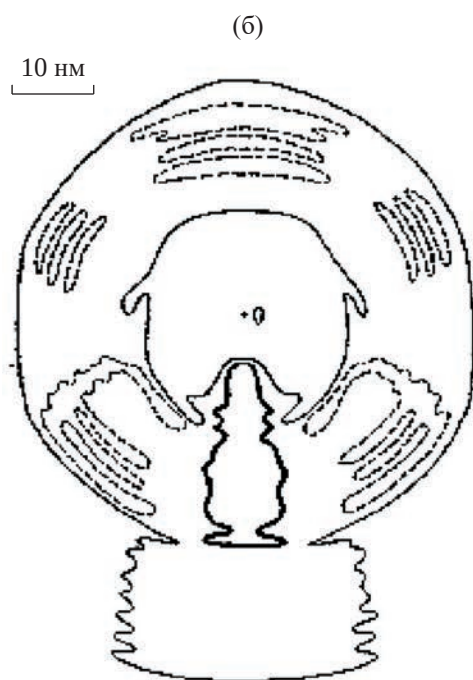
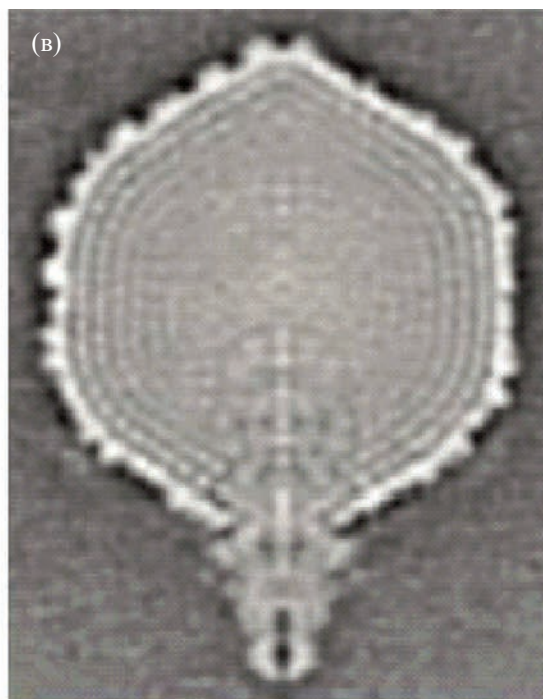
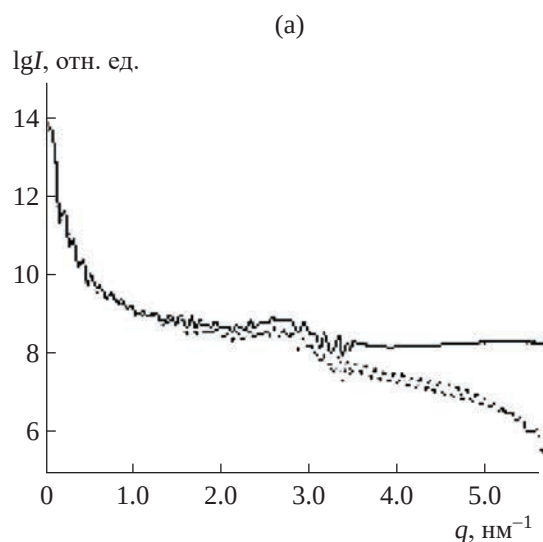


Рис. 5. Анализ структуры бактериального вируса Т7: а — данные рентгеновского МУР (верхняя панель; сплошная кривая — эксперимент, пунктирная — рассеяние моделью), б — контуры восстановленной плотности фаговой частицы [20], в, г — структура целой частицы и фагового прокапсида соответственно по данным крио-ЭМ [21], найденные 25 лет спустя.

в ряде программ, находящихся в свободном доступе в Интернете (например, DALAI_GA, DAMMIN, DAMMIF и др.) [23–25]. Программа GASBOR [26] вместо шариков использует форм-факторы (амплитуды рассеяния) от аминокислот, координаты которых не фиксированы на сетке, а перемещаются в пространстве в процессе поиска.

На практике получаемые по одному и тому же набору данных рассеяния решения (структурные модели) отличаются друг от друга. Это связано с двумя причинами — неоднозначностью решения и его нестабильностью из-за плохой обусловленности задачи. Неоднозначность проявляется в произвольной ориентации и неразличимости

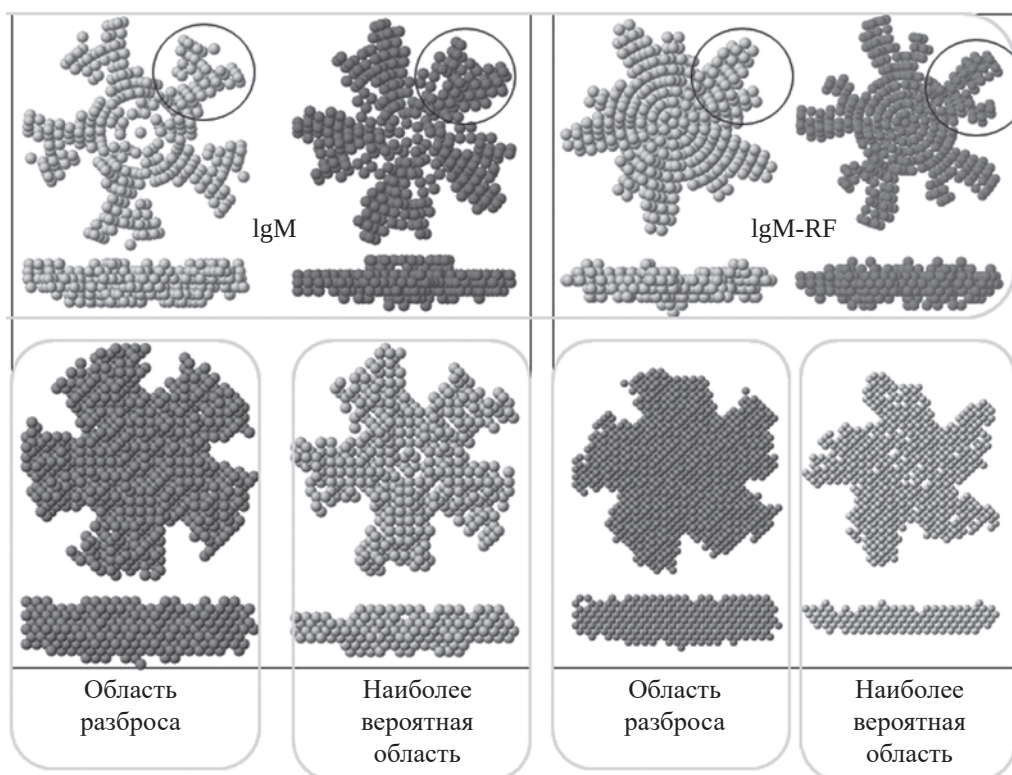


Рис. 6. Шариковые модели макромолекул иммуноглобулина М (IgM) и ревматоидного фактора IgM-RF, найденные по данным МУР от растворов. Кружками показаны области, занимаемые Fab-фрагментами. Видно, что в молекуле IgM-RF эти области менее симметричны.

энантиоморфных структур. Кроме того, теоретически возможно существование разных структур, не приводимых друг к другу операциями симметрии, и имеющих одинаковые функции распределений по расстояниям, что соответствует одинаковым модельным кривым рассеяния. Однако эта неоднозначность не является фатальной для методов, так как такие структуры имеют одинаковый набор упоминавшихся выше инвариантов и, различаясь в деталях, сохраняют общую форму частиц. Неустойчивость решения также проявляется в различиях на уровне высокого разрешения между независимо рассчитанными моделями. С помощью специальных программ (SUPCOMB [27], DAMAVER [28] и др.) набор независимо полученных структур анализируют, определяют область их разброса и область, в которую вписываются все решения. Полученная общая часть всех структур, представленная шариковой моделью, уточняется в процессе нового поиска, осуществляемого внутри области разброса.

На рис. 6 в качестве примера показаны результаты моделирования структур IgM и IgM-RF [22]. Ревматоидный фактор отличается от IgM тем, что в нем оказывается активным неспецифичный центр связывания, активность которого

блокируется в IgM стерическими особенностями строения. Одной из гипотез было предположение, что периферийные Fab-фрагменты в IgM-RF неполные, что снимает блокировку неспецифичного центра. Однако выделенные из обоих типов молекул Fab-фрагменты по данным МУР оказались идентичными с точностью до ошибок измерений. Более того, шариковые структуры обеих полных молекул имели одинаковые объемы. Тем не менее в найденных структурах были заметные различия в области Fab-фрагментов: в молекуле IgM-RF они оказались несимметричными. Предполагалось, что в ревматоидном факторе гибкость этих фрагментов значительно выше, что дает возможность неспецифичному центру открываться и взаимодействовать с антигенами к собственным белкам организма. Впоследствии эта гипотеза была подтверждена методом электронного парамагнитного резонанса [22].

Другим чрезвычайно важным подходом для интерпретации данных МУР трехмерными моделями является моделирование жесткими телами, или *метод молекулярной тектоники*. Он получил свое развитие прежде всего в биологических исследованиях, где современные проекты “структурной геномики” позволяют определять тысячи структур

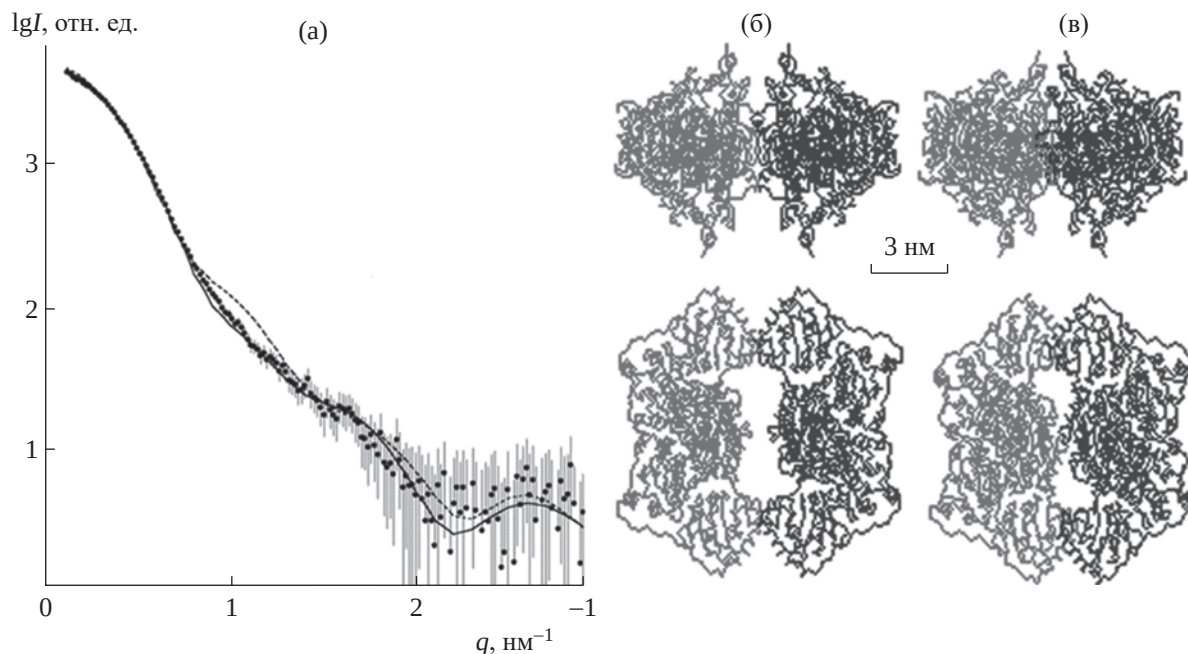


Рис. 7. Пример уточнения кристаллической доменной структуры фермента пируватдекарбоксилазы методом молекулярной тектоники [32]: а — данные рассеяния: ломаная линия — эксперимент, черная — теоретическое рассеяние от модели МУР (в), пунктир — рассеяние от кристаллической модели (б).

индивидуальных макромолекул и их фрагментов с помощью рентгеноструктурного анализа и ЯМР [29–31]. Однако самые важные клеточные функции белков совершаются не отдельными белками, а макромолекулярными комплексами. Такие комплексы обычно слишком велики для исследования методом ЯМР, кроме того, они часто обладают внутренней структурной гибкостью, затрудняя тем самым их кристаллизацию. Алгоритм молекулярной тектоники основан на формуле суммирования амплитуд рассеяния, рассчитанных от известных структур отдельных фрагментов молекул, частиц или комплексов, полученных, например, методами кристаллографии, ЭМ, ЯМР и др. Программа может сдвигать и поворачивать фрагменты с учетом ограничений на такие операции и, тем самым минимизируя отклонение теоретического рассеяния от экспериментального, находить строение сложных составных частиц. При этом важно, что по данным МУР можно восстанавливать и неизвестные фрагменты с помощью моделирования их шариковыми структурами или в случае белковых объектов форм-факторами аминокислотных остатков. Пример уточнения кристаллической структуры белкового комплекса, состоящего из двух субъединиц, показан на рис. 7.

Новые методы анализа данных принципиальным образом изменили роль МУР в структурных исследованиях биологических макромолекул в растворе. Более того, эти методы оказались применимы для анализа небиологических наносистем.

Многокомпонентные системы частиц. Нередко изучаемые образцы представляют собой смесь небольшого (2–5) числа компонентов. Структура некоторых из них может быть известна, и это значительно повышает точность интерпретации экспериментальных данных. Для случаев, когда компоненты неизвестны, разработаны аппаратно-программные комплексы исследования смесей с использованием хроматографической колонки. В тех случаях, а их большинство, когда невозможно провести полное разделение, применяют алгоритмы эволюционного факторного анализа. Выход хроматографической колонки соединяют с проточной кюветой и через небольшие интервалы времени снимают кривые интенсивности МУР. Полученный набор измерений (обычно несколько тысяч кривых, объединенных в матрицу данных) анализируют методом сингулярного разложения, определяя временные области, в которых отсутствует один или несколько компонентов. После этого, выделяя эти области, методом неотрицательных наименьших квадратов рассчитывают концентрационные вклады компонентов и соответствующие им кривые рассеяния [33]. Далее по полученным индивидуальным контурам проводят поиск моделей частиц, как это было рассмотрено выше. На рис. 8 показан пример анализа образования гексамеров и октамеров альдолазы со временем.

Показателен случай исследования предкристаллизационных растворов биомолекул. Так,

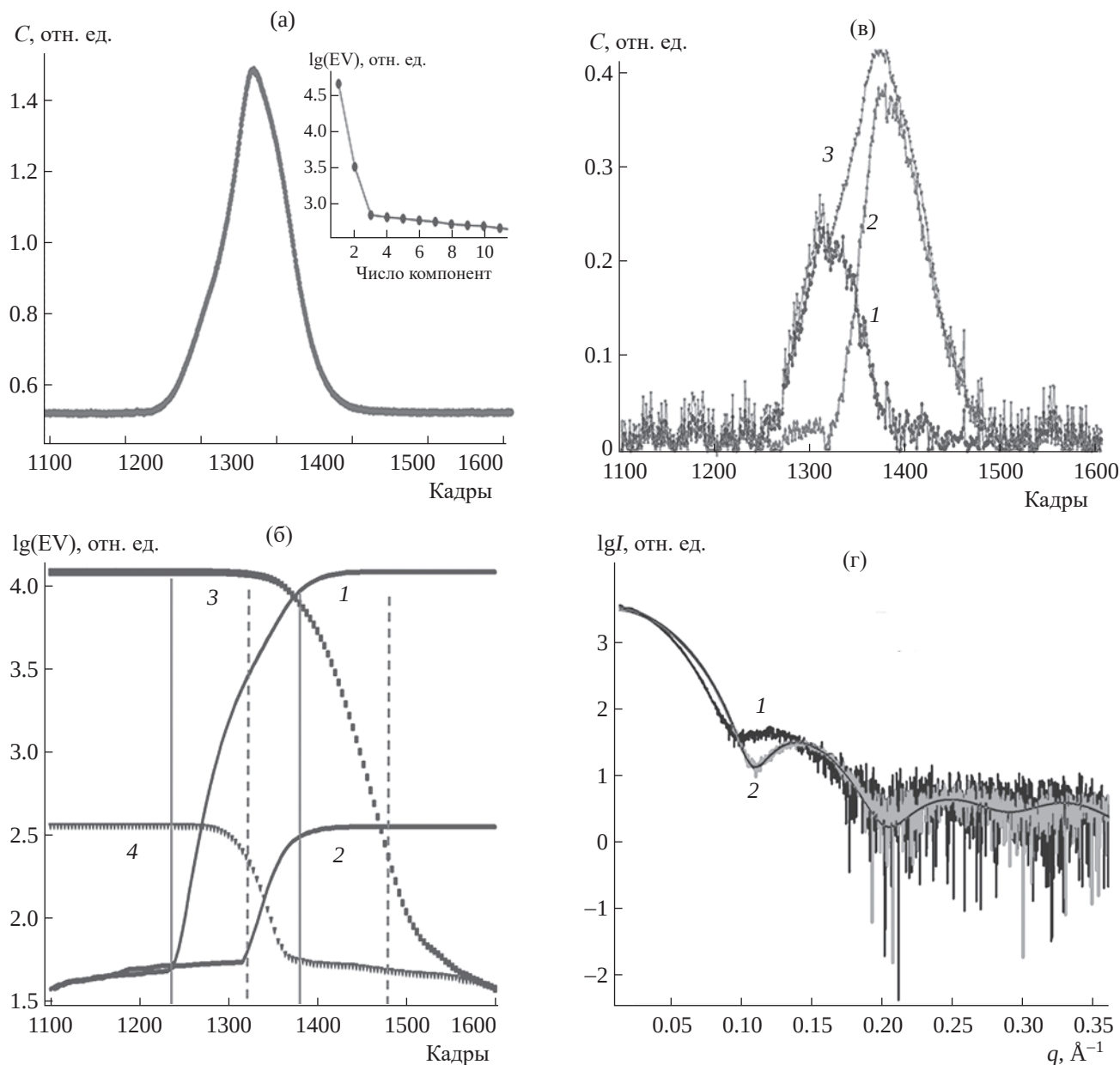


Рис. 8. Хромотографический профиль (C – относительная концентрация) раствора альдолазы, интервал съемки кадров ~ 1 с, на врезке – спектр сингулярных чисел матрицы измерений, видны два значимых компонента (а); эволюция величин первых двух сингулярных чисел с ростом включенных кадров (1, 2 – прямой ход расчета) и с ростом исключенных (3, 4 – обратный ход), вертикальными линиями обозначены временные моменты изменения числа компонентов (б); рассчитанные методом факторного анализа концентрационные профили выхода компонентов: 1 – октамеры, 2 – гексамеры, 3 – суммарный контур (в); найденные профили интенсивности рассеяния от компонентов (г) (обозначения те же).

с применением программ расчета распределений по размерам частиц в растворах лизоцима было выявлено, что в таком растворе наряду с мономерами присутствуют небольшое количество димеров и значительное количество октамеров [34, 35]. Примечательно, что элементарная ячейка кристалла лизоцима состоит из восьми мономеров. Из этого эксперимента был сделан вывод, подтвердившийся

впоследствии и для некоторых других белков [36, 37], что в растворе, пригодном для начала кристаллизации, находятся агрегаты, соответствующие размерам будущих элементарных ячеек.

Многофазные частицы и вариация контраста. Интенсивность рассеяния от частицы и ее компонент пропорциональна квадрату контраста

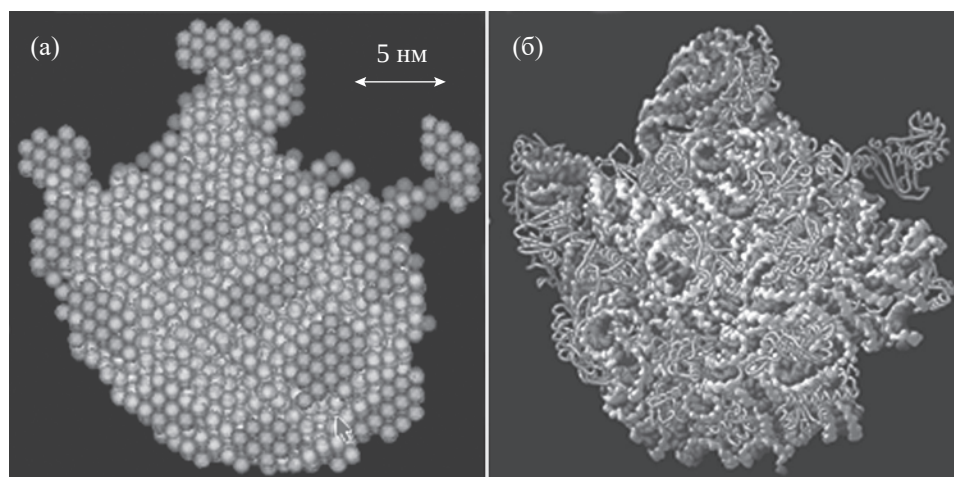


Рис. 9. Шариковая структура частицы рибосомы 50S по данным МУРН [38] (а), кристаллическая модель, найденная впоследствии [39] (б). Более светлые шарики в модели на рис. а означают фазу РНК, темные — области, занятые белками.

(разности между рассеивающей плотностью частицы и плотностью растворителя). Следовательно, если плотности компонент частицы различаются, их относительный контраст можно менять, варьируя плотность растворителя, и тем самым изменять их относительный вклад в суммарную интенсивность рассеяния. Для нейтронного рассеяния плотность отдельных компонент и растворителя можно менять путем замещения протонов в биополимерах на ядра дейтерия и изменения доли тяжелой воды в растворе. Протоны рассеивают в основном некогерентно, создавая почти не зависящий от угла фон, а ядра дейтерия, рассеивая в основном когерентно и обладая большим сечением рассеяния, определяют форму кривой интенсивности. Меняя концентрацию тяжелой воды в растворителе, можно в широких пределах менять контраст компонент структуры, подчеркивая и убирая их вклад в данные. Набор кривых нейтронного рассеяния, соответствующих различным контрастам, представляет собой более богатый информацией экспериментальный материал и позволяет селективно моделировать структуру компонент частицы. Примером поиска сложной структуры может служить исследование частично дейтерированных частиц рибосомы *Escherichia coli* 70S и ее субъединицы 50S. Поиск структуры был проведен аналогом программы шарикового моделирования, в которой плотности шариков можно задавать четырьмя разными значениями и объединять их с помощью штрафных членов за рыхлость структуры, вводя их в минимизируемую целевую функцию для каждой фазы. На рис. 9 показана структура 50S, найденная по набору более чем из 20 кривых нейтронного рассеяния, снятых при разных концентрациях тяжелой воды и различных комбинациях дейтерирования белковой и РНК-фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Еще не так давно — всего три десятилетия назад — основными результатами малоугловых исследований были хорошо (по тем временам) измеренные инварианты рассеяния, определение формы некоторых монодисперсных рассеивающих объектов (в основном белков) и интегральные характеристики полимеров. Но еще раньше началась теоретическая разработка таких методов интерпретации данных рассеяния, которые сегодня дают возможность по одномерной кривой восстанавливать трехмерные распределения плотности. Крайне актуальны и востребованы способы интерпретации данных МУР, основанные на методах регуляризации, нелинейной оптимизации, эвристических алгоритмах и прочих. В развитие таких подходов существенный вклад был внесен многолетними совместными работами лаборатории малоуглового рассеяния Института кристаллографии РАН и группой малоуглового рассеяния Европейской лаборатории молекулярной биологии в Гамбурге. В результате был создан пакет ATSAS [9, 40], свободный для академических пользователей, который вошел также в портал, объединяющий наиболее общие комплексы программ анализа данных рассеяния [41]. Разработчики программных комплексов предоставляют теперь возможность расчета моделей online. Среди этих комплексов степень использования программ из пакета ATSAS составляет более 50%, а число цитирований более 1000/год.

По аналогии с базой данных кристаллических белковых структур (PDB) создана и интенсивно расширяется база белковых структур, найденных по данным МУР от растворов SASBDB [42], в которой к моменту написания статьи было размещено более 5000 структур.

Сейчас уже не стоит вопрос, является ли МУР узкоспециальной дисциплиной, необходимой только небольшому количеству специалистов: ежегодное количество статей по рентгеновскому и нейтронному МУР в цитируемых журналах мира возросло от нескольких десятков в 1950 г. до нескольких тысяч в настоящее время, и продолжается экспоненциальный рост. Метод применяется ко все более сложным и важным биологическим и наноструктурированным объектам, причем результаты МУР имеют как самостоятельное значение, так и дополняют и расширяют структурную и функциональную информацию, полученную другими методиками.

Широкое применение синхротронного излучения (СИ) открывает двойные перспективы для МУР. С одной стороны, быстрые измерения с использованием малых количеств образцов позволяют проводить такие широкомасштабные исследования, как комбинаторный анализ структурных откликов на изменения внешних условий. При этом стандартизация и автоматизация самого эксперимента и анализа данных играют первоочередную роль, и такие автоматические линии уже существуют на синхротронах третьего поколения. С другой стороны, уникальные параметры новейших источников СИ (микронные и субмикронные размеры пучка, его когерентность, возможность исследований в широком диапазоне длин волн) дают возможность проводить концептуально новые эксперименты. Можно ожидать, что дальнейшее развитие МУР на синхротронах третьего и четвертого поколений послужит мостом к проведению будущих экспериментов, использующих лазеры на свободных электронах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Часть измерений рентгеновского рассеяния выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press, 1987. 321 p.
2. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London: Acad. Press, 1982. 515 p.
3. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays. New York: John Wiley and Sons, 1955. 269 p.
4. Lombardo D., Calandra P., Kiselev M. // *Molecules*. 2020. V. 25. 5624. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/molecules25235624>
5. Stribeck N. X-Ray Scattering of Soft Matter. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 238 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-69856-2>
6. Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.
<https://doi.org/10.1107/S0021889892001663>
7. Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: МГУ, 1991. 246 с.
8. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
9. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. P. 343.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
10. Glatter O. // *J. Appl. Cryst.* 1977. V. 10. № 5. P. 415.
<https://doi.org/10.1107/S0021889877013879>
11. Bressler I., Pauw B.R., Thünemann A.F. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 962.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715007347>
12. Volkov V.V. // *Crystals*. 2022. V. 12. 1659. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/cryst12111659>
13. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 1651.
<https://doi.org/10.1063/1.481954>
14. Bressler I., Kohlbrecher J., Thünemann A.F. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 1587.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715016544>
15. Волков В.В., Конарев П.В., Крюкова А.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. Вып. 9. С. 632.
<https://doi.org/10.31857/S1234567820210107>
16. Kiselev M.A., Lesieur P., Kisselev A.M. et al. // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. s1654.
<https://doi.org/10.1007/s003390201837>
17. Kordyukova L.V., Konarev P.V., Fedorova N.V. et al. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 772.
<https://doi.org/10.3390/membranes11100772>
18. Stuhrmann H.B. // *Acta Cryst. A*. 1970. V. 26. P. 297.
19. Свергун Д.И., Фейгин Л.А., Щедрин Б.М. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 1163.
20. Рольбин Ю.А., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1497.
21. Agirrezabal X., Martin-Benito J., Caston J.R. et al. // *EMBO J*. 2005. V. 24. P. 3820.
22. Волков В.В., Лапук В.А., Штыкова Э.В. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 476.
23. Svergun D.I. // *Biophys. J*. 1999. V. 76. P. 2879.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)77443-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)77443-6)
24. Chacon P., Moran F., Diaz E. et al. // *Biophys. J*. 1998. V. 74. P. 2760.
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(98\)77984-6](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(98)77984-6)
25. Franke D., Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 342.
<https://doi.org/10.1107/S0021889809000338>
26. Svergun D.I., Petoukhov M.V., Koch M.H.J. // *Biophys. J*. 2001. V. 80. P. 2946.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)76260-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)76260-1)
27. Kozin M.B., Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 2001. V. 34. P. 33.
<https://doi.org/10.1107/S0021889800014126>

28. Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 860.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803000268>
29. Mertens H.D., Svergun D.I. // J. Struct. Biol. 2010. V. 172. № 1. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2010.06.012>
30. Сердюк И., Заккау Н., Заккау Дж. Методы в молекулярной биофизике. Структура. Функция. Динамика. В 2 томах. М.: Книжный дом “Университет”, 2009–2010. 1304 с.
31. Levitt M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 3183.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0611678104>
32. Petoukhov M.V., Svergun D.I. // Biophys. J. 2005. V. 89. P. 1237.
<https://doi.org/10.1529/biophysj.105.064154>
33. Konarev P.V., Graewert M.A., Jeffries Cy M. et al. // Protein Sci. 2022. V. 31. P. 269.
<https://doi.org/10.1002/pro.4237>
34. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 1792.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01662>
35. Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Конарев П.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 364.
<https://doi.org/10.1134/S1063774517030051>
36. Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2019. V. 37. P. 3058.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1507839>
37. Marchenkova M.A., Konarev P.V., Rakitina T.V. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020. V. 38. P. 2939.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1649195>
38. Svergun D.I., Nierhaus K.H. // J. Biol. Chem. 2000. V. 275 (19). P. 14432–9.
<https://doi.org/10.1074/jbc.275.19.14432>
39. Nissen P., Hansen J., Ban N. // Science. 2000. V. 289. P. 920.
<https://doi.org/10.1126/science.289.5481.920>
40. EMBL Hamburg, Biological Small Angle Scattering, BioSAXS. ATSAS online.
<http://www.embl-hamburg.de/biosaxs/atsas-online/>
41. SAS Portal. <http://smallangle.org/content/software>
42. SASBDB Curated repository for small angle scattering data and models.
<https://www.sasbdb.org/>

X-RAY SMALL-ANGLE SCATTERING IN THE STUDY OF THE STRUCTURE OF DISORDERED NANOSYSTEMS

© 2024 V. V. Volkov*, P. V. Konarev, M. V. Petoukhov, V. E. Asadchikov

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

* Correspondence to: vvo@crys.ras.ru

Small-angle scattering (SAS) of X-rays and neutrons is a method for studying the nanostructure of condensed systems with resolutions ranging from fractions to hundreds of nanometers. Its capabilities have significantly expanded in recent decades thanks to the emergence of bright synchrotron radiation sources and laboratory setups with microfocus sources. The increase in computational power of available computers has been accompanied by the development of new algorithms and data analysis techniques, making SAS one of the most effective methods for studying nanostructured materials. After a brief overview of the basic principles of SAS, this paper presents the most prominent examples of such analysis with isotropic dispersive nanosystems: modeling the structure of biological macromolecules in solution, determining size distributions of inhomogeneities in polydisperse systems, and studying multicomponent systems of nanoparticles of various natures. The SAS method does not require special sample preparation and allows for studying objects under conditions close to natural, which is particularly demanded in the development of nature-like technologies.

МИКРОСТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ОБЛУЧЕНИЕМ ПИКОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ

© 2024 г. А. Л. Васильев^{1,2,*}, А. Г. Иванова¹, В. И. Бондаренко¹, А. Л. Головин¹,
В. В. Кононенко³, К. Х. Ашиккалиева³, Е. В. Заведеев³, В. И. Конов³

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 19.12.2023 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и электронной томографии исследована морфология и кристаллическая структура наночастиц Au, полученных методом облучения лазерными импульсами раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Наряду с округлыми и бесформенными частицами, характеризующимися кубической структурой с двойниками, встречаются плоские частицы с тригональной морфологией. Они обладают слоистой микроструктурой с чередованием кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры слоев параллельным базовым плоскостям призмы.

DOI: 10.31857/S0023476124020078, EDN: YTHIDH

ВВЕДЕНИЕ

Один из сравнительно новых методов формирования наночастиц (НЧ) — воздействие на раствор соли или золя лазерными импульсами [1]. Этот метод применяется и для фрагментации частиц в водных растворах с целью уменьшения их размеров и/или увеличения площади поверхности НЧ [2–4]. В частности, фотохимическое восстановление золота из водных растворов солей золота, инициируемое ультракороткими лазерными импульсами высокой интенсивности, оказалось простым и эффективным методом синтеза НЧ золота размером 5–100 нм [5–16]. Такие НЧ благодаря высокой поверхностной активности и уникальным оптическим свойствам широко используются в медицине и катализе [5, 6, 17–23]. Формирование НЧ золота происходит за счет лазерно-индуцированных нелинейных процессов, вызывающих образование в растворе нейтральных атомов, которые имеют тенденцию к кластеризации, что и приводит к формированию НЧ [5]. В приведенных выше работах отмечается, что морфология и размеры частиц изменяются при изменении параметров лазерного воздействия. Такие особенности лазерного синтеза

частиц золота были обнаружены в исследованиях [7, 24]. Обнаружено, что большую часть частиц составляли бесформенные или округлые. Значительно реже наблюдались плоские частицы треугольной или шестиугольной формы (тригональной морфологии). Электронно-дифракционные исследования НЧ золота с такой морфологией, начатые в 60-х гг. прошлого века [25, 26], выявили необычный феномен: на электронограммах НЧ появлялись запрещенные рефлексы. Хорошо известно, что кристаллическая структура благородных металлов, в том числе золота, характеризуется кубической сингонией с гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой. Параметры элементарной ячейки ГЦК-Au были определены столетие назад с высокой точностью (<0.1) Уилером Дэйви и опубликованы в нескольких изданиях, в частности в журнале *Physical Review* [27], $a = 0.4073$ нм. Поэтому появление запрещенных рефлексов на электронограммах в позициях $1/3\langle 422 \rangle$, полученных в проекции [111] от НЧ Au треугольной или шестиугольной формы, было удивительным. Возникновение запрещенных рефлексов можно связать с перестройкой ГЦК-структуры в тригональную или гексагональную плотноупакованную (ГПУ),

такую позицию отстаивали в [26]. Однако в [25] эти отражения были описаны в терминах двойникования. После моделирования электронно-микроскопических изображений многослойным методом и изучения частиц образца в проекции [011] эту идею поддержали в [28, 29]. Похожая работа, с близким объяснением, а именно наличием дефектов упаковки (а не двойников), параллельных поверхностям {111}, была опубликована по результатам исследования серебряных нанодисков [30]. Третью идею, объясняющую появление дополнительных рефлексов, предложили в [31, 32]: предполагалось, что на верхней и нижней поверхностях плоских тонких кристаллов формируются неполные упаковки, состоящие из двух слоев (111), а не трех, характерных для кубических кристаллов. Такие двойные слои (111) появляются из-за дефектов на поверхности, в частности ступенек, что и соответствует гексагональной структуре, которая вызывает появление обсуждаемых запрещенных рефлексов. В [33] обратили внимание на интенсивности кинематически запрещенных рефлексов $1/3\langle 422 \rangle$. В случае тонких прослоек эти рефлексы должны иметь малую интенсивность. С помощью компьютерного моделирования было показано, что интенсивность является функцией как размерного эффекта, так и шероховатости поверхности частицы, при этом интенсивности запрещенных рефлексов могут сравниваться с интенсивностями разрешенных рефлексов $\langle 022 \rangle$. В [34] было предложено четвертое возможное объяснение появления запрещенных рефлексов, связанное с малой толщиной НЧ. Предполагалось, что в формирование электронограммы вносит вклад не только нулевая зона Лауэ, но и из-за малой толщины НЧ, приводящей к удлинению максимумов обратной решетки, первая зона Лауэ. Удлиненные рефлексы $\langle 111 \rangle$ первой зоны Лауэ при сечении сферой Эвальда обратной решетки, наблюдаемой в проекции [111], попадают точно в позиции $1/3\langle 422 \rangle$ электронограммы. В то же время расчеты удлинений рефлексов, приведенные в этой работе, показали, что толщина НЧ в направлении [111], перпендикулярном треугольной или шестиугольной поверхностям, должна находиться в пределах 1.378–2.756 нм. Однако прямые измерения толщины таких НЧ по изображениям, полученным при повороте частиц в просвечивающем электронном микроскопе, показали, что толщина частиц существенно больше и удлинения рефлексов недостаточно для объяснения возникновения запрещенных рефлексов. Поэтому предполагалось, что дополнительный вклад вносит неполная упаковка приповерхностных слоев. Моделирование электронограмм многослойным методом подтвердило такую возможность.

Несмотря на представленные выше убедительные результаты, работы по доказательству формирования кристаллической фазы с гексагональной

упаковкой продолжились. Так, в [35] провели исследования кристаллической структуры плоских треугольных НЧ золота методом электронной дифракции с применением прецессии. Этот метод позволяет минимизировать влияние динамических эффектов на формирование изображения сечения обратной решетки и получать более точную информацию о структуре кристалла [36]. В результате исследований предполагалось, что окончательно определена причина появления запрещенных рефлексов: наличие плоских дефектов упаковки, параллельных плоским поверхностям НЧ. Такие дефекты упаковки формируют гексагональную фазу с параметрами $a = 0.2870$ и $c = 0.7351$ нм в окружении ГЦК-фазы со стандартным параметром решетки. К сожалению, не предлагалась модель элементарной ячейки такой фазы, ограничились исключительно ее параметрами. Заметим, что параметр предлагаемой гексагональной структуры близок к утроенному межплоскостному расстоянию ГЦК-Au — $3d(111)$ 0.7065 нм, характерному для стандартной плотной упаковки кубического кристалла.

В представленной работе с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции (ЭД) и электронной томографии исследованы плоские треугольные и шестиугольные кристаллы Au, полученные методом облучения лазерными импульсами раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Электронограммы, полученные от таких частиц в ориентации оси зоны [111], демонстрировали присутствие запрещенных рефлексов в позициях $1/3\langle 422 \rangle$. Кроме того, структура НЧ была изучена методом рентгенофазового анализа (РФА).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Непосредственно перед лазерным облучением подготавливали водные растворы кислоты HAuCl_4 (ООО “МОСМЕТ”, Россия), которая представляла собой желтый кристаллический порошок с содержанием воды ~75%. В качестве растворителя выступала сверхчистая деионизированная вода (Milli-Q, удельное сопротивление 18.2 МОм/см). Полученные растворы имели концентрацию 5×10^{-4} моль/л и выглядели прозрачными и бесцветными. Для их облучения использовали титан-сапфировый лазер (Spectra Physics, США), генерирующий импульсы длительностью 120 фс при длине волны 800 нм с частотой 1 кГц. В кварцевую кювету ($10 \times 10 \times 5$ мм³) наливали 3 мл раствора, затем асферической линзой ($f = 30$ мм) фокусировали лазерное излучение на высоте ~15 мм от дна кюветы. Радиус лазерного луча в растворе составлял ~5 мкм. Облучение растворов проводили при фиксированной плотности энергии в импульсе $E = 800$ мкДж и числе импульсов $N = 3 \times 10^6$.

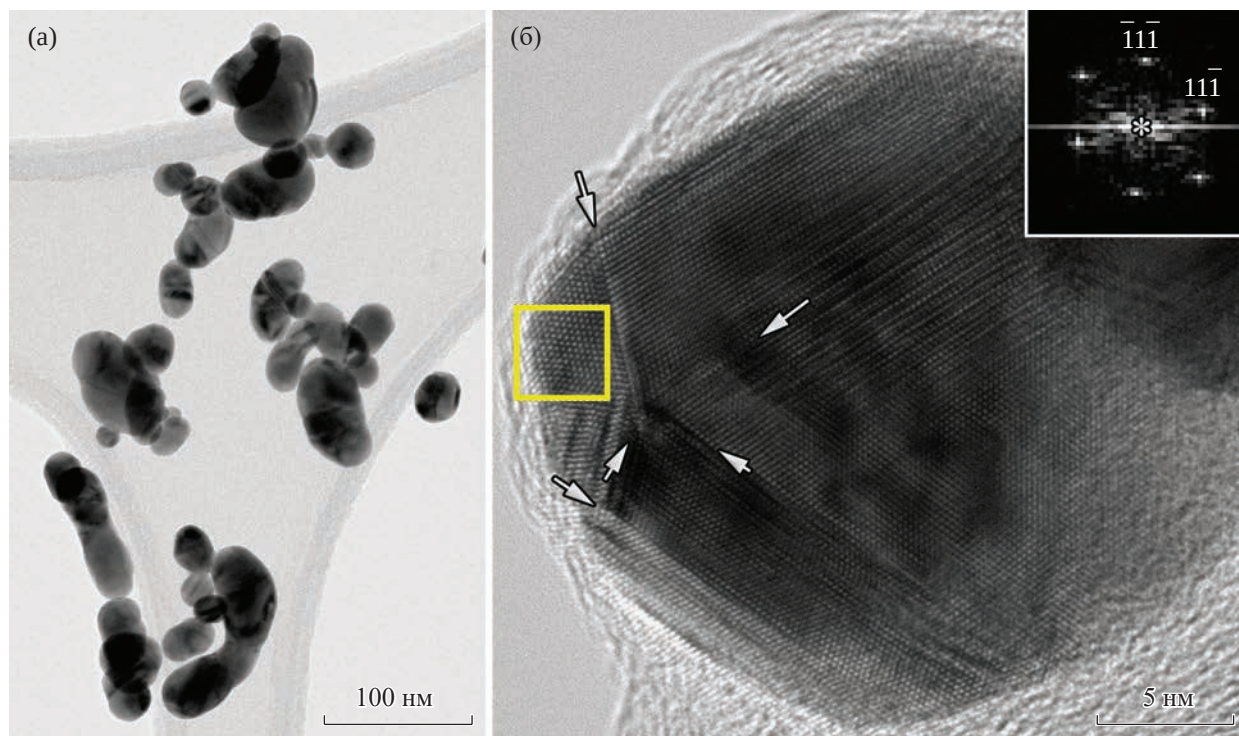


Рис. 1. Светлопольное изображение наночастиц золота на углеродной сетке (а), ВРПЭМ-изображение одной из округлых наночастиц (б), стрелками показаны границы двойникования, квадратом выделена область, от которой получен двумерный спектр Фурье (на вкладке). Спектр соответствует электронограмме от ГЦК-Аu в проекции $[111]$ кристаллической решетки.

Для исследований методами ПЭМ и ЭД коллоидный раствор, содержащий синтезированные НЧ, наносили на золотую электронно-микроскопическую сетку с микродырчатой углеродной пленкой Лейси (ТедПелла, США). Анализ образцов проводили в просвечивающем/растровом электронном микроскопе (П/РЭМ) Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. П/РЭМ оснащен высокоугловым темнопольным детектором (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США). Восстановление трехмерной ЭД-картины (обратной решетки) от плоских частиц треугольной или шестиугольной формы проведено методом электронной томографии с использованием программы PETS 2.0 [37]. Серии электронограмм получены в диапазоне наклона гониометра от -70° до $+70^\circ$ с шагом 2° .

Исследование порошка методом РФА проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK_α -излучения (40 кВ, 15 мА, Ni- K_β -фильтр) в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$. Размер пучка, падающего на образец, задавался горизонтальной и вертикальной щелями — 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию фаз выполняли с помощью программного

обеспечения PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Просвечивающая электронная микроскопия. Светлопольное ПЭМ-изображение группы частиц золота на микродырчатой углеродной пленке представлено на рис. 1а. Размеры частиц находятся в пределах от 20 до 100 нм, морфология абсолютного большинства частиц округлая или удлинённая. Исследования кристаллической структуры таких НЧ методом высокоразрешающей ПЭМ (ВРПЭМ), пример представлен на рис. 1б, позволили однозначно заключить, что их структура — ГЦК-Аu, что подтверждает и анализ двумерных спектров Фурье, полученных от изображений (вкладка на рис. 1б). Округлая форма связана с циклическим двойникованием, характерным для НЧ золота, серебра, платины.

В образцах были обнаружены НЧ золота тригональной морфологии — треугольной или шестиугольной формы (рис. 2а, 2б). На электронограммах, полученных от таких частиц (рис. 2в), отчетливо проявляются рефлексы, находящиеся в запрещенных для ГЦК-Аu позициях $1/3\langle 422 \rangle$.

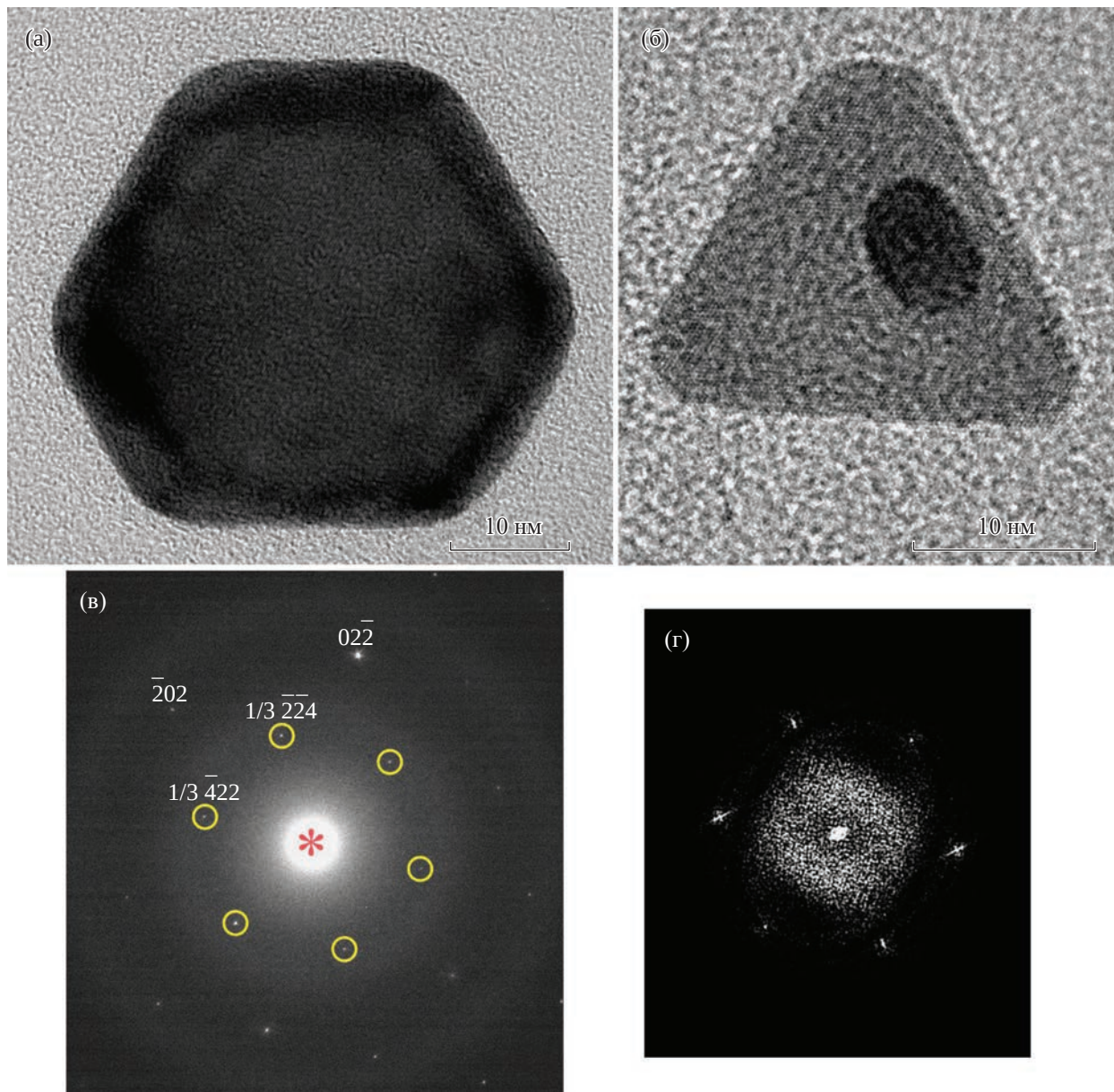


Рис. 2. ВРПЭМ-изображения шестиугольной (а) и треугольной (б) частиц. Типичная электронограмма, полученная от таких частиц (в) и двумерный спектр Фурье (г).

Двумерные спектры Фурье (рис. 2г), полученные от ВРПЭМ-изображений, демонстрируют максимумы именно в этих позициях при отсутствии максимумов в позициях $\langle 022 \rangle$. В [27, 28] согласно результатам моделирования ВРПЭМ-изображений предполагалось, что отсутствие последних связано с тем, что пространственное разрешение ПЭМ меньше межплоскостного расстояния $d(022)_{\text{ГЦК-Au}} = 0.1440$ нм. Предел разрешения использованного в настоящей работе ПЭМ Osiris – 0.1 нм, поэтому на двумерных спектрах Фурье, полученных от П/РЭМ-изображений НЧ

с тригональной морфологией, могли появиться максимумы в положении $\langle 022 \rangle$.

Отметим, что на изображениях этих НЧ, как и в большинстве процитированных выше работ, отсутствуют дефекты – двойники и дефекты упаковки. Это может быть связано с расположением предполагаемых дефектов: параллельно “верхней” и “нижней” поверхности НЧ. Ответ на этот вопрос, как и на вопрос о гексагональной фазе, может быть получен в результате экспериментов по наклону в ПЭМ с ориентацией этих поверхностей под углом, а в лучшем случае перпендикулярно

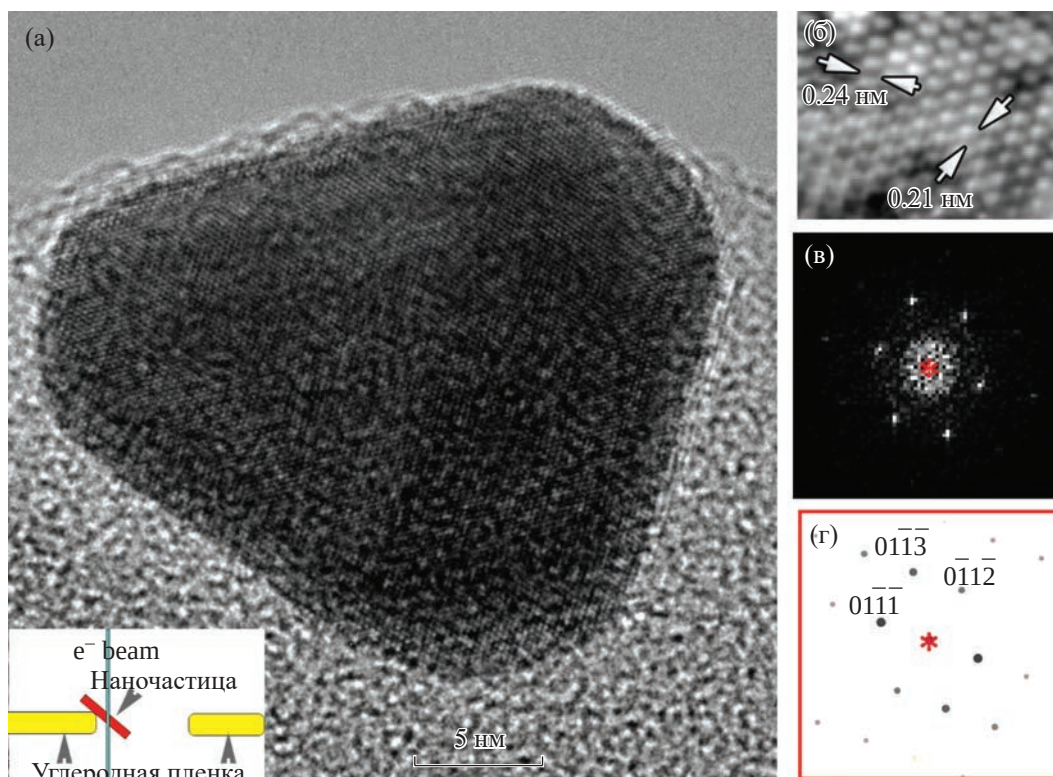


Рис. 3. ВРПЭМ-изображение наночастицы (а), увеличенное изображение кристаллической решетки (б), соответствующий двумерный спектр Фурье (в), расчетная электронограмма, соответствующая 4Н ГЦК-Au (г).

к электронному пучку. Однако треугольные и шестиугольные частицы, как правило, представляют собой тонкие плоские призмы, располагающиеся базовой плоскостью параллельно поверхности поддерживающей электронно-микроскопической пленки. Поворот на 90° от нулевого положения в колонне электронного микроскопа невозможен. В то же время поворот НЧ в положение базовой плоскостью параллельно пучку электронов может быть сделан, если частица располагается на краю отверстия микродырчатой углеродной сетки под углом к ее поверхности (рис. 3а, вставка).

Было получено изображение треугольной НЧ при наклоне образца на угол гониометра $\alpha = -33^\circ$. Собственно изображение и двумерный спектр Фурье продемонстрировали несколько неожиданных особенностей:

- межплоскостные расстояния (рис. 3б) не соответствуют ни кристаллической фазе ГЦК-Au, ни определенной в [35] гексагональной фазе Au с параметрами $a = 0.2870$ и $c = 0.7351$ нм;

- это утверждение относится и к углам между максимумами на двумерном спектре Фурье (рис. 3в);

- двумерная картина Фурье в высокой степени совпадает с расчетной электронограммой

для 4Н ГЦК-Au (рис. 3г) с параметрами $a = 0.28$ и $c = 0.94$ нм, полученной в проекции $[5\bar{1}43]$.

На следующем этапе исследования частица была наклонена на 52° в положении гониометра $\alpha = 19^\circ$. ВРПЭМ-изображение частицы после наклона представлено на рис. 4. После наклона частицы ее эффективная толщина вдоль электронного луча существенно возросла, поэтому качество изображения упало. Тем не менее ряд особенностей структуры отчетливо проявляется на изображении. Во-первых, это плоские дефекты, отмеченные стрелками на рис. 4а. Во-вторых, неровности верхней и нижней поверхностей, которые согласно предположениям [31, 32] могут быть ответственны за появление 2Н гексагональной фазы в приповерхностных областях. Кроме очевидных особенностей был проведен анализ изображений кристаллической решетки в разных частях частицы, два из них обозначены квадратами и цифрами на рис. 4а. Увеличенное изображение после фильтрации и двумерные спектры Фурье показаны на рис. 4б–4д. Кристаллическая структура области 1 может быть идентифицирована как ГЦК-Au: межплоскостные расстояния и углы между максимумами, определенные из двумерного спектра Фурье (рис. 4в), соответствуют проекции $[011]$ кристаллической решетки. П/РЭМ-изображение

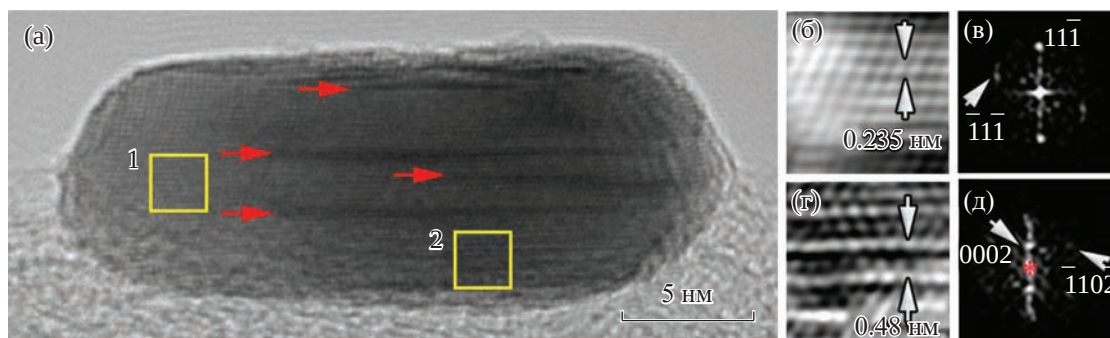


Рис. 4. ВРПЭМ-изображение наночастицы после наклона на 52° относительно положения, представленного на рис. 3а, (а); увеличенное изображение кристаллической решетки области 1 после фильтрации (б); двумерный спектр Фурье от области 1 (в); увеличенное изображение кристаллической решетки области 2 после фильтрации (г); двумерный спектр Фурье от области 2 (д).

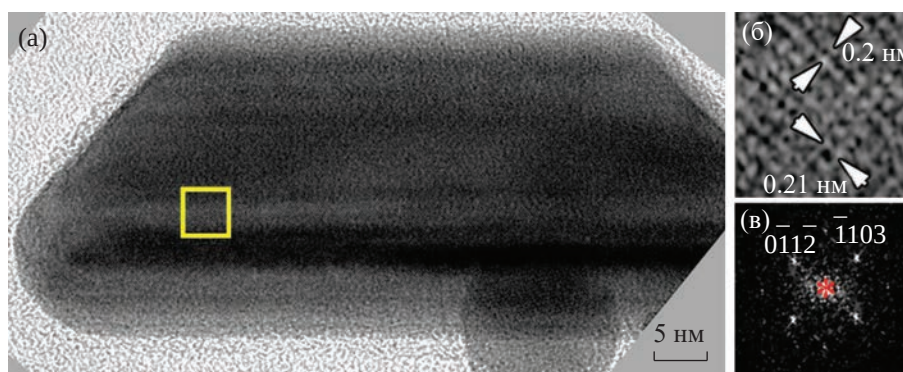


Рис. 5. ВРПЭМ-изображение наночастицы золота предположительно с тригональной морфологией (а); увеличенное изображение кристаллической решетки области, выделенной квадратом (б); двумерный спектр Фурье от этой области (в).

после фильтрации (рис. 4г) и двумерный спектр Фурье области 2 (рис. 4д) соответствуют фазе ГПУ-Аи. Прослойки ГПУ-Аи наблюдались в НЧ в [38–41]. Однако в этих работах наблюдали 2Н ГПУ-Аи. В силу недостаточного пространственного разрешения ВРПЭМ-изображения и малых размеров анализируемой области НЧ, представленной на рис. 4а, трудно сделать окончательное заключение о характере ГПУ-структуры в прослойке: это двуслойная – 2Н или четырехслойная структура – 4Н. Кроме представленных выше результатов определения структуры по проекции частицы $[5\bar{1}43]$ (рис. 3) сравнение расчетной и экспериментальной разницы углов между наблюдаемыми направлениями проекций $[5\bar{1}43]$ и $[10\bar{1}0]$ (рис. 4г) показало хорошее совпадение для структуры 4Н ГПУ-Аи: расчетная разница – 52.6° , экспериментальная – 52° , т.е. меньше 1° , что соответствует погрешности гониометра ПЭМ. Таким образом, можно заключить, что микроструктура треугольных и шестиугольных НЧ – слоистая, причем перемежаются слои ГЦК-Аи и 4Н ГПУ-Аи.

Дополнительные доказательства слоистой микроструктуры частиц представлены на рис. 5, где слои в НЧ, проявляющие разный контраст, наблюдаются особенно отчетливо. Анализ изображения и двумерного спектра Фурье области одного из слоев показал хорошее соответствие структуры с 4Н ГПУ-Аи в проекции $[8\bar{1}73]$.

Электронная томография. На следующем этапе от частицы золота с тригональной морфологией был снят набор ЭД-картин при вращении образца вокруг оси гониометра α в диапазоне от -70° до $+70^\circ$. В результате поиска пиков по маске диаметром 50 px и соотношению $I/\sigma = 5$ найдено 450 рефлексов. Определение центра дифракционных картин выполняли методом “фриделевых пар”. Основываясь на результатах ЭД-анализа частиц с тригональной морфологией, полученных в [35], была сделана попытка описать кристаллическую структуру в представлении гексагональной упаковки. Оказалось, что 42% от всех найденных рефлексов (191 из 450 рефлексов) индицируются в параметрах уточненной гексагональной ячейки структуры

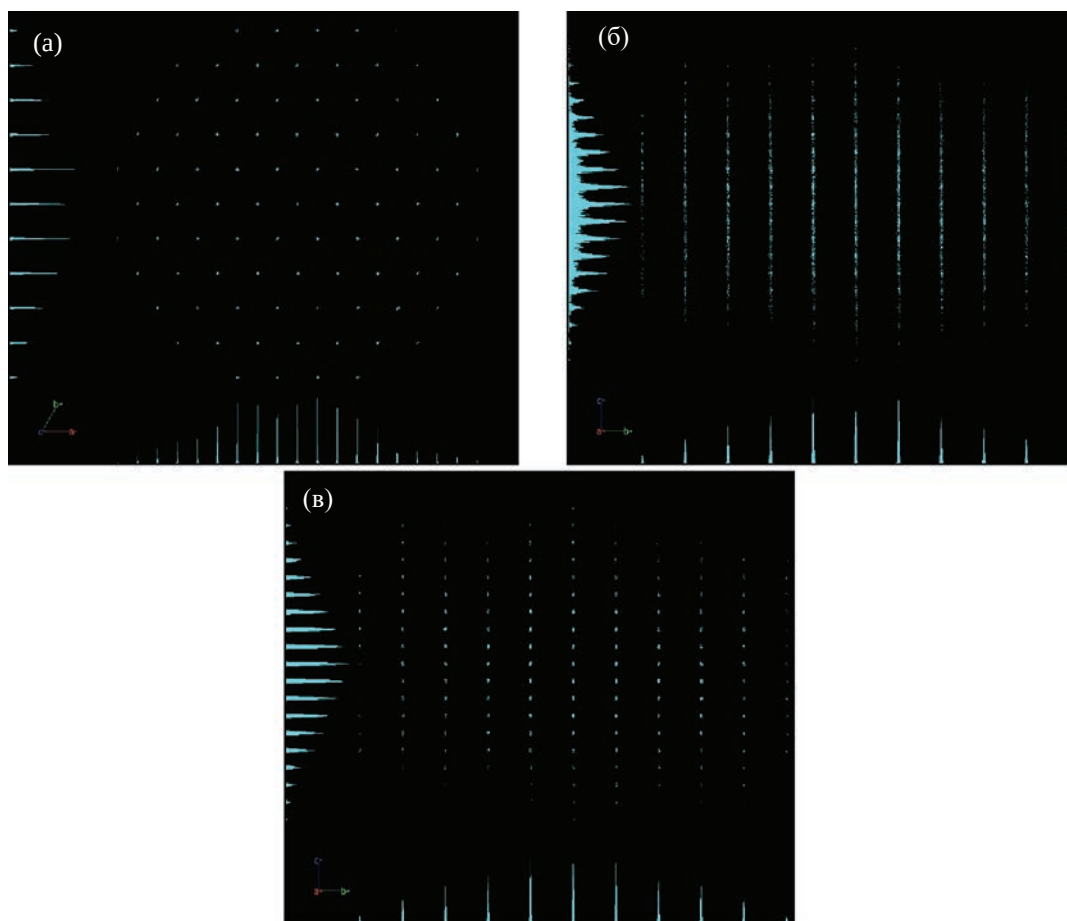


Рис. 6. Визуализация распределения кластеризованных пиков в проекциях обратного пространства a^*b^* (а) и b^*c^* (б, в): а, б — все пики, в — пики, проиндексированные в гексагональной ячейке $a = 2.8843(8)$, $c = 7.083(3)$ Å.

$a = 0.2884(1)$, $c = 0.7143(3)$ нм с трехслойной плотнейшей упаковкой слоев атомов, что в кубическом представлении соответствует структуре ГЦК-Au. На рис. 6а, 6б представлены распределения всех пиков в проекциях a^*b^* и b^*c^* обратного пространства, на рис. 6в показаны только пики, проиндексированные в ячейке трехслойной структуры золота в проекции b^*c^* . Все непроиндексированные рефлексы лежат вдоль направления c^* (рис. 6б). Это свидетельствует о наличии в образце кристаллических структур с разной периодичностью чередования слоев вдоль оси c .

Таким образом, можно заключить, что около одной половины толщины частицы занимает трехслойная плотноупакованная структура, соответствующая ГЦК-Au, а другую половину толщины — прослойки ГПУ-Au различных размеров.

Рентгенофазовый анализ. Типичная дифрактограмма порошка, полученного после высушивания золя с НЧ, представлена на рис. 7.

На основании анализа дифракционной картины можно сделать однозначный вывод:

образцы представляют собой НЧ с ГЦК-решеткой (PDF-2 03-065-2870) и пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Никаких дополнительных фаз, а именно ГПУ-Au или кристаллитов солей золота обнаружено не было. Отсутствие пиков от ГПУ-Au может быть объяснено крайне малой фракцией частиц с тригональной морфологией в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований электронно-микроскопическими и рентгенодифракционными методами наночастиц золота, полученных фотохимическим восстановлением золота из водных растворов солей золота, инициируемым ультракороткими лазерными импульсами высокой интенсивности, было обнаружено, что кристаллическая структура основной массы частиц — ГЦК-Au. Сравнительно малая часть частиц с тригональной морфологией (треугольные и шестиугольные призмы) (менее 1%) характеризуется слоистой микроструктурой. Кристаллическая структура слоев, параллельных базовой плоскости призмы, — ГЦК-Au и ГПУ-Au.

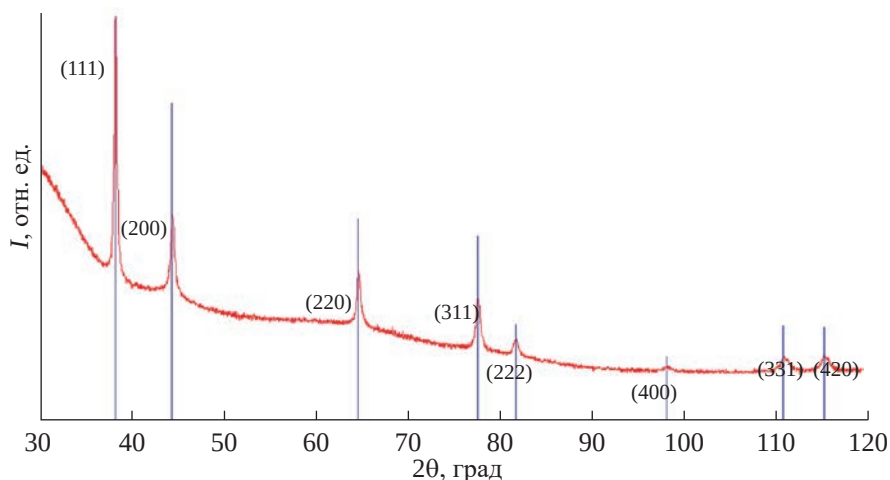


Рис. 7. Дифрактограмма от порошка — высушенного золя с наночастицами золота. Кривая — экспериментальные данные, вертикальные линии — рефлексы, соответствующие ГЦК-Au (PDF-2 03-065-2870).

Причем в объеме ГПУ-структура может соответствовать четырехслойной плотноупакованной (4Н) с параметрами $a = 0.28$, $c = 0.94$ нм. Ступеньки в приповерхностных областях могут образовывать кристаллическую структуру 2Н ГПУ-Au.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00255-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amendola V., Amans D., Ishikawa Y. et al. // Chemistry. 2020. V. 26. № 42. P. 9206. <https://doi.org/10.1002/chem.202000686>
2. Rakov I.I., Pridvorova S.M., Shafeev G.A. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 17. № 1. 016004. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab5c21>
3. Smirnov V.V., Zhilnikova M.I., Barmina E.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 763. 138211. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138211>
4. Pavlov I.S., Barmina E.V., Zhilnikova M.I. et al. // Nanobiotechnology Reports. 2022. V. 17. № 3. P. 290. <https://doi.org/10.1134/S2635167622030132>
5. John M.G., Meader V.K., Tibbetts K.M. // Photochemistry and Photophysics — Fundamentals to Applications / Ed. Saha S. IntechOpen, 2018. P. 137. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75075>
6. Okamoto T., Nakamura T., Sakota K., Yatsuhashi T. // Langmuir. 2019. V. 35. № 37. P. 12123. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01854>
7. Ashikkalieva K.K., Kononenko V.V., Vasil'ev A.L. et al. // Phys. Wave Phen. 2022. V. 30. P. 17. <https://doi.org/10.3103/S1541308X22010046>
8. Rodrigues C.J., Bobb J.A., John M.G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 45. P. 28465. <https://doi.org/10.1039/C8CP05774E>
9. Nakamura T., Herhani Y., Ursescu D. et al. // AIP Adv. 2013 V. 3. № 8. P. 082101. <https://doi.org/10.1063/1.4817827>
10. Nakamura T., Mochidzuki Y., Sato S. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. № 4. P. 968. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0115>
11. Barbosa H.F.P., Neumann M.G., Cavaleiro C.C.S. // J. Braz. Chem. Soc. 2019. V. 30. № 4. P. 813. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180213>
12. Tibbetts K.M., Tangeysh B., Odhner J.H., Levis R.J. // J. Phys. Chem. A. 2016 V. 120. № 20. P. 3562. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03163>
13. Kumar V., Ganesan S. // Int. J. Green Nanotechnol. 2011. V. 3. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1080/19430892.2011.574538>
14. Muttaqin, Nakamura T., Sato S. // Appl. Phys. A. 2015. V. 120. P. 881. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9314-x>
15. Nakashima N., Yamanaka K., Saeki M. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2016. V. 319–320. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.021>
16. Tangeysh B., Tibbetts K.M., Odhner J.H. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 1. P. 243. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03812>
17. Das M., Shim K.H., An S.S.A., Yi D.K. // Toxicol. Environ. Health Sci. 2011. V. 3. № 4. P. 193. <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0109-y>
18. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Шеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с.
19. Dykman L.A., Khlebtsov N.G. // Acta Naturae. 2011. V. 3. № 2. P. 34.
20. Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A., Zverev A.S. et al. // Quantum Electron. 2017. V. 47. № 7. P. 647. <https://doi.org/10.1070/QEL16329>

21. Krainov A.D., Agrba P.D., Sergeeva E.A. et al. // Quantum Electron. 2014. V. 44. № 8. P. 757.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n08ABEH015494>
22. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. // Phys. Wave Phen. 2007. V. 15. № 4. P. 218.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X07040024>
23. Tangeysh B., Tibbetts K.M., Odhner J.H. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 1. P. 243.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03812>
24. Ashikkalieva K.K., Kononenko V.V., Arutyunyan N.R. et al. // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X23010016>
25. Pashley D.W., Stowell M.J. // Philos. Mag. 1963. V. 8. P. 1605.
26. Davey J.E., Deiter R.H. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 284.
27. Davey W.P. // Phys. Rev. 1925. V. 25. P. 753.
28. Kirkland A.I., Edwards P.P., Jefferson D.A., Duff D.G. // Annu. Rep. Prog. Chem. C. 1990. V. 87. P. 247.
<https://doi.org/10.1039/PC9908700247>
29. Kirkland A.I., Jefferson D.A., Duff D.G. et al. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1993. V. 440. P. 589.
30. Germain V., Li J., Inger D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 34. P. 8717.
31. Morriss R.H., Bottoms W.R., Peacock R.G. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3016.
32. Cherns D. // Philos. Mag. 1974. V. 30. P. 549.
33. Castaño V., Gómez A., José Yacamán M. // Surface Sci. Lett. 1984. V. 146. № 2. P. L587.
[https://doi.org/10.1016/0167-2584\(84\)90756-4](https://doi.org/10.1016/0167-2584(84)90756-4)
34. Reyes-Gasca J., Gómez-Rodríguez A., Gao X., Yacamán M.J. // Ultramicroscopy. 2008. V. 108. P. 929.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.03.005>
35. Mendoza-Ramírez M.C., Silva-Pereyra H.-G., Avalos-Borja M. // Mater. Characterization. 2020. V. 164. P. 110313.
36. Midgley P.A., Eggeman A.S. // IUCrJ. 2015. V. 2. P. 126.
<https://doi.org/10.1107/S2052252514022283>
37. Palatinus L., Brázda P., Jelínek M. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. № 4. P. 512.
<https://doi.org/10.1107/S2052520619007534>
38. Liu J., Niu Wenxin., Liu G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 4387.
39. Park G.-S., Min K.S., Kwon H. et al. // Adv. Mater. 2021. Article 2100653. P. 1.
40. Huang X., Li H., Li S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 12245.
41. Jany B., Gauquelin N., Willhammar T. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42420.
<https://doi.org/10.10/srep42420>

MICROSTRUCTURE OF GOLD NANOPARTICLES OBTAINED FROM A SOLUTION OF HYDROCHLOROAUIC ACID BY PICOSECOND LASER IRRADIATION

© 2024 A. L. Vasiliev^{1, 2, *}, A. G. Ivanova¹, V. I. Bondarenko¹, A. L. Golovin¹,
V. V. Kononenko³, K. Kh. Ashikkalieva³, E. V. Zavedeev³, V. I. Konov³

¹Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

²National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

³Institute of General Physics named after A. M. Prokhorov Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* Correspondence to: a.vasiliev56@gmail.com

The morphology and crystal structure of Au nanoparticles obtained by irradiating an aqueous solution of Hydrochloroauric acid (HAuCl₄) with laser pulses were investigated using transmission electron microscopy, electron diffraction, and electron tomography methods. Along with round and shapeless particles characterized by a cubic structure with twins, there are flat particles with trigonal morphology. Such particles have a layered microstructure, with an alternation of face-centered cubic and close-packed hexagonal crystal structure of layers parallel to the base planes of the prism.

ЛЕГИРОВАНИЕ ЗОЛОТОМ КРИСТАЛЛОВ ZnO ПРИ ИХ РОСТЕ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР–ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ

© 2024 г. П. Л. Подкур¹, И. С. Волчков^{1,*}, Л. А. Задорожная¹, В. М. Каневский¹¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: volch2862@gmail.com

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Выращены массивы микрокристаллов ZnO методом газозафазного осаждения по механизму пар–жидкость–кристалл, где жидкая фаза – золото, на кремниевой подложке (111). Описаны различия в полученных кристаллах при времени роста 5, 10 и 15 мин. Рассчитаны параметры решеток микрокристаллов по мере увеличения времени роста: $a = 3.316$, $c = 5.281$; $a = 3.291$, $c = 5.270$; $a = 3.286$, $c = 5.258$ Å. Установлено изменение содержания Au в микрокристаллах по мере их роста, от 0.520 ат. % у подложки до 0.035 ат. % на поверхности кристаллов, после 15 мин роста. Приведены карты распределения элементов, дано объяснение различия параметров решеток полученных кристаллов с эталонными значениями.

DOI: 10.31857/S0023476124020088, EDN: YTCCGC

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является перспективным материалом для применения в разнообразных областях [1–6] благодаря своим выдающимся свойствам. К важным особенностям ZnO относится то, что это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.34 эВ [7], обладающий высокой энергией связи экситонов (60 мэВ) [8], что благотворно сказывается на возможности возбуждения экситонной люминесценции. Кроме того, одно из самых примечательных преимуществ ZnO заключается в его возможности образовывать огромное количество микро- и наноструктур, таких как квантовые точки [9], микро- и нанонити [10], тетраподы [11], тонкие пленки [12], микро- и нанокристаллы [13, 14], поликристаллы [15] и другие. При этом технология получения этих структур проста и хорошо апробирована. Широкое применение при росте структур ZnO получили, например, различные методы осаждения из газовой фазы [11], в том числе по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [12], магнетронное распыление [14] и другие [9, 12]. Благодаря всем указанным выше качествам данный материал можно использовать для создания прозрачной электроники [2], газовых сенсоров [3], солнечных элементов [4], а также большого количества оптических элементов [5, 6].

Для использования ZnO в качестве широкозонного полупроводника необходимы отработанные

методики получения оксида цинка, имеющего примесную проводимость p - и n -типов. Примесная проводимость p -типа (с концентрацией дырок более 10^{19} см⁻³) получается посредством легирования акцепторами пятой группы (N, P и As) [16–19]. Оксид цинка, имеющий примесную проводимость n -типа, получается за счет легирования донорными примесями Al, Ga [20, 21]. Данные модификации ZnO используются в качестве низкоомных прозрачных контактов, характеризующихся высокой радиационной, химической и термической стойкостью. Кроме того, интерес представляют оптические применения ZnO. В связи с этим важной задачей становится подбор легирующей примеси таким образом, чтобы она не только обеспечивала необходимую величину и тип проводимости, но и не ухудшала оптические характеристики ZnO. Известно, что легирование благородными металлами при использовании тонких пленок благородных металлов вместо затравочного слоя ZnO позволяет повысить интенсивность фотолюминесценции [22] и величину плазмонного резонанса [23].

Легирование может осуществляться как добавлением примесного компонента к исходному материалу или реагенту [24–26], так и нанесением на поверхность подложки тонкого слоя металла-катализатора с последующим ростом нанокристаллитов [27, 28]. При легировании металлами, имеющими температуру плавления, близкую к температуре

процесса роста оксида цинка, при нагреве может происходить нарушение предварительно сформированного сплошного металлического слоя, что оказывает существенное влияние на морфологию выращиваемых нанокристаллитов ZnO. При этом даже в случае металлов, имеющих температуру плавления значительно выше ZnO, нарушение предварительно сформированного слоя также может наблюдаться при использовании крайне тонких слоев металла-катализатора [28]. Легирование путем предварительного нанесения слоя металла-катализатора может приводить к неравномерному распределению примесной компоненты по объему кристаллитов и, как следствие, к локальным различиям как структуры, так и свойств микроструктур. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению динамики процесса легирования благородными металлами полупроводниковых микроструктур ZnO с помощью предварительного нанесения тонкого слоя металла-катализатора, в данном случае золота.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы оксида цинка были выращены методом газофазного осаждения по механизму ПЖК на установке газофазного синтеза по методике, описанной в [29], в качестве паровой фазы использовали газообразный цинк и газовую смесь кислорода с аргоном в соотношении 1:9. Температура испарения Zn составляла 640–660°C, температура в зоне роста всегда была ниже, чем в зоне испарения, на 50–100°C. Расход аргона варьировали в зависимости от условий синтеза в пределах 4–8 л/ч. После выхода на рабочий режим в реактор подавали кислород. Расход кислорода варьировали в зависимости от условий синтеза в пределах 0.4–0.8 л/ч. Оксид цинка получался в результате химической реакции цинка с кислородом в условиях избытка цинка. Жидкая фаза расплавленного золота являлась катализатором реакции образования микроструктур оксида цинка. Продолжительность синтеза составляла от 5 до 15 мин.

Подложками выступали полированные пластины кремния с ориентацией (111), на которые предварительно была нанесена тонкая пленка золота толщиной 20–30 нм методом магнетронного распыления с помощью установки “Магнетрон” (Россия) с вращающимся держателем подложек барабанного типа и протяженным распылительным магнетроном, расположенным вдоль оси барабана. Нагрев подложек осуществляли с помощью блока ИК-нагрева, установленного снаружи барабана, параллельно его образующей. Скорость вращения барабана составляла 30 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном — 150 мм.

Фазовый состав полученных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с медным излучением ($\text{CuK}_\alpha = 1.54 \text{ \AA}$). Съемку проводили в геометрии по Брэггу–Брентано. Диапазон углов 2θ : 20°–80°. Расшифровку рентгенограмм осуществляли в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD PDF-4. Морфологию выращенных микроструктур определяли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6000+ (Jeol, Япония) со встроенной приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Анализ распределения золота проводили с помощью режима картирования ЭДС-анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризацию кристаллов при различном времени роста проводили методом РЭМ. При пятиминутном росте (рис. 1а) наблюдаются малые кристаллы различной огранки, расположенные на подложке в 1–2 слоя. ЭДС-анализ показал, что золото сконцентрировано именно в областях, занятых кристаллами, что говорит о том, что центром зарождения кристаллов служат именно капли золота.

При десятиминутном росте (рис. 1б) наблюдаются более крупные кристаллы, расположенные хаотично, навалом, подложка не просматривается. Увеличение кристаллов, вероятно, происходит также за счет протекания вторичной кристаллизации, так как значительная часть наблюдаемых кристаллических структур отличается небольшими размерами, даже в сравнении с кристаллами, полученными при росте в течение 5 мин. ЭДС-анализ показал равномерное распределение золота по области исследования, что говорит о встраивании золота в структуру кристаллов оксида цинка.

При 15-минутном росте (рис. 1в) наблюдаются массивные кристаллы с выраженной огранкой. Наряду с крупными кристаллами присутствуют ограненные кристаллы значительно меньших размеров — развившиеся кристаллы, возникшие при вторичной кристаллизации. Грани кристаллов подвергли травлению, в результате чего на них отчетливо выступили слои роста. ЭДС-анализ, как и в случае с 10-минутным ростом, не показал областей концентрации золота, что говорит о равномерном распределении золота в кристаллах оксида цинка в качестве легирующей примеси. РЭМ-изображения, а также результаты ЭДС представлены на рис. 1.

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2. Видно, что для образца микроструктур ZnO:Au, росшего в течение 5 мин, присутствуют пики Si

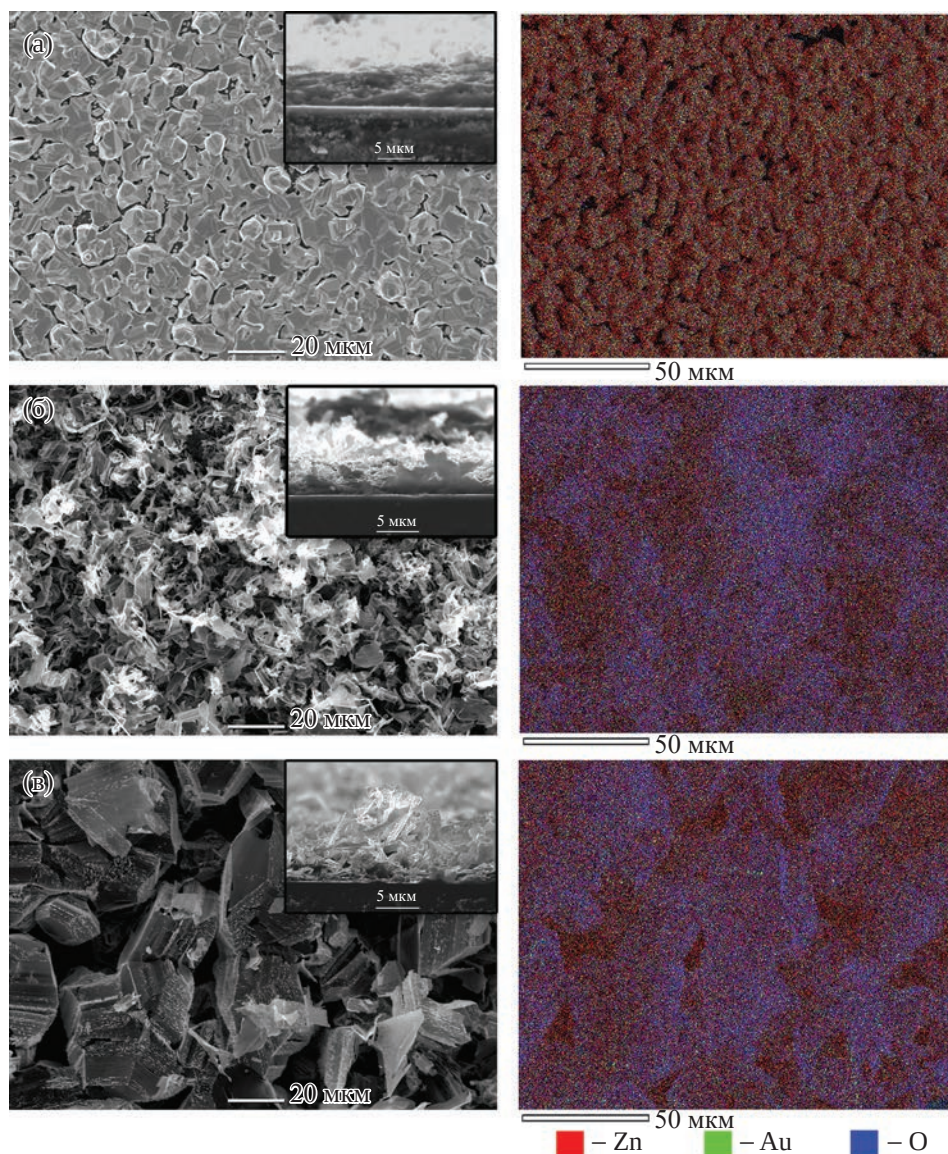


Рис. 1. РЭМ-изображения микрокристаллов ZnO:Au и карта распределения элементов (Zn, Au, O) при времени роста 5 (а), 10 (б), 15 мин (в). На врезках – РЭМ-изображения поперечных сечений образцов.

и Zn, а также незначительные пики ZnO. Связано это с недостаточным временем роста данного образца, в результате чего происходит образование лишь поликристаллического слоя Zn, содержащего незначительное количество ZnO [27] из-за нехватки кислорода на начальном этапе роста.

На дифрактограмме образца, время роста которого составляло 10 мин, уже заметны ярко выраженные пики ZnO, однако их интенсивность незначительна ввиду малой толщины массива микрокристаллов. Присутствует пик Zn, характеризующий поликристаллический слой, образованный на начальном этапе роста. Наиболее интенсивным среди пиков ZnO является пик (002), характерный для микрокристаллов ZnO, выращенных методом

ПЖК на подложках Si (111) [30]. Присутствие иных пиков ZnO объясняется различием кристаллической решетки гексагональной сингонии ZnO и кубической сингонии подложки, что осложняет ориентированный рост микрокристаллов. Стоит отметить присутствие незначительных рефлексов, относящихся к фазе SiO₂, что говорит об окислении материала подложки. Данные пики отсутствовали на рентгенограмме образца, время роста которого составляло 5 мин. Это подтверждает недостаток кислорода на начальном этапе роста.

На дифрактограмме образца со временем роста 15 мин присутствует большое количество рефлексов, относящихся к фазам Zn, ZnO, SiO₂ и Si. Наиболее интенсивными являются пики ZnO (100),

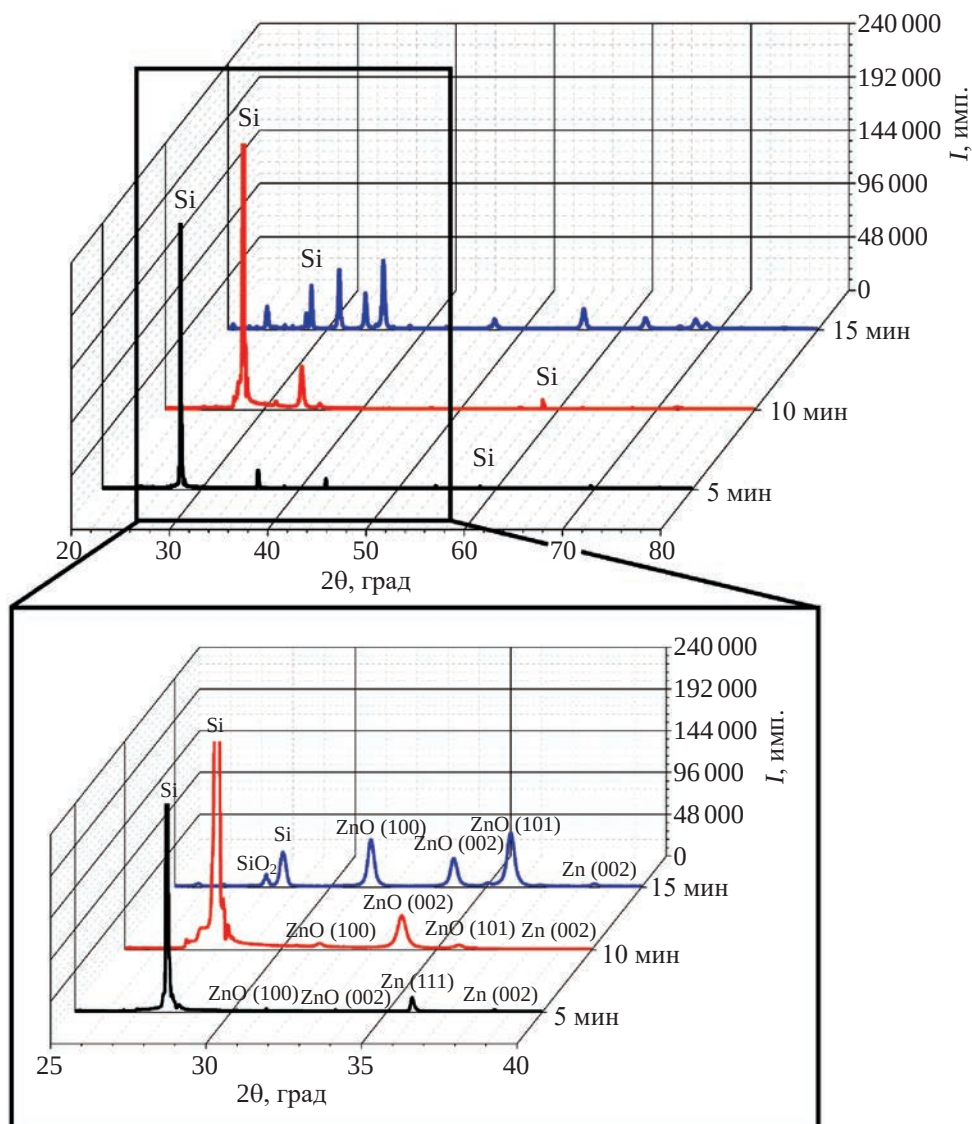


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы микрокристаллов ZnO:Au.

(002), (101). Присутствие высокоинтенсивных пиков ZnO, отличных от (002), говорит о вторичной кристаллизации, подтверждающейся РЭМ-изображениями. Пики SiO_2 также являются крайне интенсивными, что говорит о более активном процессе окисления подложки в результате воздействия кислорода. Присутствие малоинтенсивной фазы Zn объясняется наличием поликристаллического слоя, образующегося в начале роста.

У образцов всех трех типов наблюдается смещение пиков ZnO (рис. 3). Данное отклонение может объясняться встраиванием золота в структуру получаемых микрокристаллов оксида цинка. Смещение в сторону меньших углов относительно нелегированного ZnO (PDF № 01-079-0208) свидетельствует об увеличении параметра элементарной

ячейки в соответствии с правилом Вегарда, поскольку атомный радиус Zn (0.139 нм) меньше радиуса Au (0.144 нм).

Исходя из данных, полученных при обработке дифрактограмм трех исследованных образцов, были рассчитаны параметры решетки полученных структур ZnO. Расчет параметров решетки проводили по трем пикам ZnO (100), (002) и (101) для образцов, время роста которых составляло 10 и 15 мин и по двум пикам ZnO (100) и (002) для образца, время роста которого составляло 5 мин. Погрешность расчета параметров решетки составляла $\pm 0.0004 \text{ \AA}$.

Выявлено, что параметры решетки ZnO для образцов с различным временем роста различались: для образца со временем роста 5 мин — $a = 3.316$,

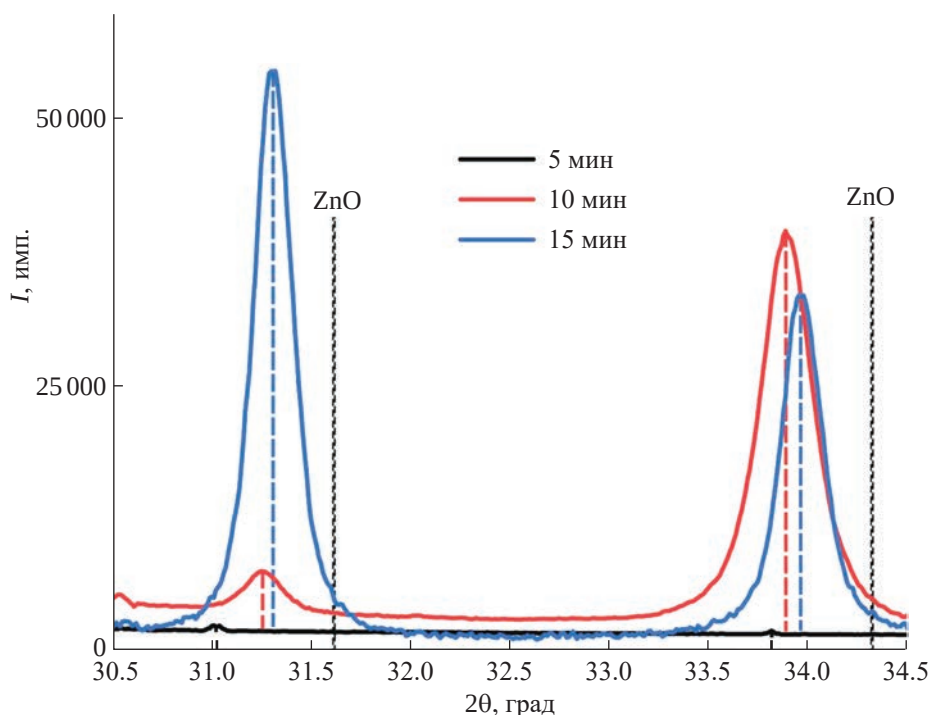


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы микрокристаллов ZnO:Au в диапазоне углов $2\theta = 30.5^\circ - 34.5^\circ$.

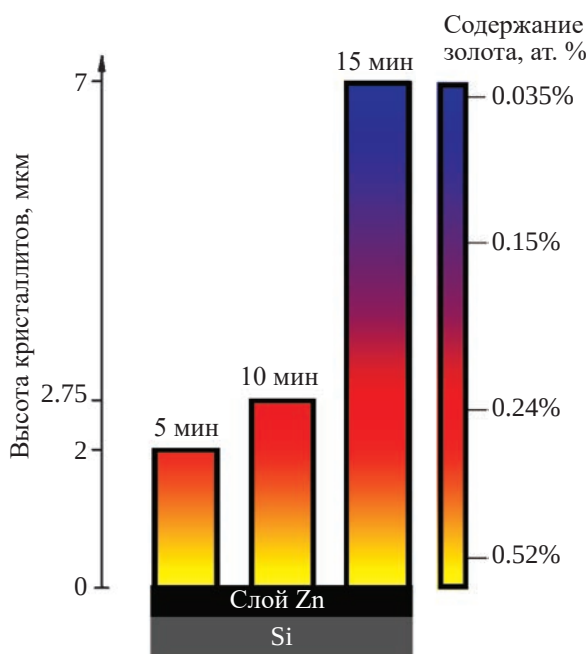


Рис. 4. Изменение содержания золота в микрокристаллах ZnO по мере увеличения их размеров.

$c = 5.281 \text{ \AA}$; для образца со временем роста 10 мин – $a = 3.291$, $c = 5.270 \text{ \AA}$; для образца со временем роста 15 мин – $a = 3.286$, $c = 5.258 \text{ \AA}$. Таким образом, отклонение рассчитанных параметров решетки

ZnO от эталонных ($a = 3.2498$, $c = 5.2066 \text{ \AA}$) составляло не более 1.99% для образцов со временем роста 5 мин, не более 1.26% для образцов со временем роста 10 мин и не более 1.11% для образцов со временем роста 15 мин. Смещение пиков в сторону больших углов с увеличением времени роста связано с уменьшением относительной концентрации Au в микрокристаллах по мере их разрастания (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом газофазного осаждения по механизму ПЖК выращены образцы оксида цинка на предварительно нанесенном легирующем слое золота в течение 5, 10 и 15 мин. Полученные образцы были исследованы методами РЭМ-, ЭДС- и РФА-анализов. Исследована концентрационная зависимость содержания золота в кристаллах в процессе роста. Показано, что золото сконцентрировано в областях, занятых кристаллами, что говорит о том, что центром зарождения кристаллов служат именно капли золота. Рост микрокристаллов в течение 5 мин не приводит к образованию массива кристаллитов ZnO, образуется лишь поликристаллический слой Zn с небольшими вкраплениями ZnO. При увеличении времени роста до 10 мин наблюдается образование кристаллитов ZnO одновременно с началом вторичной кристаллизации и окисления свободных областей подложки. При времени роста 15 мин наблюдается травление крупных

кристаллитов ZnO за счет увеличения количества кислорода в зоне роста, а также образования кристаллов иных ориентаций, что видно по результатам РФА. Показано, что концентрация легирующей добавки золота уменьшается по мере роста кристаллов ZnO, при этом Au входит в структуру кристаллов, что подтверждается смещением пиков ZnO согласно правилу Вегарда. Таким образом, варьируя время роста структур можно получать микрокристаллы ZnO с управляемым градиентом легирующего Au, что перспективно для фотокаталитических и оптических применений, а также газовых сенсоров.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayaprakash N., Suresh R., Rajalakshmi S. et al. // Mater. Technol. 2019. V. 35. P. 112. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1659533>
2. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 71.
3. Наумов А.В., Плеханов С.И. // Энергия: экономика, техника, экология. 2013. Т. 7. С. 14.
4. Rai P., Raj S., Ko K.-J. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2013. V. 178. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.031>
5. Zhao X., Lou F., Li M. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 5507. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.140>
6. Pagano R., Ingrosso C., Giancane G. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 2938. <https://doi.org/10.3390/ma13132938>
7. Ohtomo A., Kawasaki M., Ohkubo I. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 980. <https://doi.org/10.1063/1.124573>
8. Брискина Ч.М., Маркушев В.М., Задорожная Л.А. и др. // Квантовая электроника. 2022. Т. 52. С. 676.
9. Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Емельченко Г.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 37. С. 330.
10. Li Z., Wang C. One-Dimensional Nanostructures Electrospinning: Technique and Unique Nanofibers. New York, Dordrecht, London: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 141 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3>
11. Ляпина О.А., Баранов А.Н., Панин Г.Н. и др. // Неорган. матер. 2008. Т. 44. С. 958.
12. Islam M.R., Rahman M., Farhad S.F.U. et al. // Surf. Interfaces. 2019. V. 16. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.05.007>
13. Тарасов А.П., Брискина Ч.М., Маркушев В.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 750. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19230073>
14. Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. С. 596. <https://doi.org/10.31857/S1234567821210035>
15. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 489. <https://doi.org/10.31857/S0023476120030029>
16. Yamamoto T., Katayama-Yoshida H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L166. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L166>
17. Joseph M., Tabata H., Kawai T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L1205. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L1205>
18. Minegishi K., Koiwai Y., Kikuchi Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. L1453. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L1453>
19. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Волков В.Т. и др. // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. С. 284.
20. Sernelius B.E., Berggren K.-F., Jin Z.-C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 10244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10244>
21. Yoon M.H., Lee S.H., Park H.L. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1703. <https://doi.org/10.1023/A:1020841213266>
22. Nan T., Zeng H., Liang W. et al. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 340. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.047>
23. Liu M., Qu S.W., Yu W.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 231906. <https://doi.org/10.1063/1.3525171>
24. Khalid A., Ahmad P., Alharthi A.I. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 3223. <https://doi.org/10.3390/ma14123223>
25. Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Муслимов А.Э. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. С. 51. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.02.51914.19001>
26. Alsaad A.M., Ahmad A.A., Qattan I.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 252. <https://doi.org/10.3390/cryst10040252>
27. Волчков И.С., Ополченцев А.М., Задорожная Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 7. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.13.47948.17808>
28. González-Garnica M., Galdámez-Martínez A., Malagón F. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2021. V. 337. P. 129765. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129765>
29. Редькин А.Н., Маковой З.И., Грузинцев А.Н. и др. // Неорган. матер. 2007. Т. 43. С. 301.
30. Zadorozhnaya L.A., Tarasov A.P., Volchikov I.S. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 8165. <https://doi.org/10.3390/ma15228165>

GOLD ALLOYING OF ZnO CRYSTALS DURING THEIR GROWTH VIA THE VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM DOPING ZnO CRYSTALS WITH GOLD DURING THEIR GROWTH BY THE VAPOR-LIQUID-CRYSTAL METHOD

© 2024 P. L. Podkur, I. S. Volchkov*, L. A. Zadorozhnaya, V. M. Kanevskii

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

** Correspondence to: volch2862@gmail.com*

Arrays of ZnO microcrystals were grown on a silicon substrate (111) by applying the vapor deposition method with the vapor-liquid-crystal mechanism, where the liquid phase was gold. Differences in the obtained crystals at growth times of 5, 10, and 15 minutes are described. The lattice parameters of the microcrystals were calculated as the growth time increased: $a = 3.316$, $c = 5.281$; $a = 3.291$, $c = 5.270$; $a = 3.286$, $c = 5.258$ Å. The change in Au content in the microcrystals as they grew was determined, from 0.520 at. % at the substrate to 0.035 at. % on the crystal surfaces after 15 minutes of growth. Maps of the atomic elements distribution are presented, and the differences in lattice parameters of the obtained crystals compared to standard values are explained.

СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ
ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ © 2024 г. Е. И. Орлова^{1,2,*}, М. П. Трухачева^{1,2}, Т. А. Сорокин², В. Б. Кварталов²,
А. М. Антипин², Н. В. Лысков^{3,4}, Е. П. Харитонова^{1,2}, Н. Е. Новикова^{2,*}, Н. И. Сорокина²,
О. А. Алексеева², В. И. Воронкова¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия⁴Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*E-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

**E-mail: natnov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

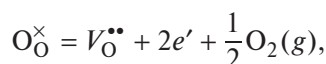
Принята к публикации 20.12.2023 г.

Редкоземельные молибденсодержащие оксиды номинального состава $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$) со структурой, производной от флюорита, были впервые получены в виде монокристаллов из раствора в расплаве и твердофазным синтезом на воздухе в виде поликристаллических образцов. Новые фазы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа и импедансной спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ показал, что атомы лития локализируются вблизи позиций атомов редкоземельного катиона. Химическая формула исследованного монокристалла $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$. Небольшое содержание лития не оказало существенного влияния на способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды, но привело к снижению общей проводимости литированных керамик $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$.

DOI: 10.31857/S0023476124020092, EDN: YSZPIN

ВВЕДЕНИЕ

Кислород-ионные проводники имеют большое значение для применения в различных устройствах, таких как, например, высокотемпературные топливные элементы и датчики кислорода. Редкоземельные молибденсодержащие оксиды $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$, $\delta = 0–0.5$) [1–3] с кубической флюоритоподобной структурой (пр. гр. $Pn\bar{3}n$) являются перспективными материалами для электродов симметричных твердооксидных топливных элементов [4]. Катионы молибдена в этих фазах меняют степень окисления при изменении парциального давления кислорода, кристаллическая структура соединений сохраняется. Электронные дефекты с изменением степени окисления молибдена создаются в соответствии с квазихимической реакцией, записанной в обозначениях Крегера–Винка [5]:



где $\text{O}_\text{O}^\times$ — атом кислорода в регулярной позиции, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ — вакансии кислорода, g обозначает газофазную частицу, e' — электронный дефект. Таким образом, выход кислорода в газовую фазу из регулярного узла решетки сопровождается образованием вакансий кислорода и соответствующего количества электронов. Эти электроны локализируются на молибдене, под воздействием внешнего поля они могут делокализоваться и обеспечить электронную проводимость. Квазихимическая реакция может быть записана также в следующем виде:



где $\text{O}_\text{O}^\times$ — атом кислорода в регулярной позиции, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ — вакансии кислорода, $\text{Mo}_{\text{Mo}}^\times$ — атом молибдена Mo^{6+} в регулярной позиции, Mo'_{Mo} — атом молибдена Mo^{5+} в регулярной позиции.

Вследствие переменной валентности молибдена содержание кислорода в соединениях $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

изменяется в пределах $\delta = 0-0.5$. Величина δ характеризует избыток анионов кислорода вне основных позиций, отвечающий за анионную проводимость. При частичном восстановлении катионов молибдена ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) появляется электронный вклад в смешанную кислородно-электронную проводимость фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, достигающую 10^{-2} См/см при 700°C [2, 3, 6–8]. В [3] при исследовании соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ отмечено, что электронный вклад в проводимость уменьшается при увеличении температуры, при 700°C доля электронной проводимости близка к 10%. В ряде работ [3, 6] отмечена термомеханическая совместимость соединений $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ со стандартными твердыми электролитами.

Семейство редкоземельных фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ близко по структуре к соединению $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [9], производному от флюорита. Катионы молибдена в структуре преимущественно находятся в тетраэдрах, а катионы лантаноида занимают две симметрично-независимые позиции Ln^{13+} и Ln^{23+} в восьмивершинниках – искаженных кубах. Тетраэдры MoO_4 не имеют общих ионов кислорода и изолированы друг от друга. В работах [10–12], проведенных на беспримесных и допированных монокристаллах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$), было показано, что структура этих соединений имеет ряд особенностей. К ним относится возможность взаимозамещения катионов Mo и Ln , что приводит к расщеплению позиций катионов редкоземельных металлов, молибдена и кислорода. Кроме того, в структуре соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ обнаружены большие октаэдрические полости (интерстиции). В [12] экспериментально показано, что в этих межузельных полостях структуры локализован сверхстехиометрический кислород, содержание которого составляет δ . Расчет энергии активации ионов кислорода [13] указывает на высокую вероятность их перескоков между позициями в полостях структуры и расщепленными базовыми позициями, что создает энергетически выгодные пути для миграции ионов кислорода. Количество межузельного сверхстехиометрического кислорода и наличие вакансий в базовой анионной подрешетке влияют на механизм анионной составляющей проводимости флюоритоподобных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – при уменьшении величины δ смешанный интерстиционно-вакансионный механизм становится вакансионным. В [12, 14, 15] было отмечено, что при допировании редкоземельного молибдата состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ гетеровалентными примесями, приводящими к уменьшению количества межузельного кислорода и возникновению кислородных вакансий в структуре, кислородная проводимость соединений уменьшается на 1–2 порядка по сравнению с беспримесным соединением $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Таким образом, кислородную составляющую проводимости фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ можно

регулировать либо изменением парциального давления кислорода во внешней среде, либо с помощью гетеровалентного допирования редкоземельных катионов Ln или молибдена.

К интересным результатам привело одновременное катионное и анионное допирование фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [16]. В серии исследований [17–19] было показано, что частичная замена редкоземельного элемента на литий, а кислорода на фтор приводит к возникновению в таких соединениях обратимого фазового перехода, сопровождающегося скачком проводимости. Сообщалось о гигроскопических и протонпроводящих свойствах фторированных фаз $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), природа которых, предположительно, связана с освобождением полостей структуры от кислорода и заполнением их водой. В [18] было отмечено, что беспримесные фазы $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, полости которых заселены сверхстехиометрическим кислородом, не проявляют способности к диссоциативному поглощению воды.

В настоящей работе продолжено исследование влияния гетеровалентных замещений на проводящие свойства соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Для этой цели впервые получены литированные фазы номинального состава $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в виде керамики и монокристаллов. Ожидалось, что введение одновалентного лития окажет влияние на проводимость и приведет к возникновению гигроскопических свойств таких материалов. Способность материалов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы является необходимым условием возникновения в них протонного переноса. Особый интерес представляло исследование атомной структуры новых соединений, которая впервые изучена с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) при температурах 293 и 85 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$) были получены на воздухе твердофазным синтезом с использованием оксидов неодима, молибдена и карбоната лития чистоты 99.99%. Оксид неодима предварительно обжигали при температуре 1000°C в течение суток для удаления воды и углекислого газа. С помощью гидравлического пресса с нагрузкой до 100 кг/см^2 формировали таблетки нужного состава, которые затем обжигали при температурах 800 и 1150°C в течение суток с промежуточным растиранием и повторным прессованием. Скорость нагрева и охлаждения составляла 300 град/ч . Была оценена плотность синтезированных поликристаллических образцов методом гидростатического взвешивания в толуоле, которая составила в среднем 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех керамики.

Литированные монокристаллы номинального состава $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ с добавлением оксида лития. С помощью высокотемпературной микроскопии был определен оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов, который составлял 33 мол. % Nd_2O_3 , 67 мол. % MoO_3 , 5 мол. % Li_2O . Расплав нагревали в платиновом тигле до 1300°C и затем охлаждали со скоростью 1 град/ч до 1050°C . Отмытые горячей водой от растворителя кристаллы представляли собой смесь двух основных фаз. Одна фаза в виде изометричных темно-красных кристаллов с размерами порядка 1–2 мм (рис. 1) имела, предположительно, состав $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (CuK_α) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{—}60^\circ$ с шагом 0.02° . Для исследований были подготовлены поликристаллические образцы $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$) и растертые до мелкодисперсного состояния монокристаллы, предположительно, $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$. Полученные дифрактограммы обработаны с помощью пакета программ Miniflex Guidance, PDXL-2 с использованием актуальных баз данных ICDD PDF-2 и ICSD/CCDC. Полнопрофильный количественный анализ методом Ритвельда проведен с помощью программы Jana2006 [20]. Уточнение фазовых соотношений выполнено путем последовательного добавления уточняемых параметров от наиболее стабильных к коррелирующим при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R -факторов. Уточненные параметры элементарных ячеек по результатам РФА представлены в табл. 1.

Концентрация ионов лития в монокристаллах $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ измерена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре iCapQc (Thermo Scientific, США). Для исследования отобраны поликристаллические образцы, масса навески 0.012 г. Разложение монокристаллов проведено в системе: H_2SO_4 (2 мл) + H_3PO_4 (2 мл) в микроволновом автоклаве при температуре 240°C в течение 1.5 ч, время подъема температуры 55 мин. В процессе пробоподготовки использованы одноразовые пластиковые колбы объемом 15 и 50 мл, деионизированная вода (с остаточным сопротивлением 18.2 МОм), серная (H_2SO_4 96%, EMSURE ISO, Merck), ортофосфорная (H_3PO_4 85%, ACROS) и азотная (HNO_3 65%, EMSURE ISO, Merck) кислоты, сертифицированные для ИСП-МС-анализа, а также система микроволнового разложения CEM Mars 6. Калибровка проведена с помощью стандартного многоэлементного раствора MS-68 Solution A. Для контроля чувствительности относительно матричного эффекта были использованы аликвоты растворов

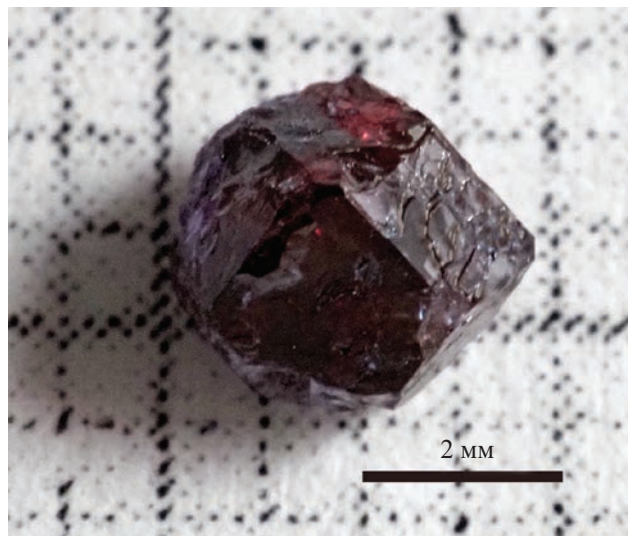


Рис. 1. Фотография монокристалла $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, освещенного светодиодной лампой (5600 K).

Sc (2 млрд⁻¹) и In (2 млрд⁻¹). Калибровка, элементный анализ и коррекция спектральных наложений были выполнены с помощью программы QTegraThermoFisher. Для получения наиболее точного и воспроизводимого результата исследование проведено трижды.

Интенсивности дифракционных отражений от монокристаллов $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ размером не более 0.3 мм измеряли при температурах 293 и 85 K на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy R (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [21]. Поглощение скорректировано с учетом формы и размеров образца с применением метода численного интегрирования Гаусса [21]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек по результатам рентгенофазового анализа

Параметр	Поликристаллический образец	Монокристаллический образец
	Основная фаза $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$	Основная фаза $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$
Пр. гр.	$Pn\bar{3}n$	
a , Å	11.0276(1)	11.0268(1)
	Побочная фаза $\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$	
Пр. гр.	$I4_1/a$	
a, c , Å	5.2733(1), 11.5744(1)	5.2714(1), 11.5658(1)

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединения номинального состава $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$

Химическая формула	$\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$	
Система, пр. гр., Z	Кубическая, $Pn\bar{3}n$, 4	
T , К	293	85
a , Å	11.0322(1)	11.0121(1)
V , Å ³	1342.72(1)	1335.40(1)
D , г/см ³	5.947	5.979
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71073	
μ , мм ^{−1}	20.92	21.03
Размер образца, мм	0.167 × 0.233 × 0.311	
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R	
Тип сканирования	ω	
Учет поглощения $T_{\min}$, $T_{\max}$	0.036, 0.268	0.051, 0.308
$\theta_{\max}$, град	70.09	70.19
Пределы h , k , l	$-28 \leq h \leq 29$, $-28 \leq k \leq 28$, $-29 \leq l \leq 28$	$-28 \leq h \leq 29$, $-28 \leq k \leq 28$, $-28 \leq l \leq 29$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{ср}}/I > 3\sigma(I)$	345450/2195, 0.12/255	352617/2004, 0.11/259
Метод уточнения	МНК по F	
Число уточняемых параметров	21	
$R(F)/wR(F)$	0.0163/0.0263	0.0148/0.0258
S	2.47	2.43
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	−1.15/0.7	−0.94/0.61

комплекса программ Jana2006 [20]. Координаты атомов неодима, молибдена и кислорода O1 и O2, которые находятся в базовых кристаллографических позициях, найдены методом charge flipping по программе Superflip [22]. Координаты атомов лития и кислорода O3 в межузельной позиции найдены в результате анализа разностных синтезов Фурье электронной плотности, рассчитанных на заключительном этапе уточнения структурной модели. Структурные параметры кристаллов уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 2. Информация об исследованной структуре депонирована в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC 2313424, 2313425).

Тепловые свойства полученных монокристаллических и поликристаллических образцов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии в атмосфере воздуха на оборудовании NETZSCH STA 449C в интервале температур 20–1000°С при скорости нагрева и охлаждения 300 град/ч.

Для исследования электрофизических свойств полученных соединений использовали метод импедансной спектроскопии. На поликристаллические образцы состава $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.15$) предварительно наносили платиновые электроды путем вжигания платиновой пасты при температуре 700°С в течение 1 ч, скорость нагрева и охлаждения печи составляла 300 град/ч. Измерения проводили на потенциостате/гальваностате Р-5Х (Electrochemical Instruments Ltd) в диапазоне

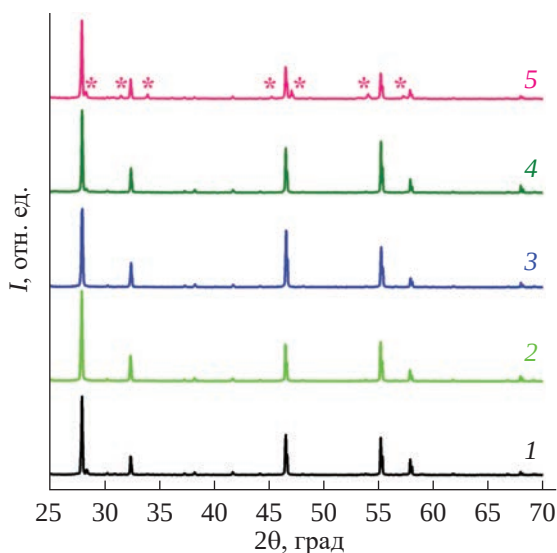


Рис. 2. Дифрактограммы монокристаллических образцов номинального состава $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ (1) и керамик $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, x : 0 (2), 0.05 (3), 0.15 (4), 0.25 (5).

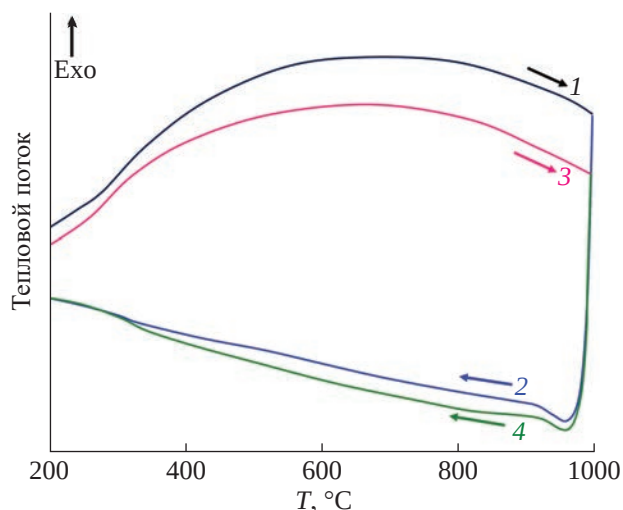


Рис. 3. Данные ДСК для монокристаллических образцов $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$ (1 – нагрев, 2 – охлаждение) и керамик $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, $x = 0.05$ (3 – нагрев, 4 – охлаждение).

частот 0.1 Гц–500 кГц в интервале температур 400–900°C в сухой и влажной атмосферах. Амплитуда сигнала составляла 150 мВ. Обработку спектров импеданса проводили с помощью программы ZView Version 3.2b.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы, полученные для монокристаллов номинального состава $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ и керамик $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$). Поликристаллические образцы с $x = 0$ и 0.05 (рис. 2, кривые 2, 3) изоструктурны. При $x = 0.15$ (рис. 2, кривая 4) появляется пик второй фазы ($\theta = 28.47^\circ$), интенсивность которого возрастает с увеличением количества лития в образце (рис. 2, кривая 5). Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием в толуоле, составила в среднем 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех синтезированных керамик.

Полнопрофильный количественный анализ проведен для литированной монокристаллической фазы $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ и поликристаллического образца $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0.15$). В результате анализа в составе каждого образца достоверно установлены две кристаллические фазы – искомая флюоритоподобная фаза, а также ранее изученная фаза $\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$ [23] (табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с новыми экспериментальными и литературными данными. Соотношения основной и побочной фаз приведены к 100% и составляют 89.2(3) и 10.8(3)% для

поликристаллического образца и 98.1(3) и 1.9(3)% для перетертого монокристалла.

ИСП-МС-анализ монокристаллических образцов номинального состава $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ подтвердил присутствие катионов лития в анализируемом растворе в количестве 1228.8, 1165.3 и 1210.6 мкг в пересчете на 1 г навески для трех повторений соответственно. Для расчета химической формулы соединения использовано усредненное по трем измерениям значение концентрации 0.12016 мас. %. Стандартное отклонение не превышает 5%. Исходя из электронейтральности соединения и с учетом возможного присутствия в структуре катионов Mo^{5+} вычислена химическая формула $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$. Исследование монокристаллических и поликристаллических образцов методом ДСК не выявило каких-либо аномалий во всей исследуемой области температур (рис. 3). Отметим, что в фазах состава $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La–Eu}$) наблюдался [17–19] обратимый фазовый переход, природа которого, очевидно, связана с фторированием таких флюоритоподобных соединений.

Для проверки гигроскопических свойств исследуемых фаз образцы беспримесных и литированных монокристаллов составов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ и $\text{Li}_{0.216}^+\text{Nd}_{4.784}^{3+}\text{Mo}_{3-z}^{6+}\text{Mo}_z^{5+}\text{O}_{16.284-z/2}^{2-}$, а также керамики $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$) были выдержаны две недели в дистиллированной воде при комнатной температуре. Затем образцы сушили на воздухе в течение суток для удаления воды с поверхности, после чего нагревали в атмосфере

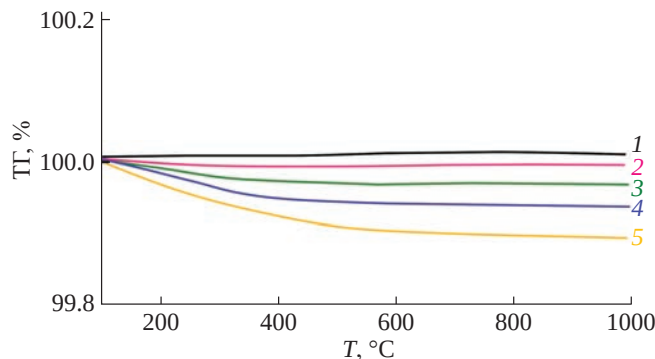


Рис. 4. Данные термогравиметрии (ТГ) для монокристаллических образцов, исходного $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ (1) и литированного $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ (2), а также керамик $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, x : 0 (3), 0.05 (4), 0.15 (5).

воздуха в интервале температур от комнатной до 1000 °C (рис. 4). Как беспримесный, так и литийсодержащий монокристаллические образцы демонстрируют потери массы (кривые 1, 2). Возможно, что малое содержание лития в структуре соединений не оказало существенного влияния на способность исследуемых фаз к абсорбции воды. Наблюдаются потери массы всех поликристаллических образцов (кривые 3–5) в диапазоне до 300–400 °C, связанные с испарением воды из пор керамик, что хорошо согласуется с полученными значениями коэффициентов пористости образцов.

Строение монокристаллов $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ изучено методом РСА при температурах 293 и 85 К. При понижении температуры структурный фазовый переход не выявлен. Поиск элементарной ячейки в исследованном монокристалле завершился выбором кубической ячейки с параметром $a = 11.0322(1)$ Å при комнатной температуре, что позволило проиндексировать более 83.26% измеренных рефлексов, и $a = 11.0121(1)$ Å при 85 К, что позволило проиндексировать более 85% измеренных рефлексов. Полученные параметры элементарной ячейки соотносятся с параметром элементарной ячейки флюорита CaF_2 как $a \approx 2a_f$ ($a_f = 5.5$ Å). Элементарная ячейка кубической решетки $\text{Li}_y\text{Nd}_{5-y}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ содержит пять независимых в группе симметрии $Pn3n$ основных атомных позиций: Nd1, смешанную (Nd2, Li2), Mo, O1 и O2, и одну межузельную позицию O3 (рис. 5). На этапе уточнения координат и тепловых параметров атомов Nd1, Nd2, Mo, O1, O2 в анизотропном приближении и O3 в изотропном приближении были уточнены параметры заселенности атомами Nd1, Nd2 и Mo своих кристаллографических позиций и выявлена неполная заселенность позиции атома Nd2. Уточнение заселенности смешанной позиции атомами Nd2 и Li2 осуществляли в предположении, что она заселена совместно атомами неодима

и лития на 100%. Получены следующие значения заселенности позиции атомами неодима и лития в структуре: Nd2 – 89.2(2)%, Li2 – 10.8%.

Обращает на себя внимание тот факт, что атомы примеси (лития) не входят в позицию Nd1, как и в полученных ранее соединениях $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, легированных атомами свинца [12] или кальция [14]. Таким образом, независимо от размера катиона примеси, входящей в структуру соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$, ей свойственно замещение редкоземельного элемента только в одной из двух его кристаллографических позиций в структуре, а именно Nd2. Полученная по значениям заселенности позиций атомов химическая формула исследованного монокристалла $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$ соответствует данным ИСП-МС о количественном составе катионов в структуре. Что касается содержания атомов кислорода в образце, то следует отметить, что в структуре изученного монокристалла частная позиция O1 (16f) заселена с вероятностью 100%, в общей позиции O2 (48i) есть вакансии ($q\text{O2} = 0.83(2)$), а заселенность позиции O3 (2a) ~0.14(2). Для электронейтральности химической формулы исследованного соединения недостаточно количества атомов кислорода, которые локализованы в основных кристаллографических позициях и в межузельной позиции. Анализ разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурной модели, выявил остаточные пики электронной плотности на расстоянии ~0.6 Å от атома O2. К сожалению, локализовать и уточнить эти позиции было невозможно.

Температурные зависимости проводимости беспримесного и литированного поликристаллических образцов $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.15$), полученные в сухом и влажном воздухе, показаны на рис. 6. В области высоких температур проводимость беспримесных фаз превышает 10^{-2} См/см, что согласуется с данными [2, 3]. Допирование керамик литием привело к незначительному снижению их общей проводимости за счет появления кислородных вакансий в структуре и небольшого уменьшения количества межузельного кислорода. Тем не менее, поскольку концентрация лития в фазах невелика, заметного ухудшения транспортных характеристик не наблюдается. Также не изменяются величина и характер проводимости соединений $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.15$) при переходе к измерениям во влажной атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в виде керамик и монокристаллов синтезированы литированные редкоземельные молибденсодержащие оксиды состава $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$). Новые фазы охарактеризованы с помощью РФА, термогравиметрии, ДСК и импедансной спектроскопии. Оценена относительная

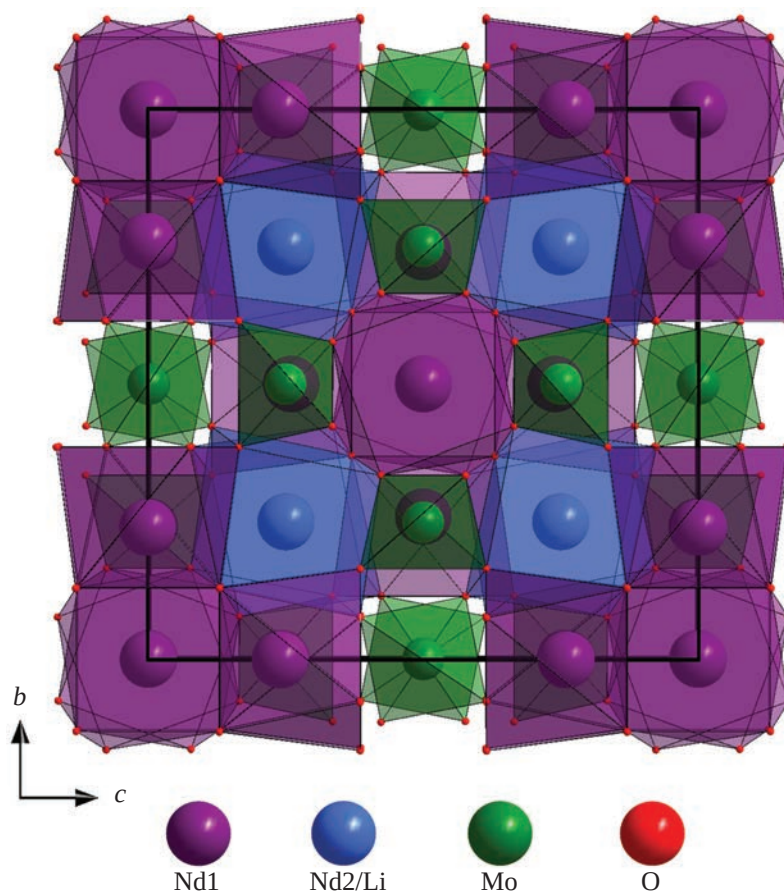


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$ на плоскость bc .

плотность керамик, которая составила 95% от теоретической (рентгеновской) плотности для всех образцов. Рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов показал, что атомы лития локализуются вблизи позиций атомов неодима. Полученная по значениям заселенности кристаллографических позиций атомов химическая формула исследованного монокристалла $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$, что соответствует данным ИСП-МС. Небольшая концентрация лития в исследуемых фазах не повлияла на их способность к диссоциативному поглощению воды и протонному переносу, но привела к незначительному снижению общей проводимости литированных керамик.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00221) с использованием оборудования Центра коллективного пользования КККиФ “Структурная диагностика материалов”. Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4). Н.В. Лысков выражает благодарность научно-образовательной группе НИУ ВШЭ (проект № 23-00-001).

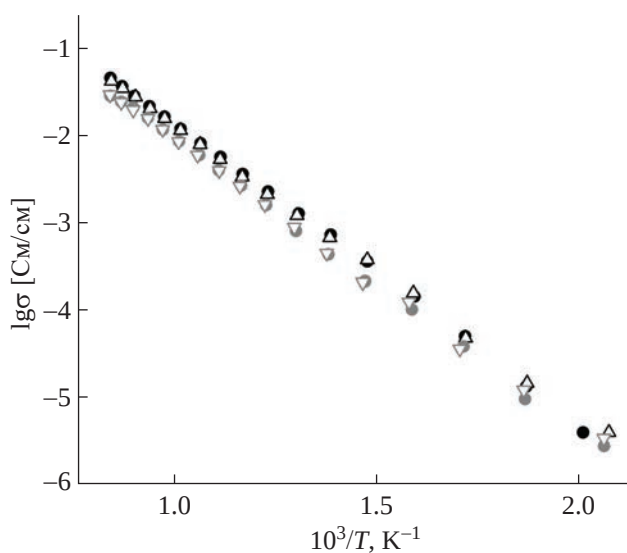


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости керамик $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$ при $x = 0, 0.15$ (темные и светлые символы соответственно), измеренные в сухом (закрашенные символы) и влажном (пустые символы) воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert P.-H., Michel P., Thozer A. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. V. 276. P. 1779.
2. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. // Chem Mater. 1989. V. 1. P. 253.
<https://doi.org/10.1021/cm00002a017>
3. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
4. Lyskov N.V., Kotova A.I., Petukhov D.I. et al. // Russ. J. Electrochem. 2022. V. 58. № 11. P. 989.
<https://doi.org/10.1134/S102319352211009X>
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
6. Istomin S.Y., Kotova A.I., Lyskov N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1291.
<https://doi.org/10.1134/S003602361810008X>
7. Lyskov N.V., Kotova A.I., Istomin S.Y. et al. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 2. P. 93.
<https://doi.org/10.1134/S102319352002010X>
8. Jacas Biendicho J., Playford H.Y., Rahman S.M.H. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 12. P. 7025.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
9. Faurie J.P., Kohlmuller R. // Rev. Chim. Min. 1971. V. 8. P. 241.
10. Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 12. P. 2974.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.015>
11. Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A. et al. // Z. Kristallogr. 2012. V. 227. № 12. P. 869.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
12. Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al. // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. № 2. P. 186.
<https://doi.org/10.1107/S2052520615003315>
13. Алексеева О.А. Дис. “Прецизионный рентгено-структурный анализ локальных атомных конфигураций, определяющих физические свойства монокристаллов сложных оксидов”... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИЦ “КИ”, 2022.
14. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 314.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.013>
15. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 127.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518010212>
16. Faurie J.P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. V. 11. P. 3865.
17. Voronkova V., Kharitonova E., Orlova E. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 11. P. 6414.
<https://doi.org/10.1111/jace.17374>
18. Orlova E.I., Sorokin T.A., Baldin E.D. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 324. P. 124078.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124078>
19. Orlova E., Sorokin T., Pustovit A. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 40. P. 18729.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ03033D>
20. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
21. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
22. Palatinus L. // Acta Cryst. B. 2013. V. 69. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S2052519212051366>
23. Kolitsch U. // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. № 8. P. 449.
<https://doi.org/10.1524/zkri.216.8.449.20358>

**STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF LITHIUM-
DOPED FLUORITE-LIKE MOLYBDATES $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$**

© 2024 E. I. Orlova^{1,2,*}, M. P. Trukhacheva^{1,2}, T. A. Sorokin², V. B. Kvartalov²,
A. M. Antipin², N. V. Lyskov^{3,4}, E. P. Kharitonova^{1,2}, N. E. Novikova^{2,*},
N. I. Sorokina², O. A. Alekseeva², V. I. Voronkova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

³*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

⁴*HSE University, Moscow, Russia*

*Correspondence to: agapova@polly.phys.msu.ru

** Correspondence to: natnov@crys.ras.ru

Rare-earth molybdenum-containing oxides of nominal composition $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$) with a fluorite-derived structure were first obtained as single crystals from a melt solution and by solid-phase synthesis in air as polycrystalline samples. The new phases were characterized by X-ray phase analysis, synchronous thermal analysis, and impedance spectroscopy. X-ray structural analysis showed that lithium atoms are localized near the positions of rare-earth cations. The chemical formula of the investigated single crystal was determined as $\text{Li}_{0.216}\text{Nd}_{4.784}\text{Mo}_3\text{O}_{14.1+\delta}$. A small amount of lithium did not significantly affect the ability of the studied phases to undergo dissociative water absorption but led to a decrease in the total conductivity of lithium-doped $\text{Li}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ ceramics.

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.26

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ БЕЛКА IHF В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. А. М. Гордиенко^{1,*}, Л. А. Дадинова¹, М. В. Петухов^{1,2,3}, А. А. Можжев^{1,2},
В. А. Манувер^{4,5}, В. Н. Лазарев^{4,5}, Э. В. Штыкова¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт биоорганической химии РАН им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁴Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. Ю.М. Лопухина ФМБА России,
Москва, Россия

⁵Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*E-mail: alex.gor99@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Олигомерное состояние нуклеоид-ассоциированного белка IHF (Integration Host Factor) играет существенную роль в организации и компактизации бактериального нуклеоида, а также в процессе возникновения резистентности бактерий к неблагоприятным условиям среды, в том числе к антибиотикам. Хотя IHF был идентифицирован более 25 лет назад, молекулярные механизмы его участия в таких процессах остаются малоизученными. В данном исследовании с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния впервые выявлены различные олигомерные формы IHF в водной среде в зависимости от наличия катионов металлов. Обнаружено, что присутствие ионов Mg^{2+} и K^{+} препятствует формированию олигомеров IHF высокого порядка. Полученные данные могут быть полезными при разработке стратегий преодоления устойчивости бактерий к лекарственным препаратам.

DOI: 10.31857/S0023476124020105, EDN: YSYOUV

ВВЕДЕНИЕ

Хромосомы бактерий представляют собой кольцевые молекулы ДНК и играют ключевую роль во всех клеточных процессах [1]. Они содержат генетический код, обеспечивающий синтез белков, и определяют особенности наследственности и изменчивости бактерий. Размеры ДНК бактериальной хромосомы варьируются в среднем от 1 до 5 миллионов пар оснований (п.о.) и имеют длину ~1–2 мм, что однозначно требует ее упаковки в компактную структуру, не превышающей объем клетки. Сворачивание или компактизация бактериальных хромосом осуществляется с помощью таких механизмов, как молекулярный краудинг и суперспирализация ДНК [2]. Эти процессы тесно связаны с нуклеоид-ассоциированными белками (Nucleoid-Associated Proteins, NAP). NAP часто называют гистонотипными белками, так как они обладают функциями, схожими с функциями

гистонов, упаковывающими ДНК эукариот, хотя гистонами эти белки не являются. Они играют решающую роль в пространственной организации и компактизации нуклеоида, а также обеспечивают такие процессы, как репликация, рекомбинация, транспозиция и транскрипция [3, 4].

Существует множество различных NAP, которые синтезируются в разных количествах в различные периоды жизни и роста бактерий [5]. Эти периоды делятся на несколько фаз. Когда количество питательных веществ находится в избытке, бактерии находятся в стадии экспоненциального роста. При недостатке питательных веществ наступает этап стационарного роста, когда темпы роста популяции и смертности приблизительно равны. В зависимости от периода жизненного цикла бактерий происходят структурные изменения нуклеоида, в которых участвуют необходимые для данной фазы NAP. Особые изменения нуклеоида бактерий наблюдаются в поздней стадии стационарной фазы

роста при формировании кристаллической формы генома [6]. Феномен образования кристаллов в живых клетках привлекает огромное внимание исследователей прежде всего из-за возможности сохранения жизнеспособности бактерий при самых неблагоприятных условиях в течение длительного периода. В фазе кристаллизации наиболее распространенными нуклеоид-ассоциированными белками являются белок **IHF** (Integration Host Factor) [7] и белок **Dps** (DNA – binding protein from starved cells) [8] с существенным преобладанием последнего [9]. Известно, что в этих условиях формирование устойчивых кристаллических комплексов Dps-ДНК предотвращает разрушение бактериального генома при воздействии различных стрессовых факторов, в том числе антибиотиков, т.е. приводит к устойчивости бактерий к лекарственным средствам [10]. Отметим, что проблема бактериальной резистентности к антибиотикам в настоящее время является весьма актуальной.

Хотя белки Dps и IHF тесно связаны друг с другом, так как они одновременно сосуществуют на поздней стационарной стадии роста бактерий при существенном снижении количества остальных NAR, роль IHF в процессе биокристаллизации остается невыясненной. В [11] на основании структурных исследований с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (**МУРР**) было показано, что IHF образует олигомеры в виде цепочек, что в соответствии с функциональными свойствами этого белка, который стягивает соседние нити ДНК, может приводить к ее слоевой укладке. При продолжении стрессового воздействия молекулы IHF заменяются на Dps, и формируется защитный кристаллический Dps–ДНК-комплекс.

Однако не менее важен и обратный переход, т.е. возвращение к транскрипционно активной структуре нуклеоида, когда клетки могут перейти к экспоненциальной фазе и будут способны продолжать свою метаболическую активность. Оба процесса, как формирование биокристаллов, так и выход из этого состояния, зависят от изменения факторов окружающей среды. Например, в [12] показано, что повышение pH и концентрации $MgCl_2$ приводит к переключению связывания ДНК с Dps на IHF-связывание и распаду кристаллического Dps–ДНК-комплекса. Однако в настоящее время эти процессы остаются мало изученными и прежде всего необходимо исследовать структурные особенности отдельных нуклеоид-ассоциированных белков в различных условиях. Особенно это касается IHF как белка-предшественника процесса биокристаллизации.

Первоначально IHF был обнаружен как важный кофактор сайт-специфической рекомбинации фага λ [13]. Кристаллическая структура белка IHF показывает, что это облигатный гетеродимер, состоящий из переплетенных α - и β -субъединиц массой

около 11 и 10.5 кДа соответственно. Каждая субъединица IHF представляет собой α -спираль, соединенную с β -слоями, вытянутыми в пространстве в виде длинных, подвижных β -тяжей – “рук”. Эти “руки” содержат на конце консервативный аминокислотный остаток пролина, который позволяет изгибать ДНК путем встраивания между парами оснований, и облегчают обертывание ДНК вокруг белка. Благодаря электростатическим взаимодействиям между фосфатной основой ДНК и катионными аминокислотами IHF образуется сайт связывания длиной ~35 п.о. При этом IHF преимущественно связывается с консенсусной последовательностью из 13 п.о. 5'-(A/T)ATCAANNNTT(A/G)-3' (где N – это любой нуклеотид) [14].

Связывание IHF и ДНК происходит с помощью механизмов, чувствительных к факторам окружающей среды, например присутствию ионов K^+ и Mg^{2+} [15]. По результатам калориметрических исследований термодинамики процессов связывания IHF с ДНК с помощью изотермического титрования показана возможность неспецифического связывания при низкой концентрации KCl и высокой стехиометрии IHF–ДНК [16].

Таким образом, для глубокого понимания роли IHF в процессе биокристаллизации и возникновения резистентности бактерий к антибиотикам необходимо проведение структурных исследований этого белка в различных условиях. Цель данной работы – последовательное определение функциональных и структурных особенностей поведения IHF в водной среде, содержащей катионы Mg^{2+} и K^+ . Для достижения поставленной цели использовали МУРР, позволяющее изучать структуру биологических макромолекул в растворе, т.е. в условиях, максимально приближенных к физиологическим [17]. Этот метод используется для получения трехмерных структур низкого разрешения и позволяет оценить олигомерное состояние белков и белковых комплексов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образца IHF. Экспрессию и очистку IHF проводили по методике, описанной в [11].

Растворы белка IHF переводили в буферы 10 mM Трис (буфер I), 20 mM Трис, 50 mM KCl, 2 mM $MgCl_2$ (буфер II) при pH 7.5 и концентрировали до 4.8 и 10 мг/мл.

Образцы перед измерениями центрифугировали в течение часа в охлаждаемой настольной центрифуге для избавления от возможных крупных агрегатов.

Эксперимент и анализ данных МУРР. Исследование нуклеоид-ассоциированного белка IHF с помощью МУРР проводили на станции “БиоМУР”

[18, 19] Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) в геометрии на пропускание. Исследовали образцы при концентрациях 4.8 и 10 мг/мл в буферных растворах, которые помещали в тонкостенные кварцевые капилляры диаметром 2 мм, с толщиной стенок 0.01 мм. Для регистрации рентгенограмм использовали двухкоординатный детектор DECTRIS Pilatus3 1M с площадью рабочей поверхности 168.7×179.4 мм, разрешением 981×1043 точек и размером пикселя 172 мкм, установленный на расстоянии ~ 750 мм от образца. Интенсивность рассеяния $I(s)$ была измерена в области значений векторов рассеяния $0.09 < s < 4 \text{ нм}^{-1}$, где $s = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, $\lambda = 0.1445 \text{ нм}$ – длина волны рассеяния. Для каждого образца с целью контроля возможных радиационных повреждений сняли по 12 экспериментальных кривых рассеяния со временем экспозиции 300 с каждая (суммарное время облучения 60 мин). Радиационного повреждения обнаружено не было. Точную калибровку угловой шкалы осуществляли в программе Fit2D [20]. В качестве стандарта угловой калибровки использовали бегенат серебра.

Первичную обработку полученных данных (усреднение кривых рассеяния, вычитание усредненной кривой рассеяния буферного раствора из усредненной кривой рассеяния белка и получение основных интегральных характеристик) проводили с помощью программы PRIMUS [21]. Дальнейшую обработку данных проводили с помощью программного комплекса ATSAS [22].

Для каждого рассматриваемого образца в анализе использовали наиболее информативно полезный интервал волновых векторов для избегания ошибочной интерпретации данных ввиду возможных шумов и погрешностей. Для этого использовали формализм выборки Шеннона и программу SHANUM [23].

Радиусы инерции рассчитывали как усредненные величины, рассчитанные с помощью программы косвенного преобразования GNOM [24], также с ее помощью определены функции распределения по расстояниям $p(r)$, которые являются важнейшими структурными характеристиками белков и которые можно выразить с помощью обратного фурье-преобразования интенсивности рассеяния в виде

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s r I(s) \sin(sr) ds. \quad (1)$$

Эта функция содержит информацию о форме и структуре образца, с ее помощью можно оценить максимальный размер $D_{\max}$ из условия, что $p(r) = 0$ при $r > D_{\max}$.

Еще одна из самых важных интегральных характеристик, определяющая объем рассеивающих частиц, – это инвариант Порода (породовский объем) V_p [25], который рассчитывали по анализу полной кривой рассеяния с помощью программы PRIMUS.

Молекулярную массу определяли исходя из установленного эмпирического соотношения между породовским объемом V_p и молекулярной массой $M_{\text{экс}}$, которое в среднем для белков составляет 1.65 [26].

Для расчета интенсивности рассеяния из атомной структуры объекта использовали программу CRY SOL [27], которая также приближает теоретическую кривую рассеяния к экспериментальным данным. В программе используется мультипольное разложение амплитуд рассеяния при расчете сферически усредненной картины рассеяния с варьированием контраста гидратной оболочки. Теоретическая кривая рассеяния рассчитывается так, чтобы минимизировать несоответствие (невязку) χ^2 между расчетным рассеянием и экспериментальными данными:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_j \left[\frac{I_{\text{exp}}(s_j) - c I_{\text{calc}}(s_j)}{\sigma(s_j)} \right]^2, \quad (2)$$

где N – число экспериментальных точек, $I_{\text{exp}}(s_j)$ и $\sigma(s_j)$ – экспериментальные интенсивности и их ошибки, $I_{\text{calc}}(s_j)$ – интенсивность, вычисленная от модели, c – шкалирующий множитель.

Моделирование структуры олигомеров IHF осуществляли с помощью программы NEMIX. Алгоритм программы заключается в том, что изначально моделируется структура, в которой каждый последующий строительный блок получается из предыдущего путем подобного трансформирования первого блока для получения второго из первого, третьего из второго и т.д. Затем рассчитываются все возможные конфигурации таких строительных блоков внутри олигомера, и с помощью их линейной комбинации приближаются экспериментальные данные МУРР. В настоящей работе при моделировании исходным строительным блоком был гетеродимер IHF (PDB ID: 1ihf).

Для количественной оценки и анализа состава равновесных смесей, полученных в NEMIX, использовали программу OLIGOMER [28]. Алгоритм OLIGOMER основан на представлении кривых МУРР как линейной комбинации от различных компонентов равновесной смеси, где минимизируется расхождение χ^2 между экспериментальными и предсказанными кривыми рассеяния от равновесной смеси и оцениваются объемные доли v_k каждого компонента в растворе. Интенсивность рассеяния представляется по формуле

$$I(s) = \sum_{k=1}^K v_k I_k(s), \quad (3)$$

где K — число компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием формализма Шеннона [29] для анализа и обработки экспериментальных данных белка IHF были выбраны наиболее информативные интервалы волновых векторов $0.14 < s < 3.6 \text{ нм}^{-1}$ согласно табл. 1, где N — число шенновских каналов:

$$N = \frac{s}{\Delta s}, \text{ где } \Delta s = \frac{\pi}{D_{\max}}.$$

Важно обратить внимание на уширение каналов в формализме Шеннона при добавлении в раствор ионов магния и калия, что свидетельствует о различии максимальных размеров белка в зависимости от состава буферного раствора. В данном случае наблюдается уменьшение размера белка в растворе, который содержит ионы металлов.

На рис. 1а представлены экспериментальные кривые малоуглового рассеяния от белка IHF при концентрациях 4.8 и 10 мг/мл в буферах I и II.

Из анализа экспериментальных кривых наблюдается увеличение интенсивности в малых углах, что может свидетельствовать о возможной олигомеризации IHF. При этом в растворах могут присутствовать олигомеры различных степеней.

Поскольку в работе использовали буферы с разным химическим составом и, соответственно, разным воздействием на конформацию белка, для анализа свернутости и упорядоченности белка в растворе был построен график Кратки (рис. 1в) [30]. Характерный колоколообразный вид графика указывает на компактность белка в растворе.

Максимумы функций распределения по расстояниям $p(r)$ оказались смещены влево, что характерно для сильно вытянутых рассеивающих объектов. Наличие пиков на спаде функции может свидетельствовать о наличии некоторых повторяющихся структурных форм, расположенных на

Таблица 1. Характеристики информативности данных в формализме Шеннона

Образец	N , число каналов
10 мг/мл в буфере I	22
4.8 мг/мл в буфере I	16
10 мг/мл в буфере II	12
4.8 мг/мл в буфере II	9

определенных расстояниях друг от друга. Причем для белка IHF в буфере I, т.е. при отсутствии ионов магния и калия, эти пики выражены ярче и максимальные размеры $D_{\max}$ оказываются значительно больше (рис. 1б), что подтверждается анализом экспериментальных кривых в формализме Шеннона.

Интегральные структурные характеристики нуклеоид-ассоциированного белка IHF. С помощью программы PRIMUS провели анализ интегральных характеристик образцов, результаты которого представлены в табл. 2.

Так как у данных образцов предполагалась полидисперсность, т.е. наличие различных олигомерных форм, радиусы инерции R_g определяли не с помощью графика Гинье [31], а как усредненные величины, рассчитанные программой GNOM из функций распределения по расстояниям $p(r)$. Теоретическое значение радиуса инерции R_g , полученное с помощью CRY SOL из кристаллической структуры IHF (PDB ID: 1ihf) для его гетеродимера, составляет 2.1 нм, что существенно ниже полученных значений в результате анализа экспериментальных данных МУРР. Усредненные максимальные размеры $D_{\max}$, которые оценивали с помощью функций распределения по расстояниям $p(r)$ (рис. 2б), оказались намного больше геометрического размера кристаллической структуры гетеродимера IHF, который составляет 6.6 нм, причем особенно выделяется увеличение максимального размера белка в случае отсутствия в растворе ионов магния и калия. Также наблюдается зависимость структурных инвариантов от состава буфера, в котором проводили исследования. Полученные молекулярные массы $M_{\text{эсп}}$

Таблица 2. Интегральные структурные характеристики (инварианты МУРР) нуклеоид-ассоциированного белка IHF в растворе

Образец	R_g , нм	V_p , нм ³	$M_{\text{эсп}}$, кДа	$D_{\max}$, нм
10 мг/мл в буфере I	6.7 ± 1	122 ± 14	74 ± 10	25
4.8 мг/мл в буфере I	3.9 ± 0.6	59 ± 6	36 ± 4	18
10 мг/мл в буфере II	3.01 ± 0.3	46 ± 5	28 ± 3	13
4.8 мг/мл в буфере II	2.85 ± 0.3	43 ± 4	26 ± 3	13

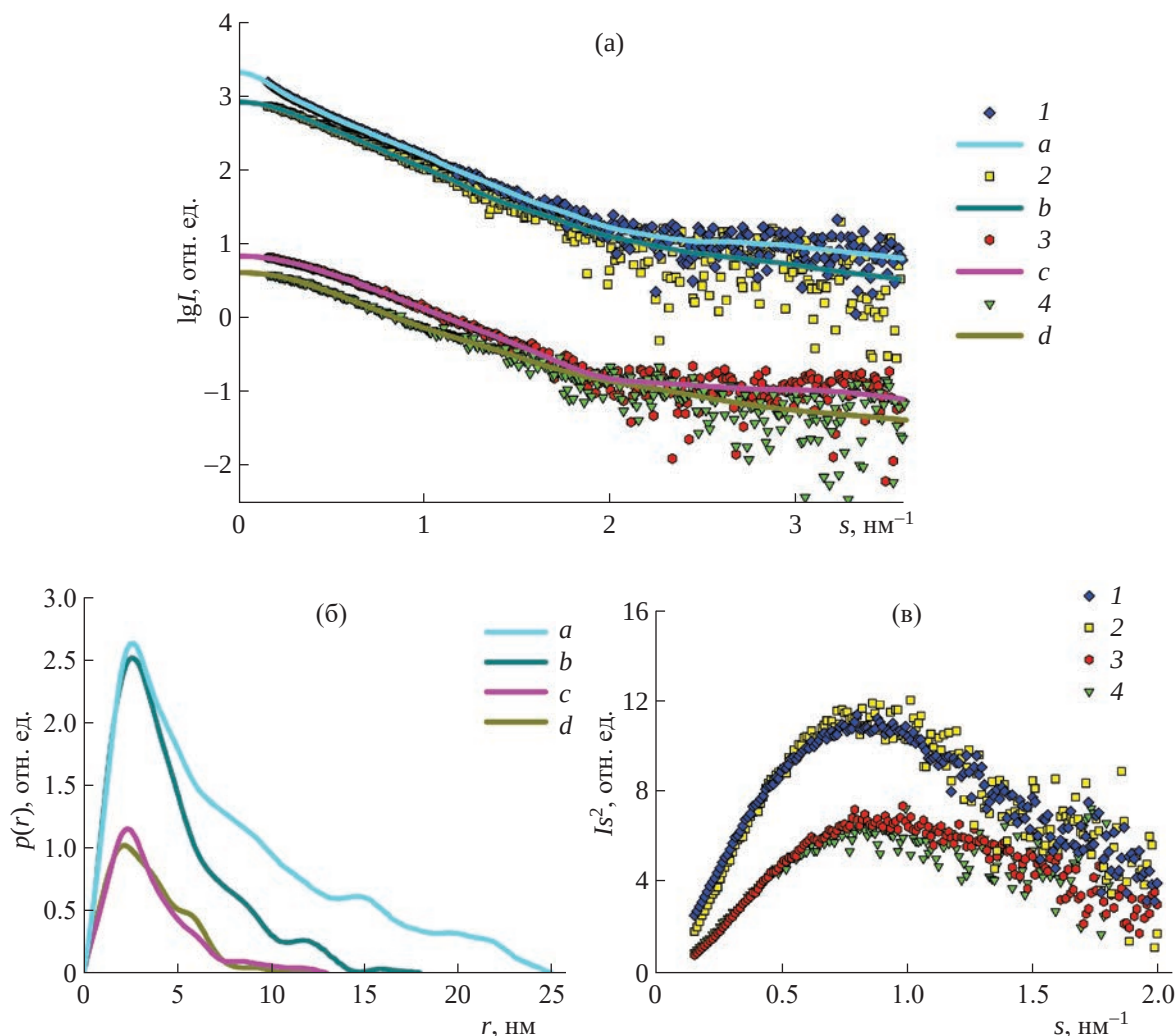


Рис. 1. Анализ кривых МУРР от белка INF: а – экспериментальные кривые малоуглового рассеяния от INF: 1 – концентрация 10 мг/мл в буфере I, 2 – концентрация 4.8 мг/мл в буфере I, 3 – концентрация 10 мг/мл в буфере II, 4 – концентрация 4.8 мг/мл в буфере II; а, b, c, d – соответствующие кривые, рассчитанные от функции распределения расстояниям (цветовая гамма соответствует парным функциям). Кривые разнесены по вертикали для лучшей визуализации; б – функции распределения по расстояниям $p(r)$: а, b, c, d соответствуют концентрациям 1, 2, 3, 4 на панели а; в – графики в координатах Кратки: 1, 2, 3, 4 соответствуют концентрациям панели а.

(табл. 2) также значительно отличаются от теоретической массы димера INF, которая составляет 21.5 кДа. Таким образом, в растворе присутствуют частицы со степенью олигомеризации больше димера.

Можно предположить, что в растворе присутствует смесь различных олигомеров INF с исходной структурной единицей, представленной димером. Таблица 2 демонстрирует явную зависимость структурных инвариантов от состава буфера, в котором проводили исследования. Для растворов, в которых присутствуют ионы металлов, такие как магний и калий, менее выражен процесс олигомеризации: основные интегральные структурные

характеристики INF наиболее близки к характеристикам исходного гетеродимера. В образцах с белком INF в буфере I, т.е. в отсутствие катионов металлов, олигомеризация более выражена, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рассеяния в самых малых углах. В данном случае возможно образование агрегатов или больших олигомеров, что особенно заметно при увеличении концентрации белка в растворе.

Для белка Dps при добавлении и повышении концентрации $MgCl_2$ и KCl его связывание с ДНК нарушается [12], в то время как для белка INF это может оказывать существенно другое влияние, что отражается на его конформации и олигомеризации

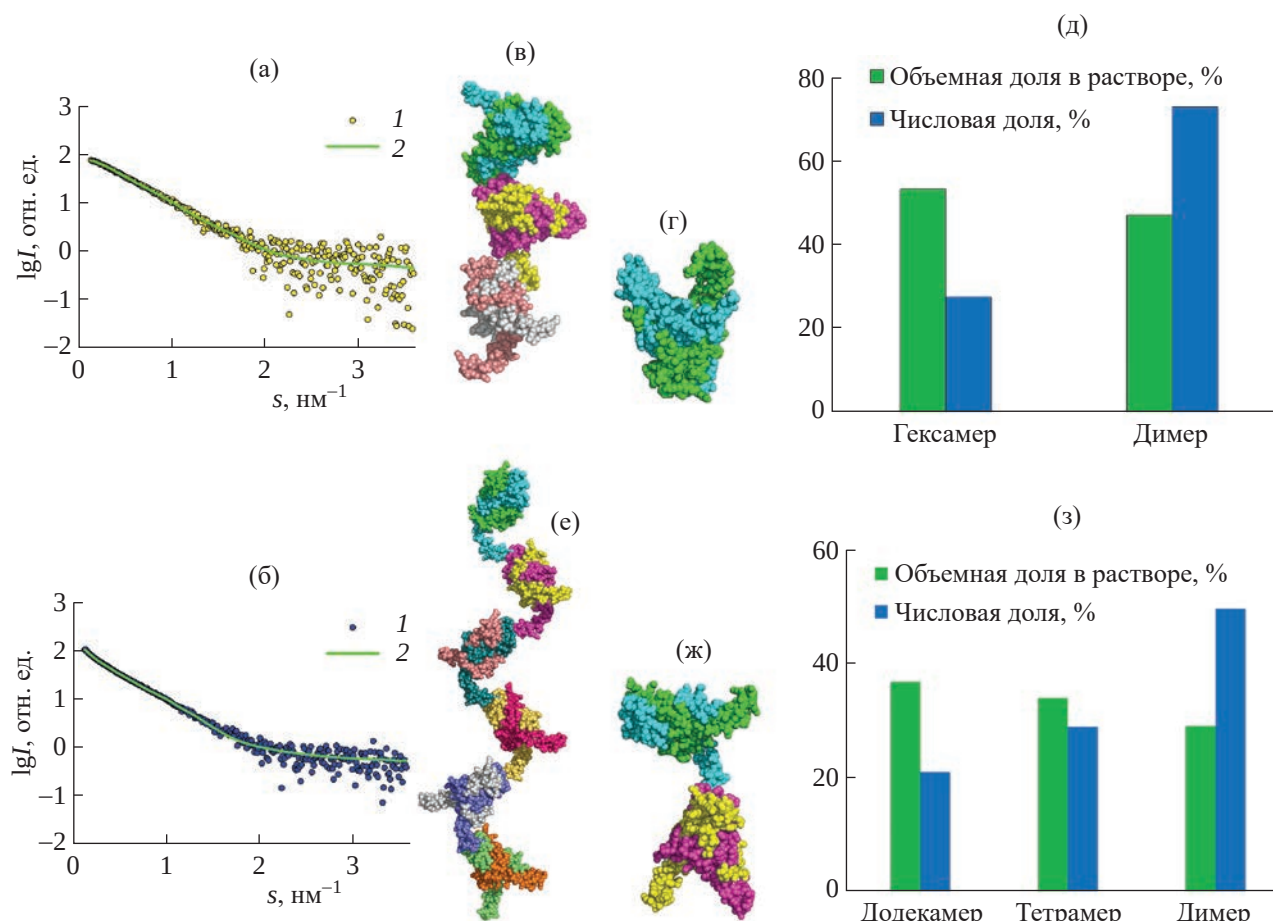


Рис. 2. Приближение экспериментальных данных МУРР равновесными смесями от INF в буфере I: а – при концентрации 4.8 мг/мл, б – при концентрации 10 мг/мл, 1 – экспериментальные данные, 2 – расчетная кривая рассеяния, полученная в программе OLIGOMER от смеси олигомеров, полученных в NEMIX; в, г – модели гексамера и димера INF при концентрации 4.8 мг/мл; е, ж – модели додекамера и тетрамера INF при концентрации 10 мг/мл; д, з – гистограммы объемных и числовых долей в равновесной смеси олигомеров.

в растворе, т.е., возможно, этот белок меняет способ связывания с ДНК. Таким образом, в поздней стационарной фазе роста бактерий в зависимости от условий среды обитания предположительно происходят реакции дифференцирования и отбора между Dps и INF для наиболее предпочтительного связывания с ДНК и организации бактериального нуклеоида в нужной архитектуре в ответ на различные стрессовые состояния.

Структурное моделирование белка INF. Согласно полученным результатам первичного анализа в образцах присутствуют олигомеры белка INF, причем в растворах, где отсутствуют Mg^{2+} и K^{+} , олигомеризация выражена ярче, и возможно образование олигомеров разных порядков.

Для оценки степени олигомеризации INF в растворе было проведено структурное моделирование по данным МУРР. С помощью программы NEMIX получены структуры белка INF для каждого из

образцов, где смоделированы различные олигомеры, состоящие из исходных димеров.

Модели, построенные NEMIX для образцов в буфере I, т.е. в отсутствие катионов металлов (рис. 2в–2ж), демонстрируют процесс олигомеризации INF в растворе. О хорошем качестве и надежности моделирования свидетельствуют значения $\chi^2 = 1.4$ и 1.5 между экспериментальной и расчетной кривой для образцов с концентрациями 4.8 и 10 мг/мл соответственно. Наблюдается выраженная концентрационная зависимость, которая проявляется в образовании крупных олигомеров при увеличении концентрации белка в растворе, что подтверждает полученные при первичном анализе данных МУРР результаты, причем образуются олигомеры разных порядков.

Для количественной оценки объемных долей каждого компонента в растворе использовали программу OLIGOMER, где наилучшее совпадение

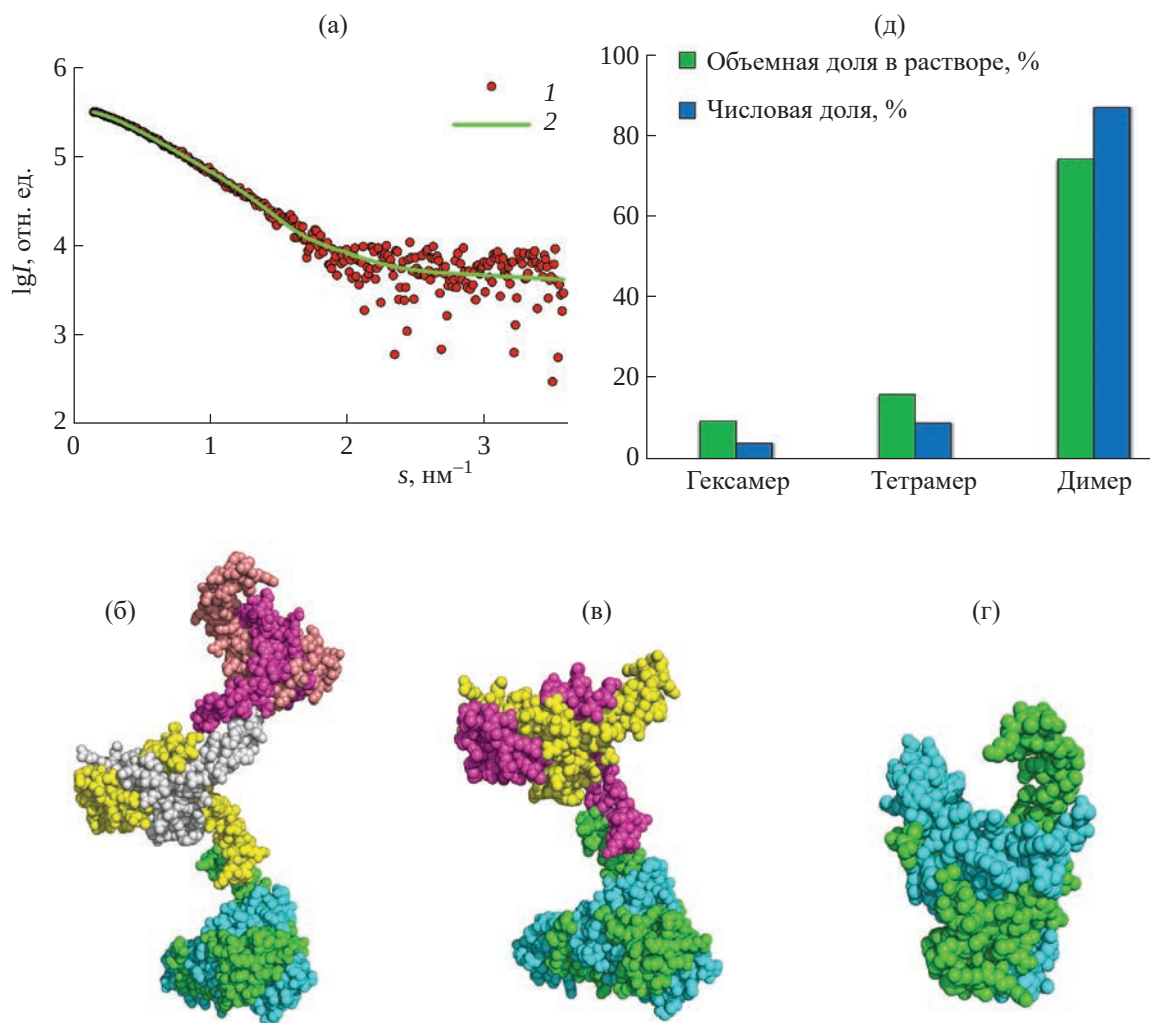


Рис. 3. Приближение экспериментальных данных МУРР равновесными смесями от ИНФ в буфере II: а – при концентрации 10 мг/мл, 1 – экспериментальные данные, 2 – расчетная кривая рассеяния, полученная в программе OLIGOMER от смеси димеров, тетрамеров и гексамеров, полученных в NEMIX ($\chi^2 = 1.7$); б – модель гексамера ИНФ, в – модель тетрамера ИНФ, г – модель димера ИНФ; д – гистограмма объемных и числовых долей олигомеров в равновесной смеси.

с экспериментальными данными (рис. 2а, 2б) дала равновесная смесь гексамеров и димеров для образца с концентрацией 4.8 мг/мл, додекамеров, тетрамеров и димеров для образца с концентрацией 10 мг/мл. Результаты анализа с помощью программы OLIGOMER наглядно представлены в виде гистограмм (рис. 2д, 2з). Однако важно учесть, что полученные объемные доли тетрамеров и гексамеров больше, чем их числовые доли в смеси. По сравнению с димером числовые доли снижаются в 2 и 3 раза для тетрамера и гексамера соответственно. Таким образом, в числовом выражении присутствие высоких олигомеров достаточно ограничено. Молекулярные массы, усредненные по всем компонентам, оказались равны 39.6 и 65.3 кДа для образца с концентрацией 4.8

и 10 мг/мл соответственно, что хорошо согласуется с массами, полученными в результате анализа полной кривой рассеяния (табл. 2).

Следующим этапом работы было определение структуры белка ИНФ в присутствии ионов магния и калия в растворе. Так как концентрационной зависимости в интервале концентраций 4.8–10 мг/мл в данном растворе не наблюдалось, для дальнейшего структурного моделирования использовали кривую при концентрации 10 мг/мл как наиболее информативную согласно формализму Шеннона. Модели, построенные с помощью программы NEMIX, представлены на рис. 3б–3г. Таким образом, с помощью компьютерного моделирования продемонстрировано, что белок ИНФ в присутствии ионов магния и калия также образует олигомеры

в растворе, что подтверждает полученные при первичном анализе результаты. Однако в данном случае степень олигомеризации ниже, чем в буфере I. Наилучшее приближение к экспериментальным данным (рис. 3а) дала смесь гексамеров, тетрамеров и димеров (рис. 3б–3г).

Количественная оценка результата представлена на гистограмме (рис. 3д). Из анализа следует, что в растворе с ионами металлов присутствуют преимущественно димеры белка INF с небольшим количеством образовавшихся тетрамеров и гексамеров. Молекулярная масса, усредненная по всем компонентам, составляет 27 кДа, что согласуется с массой, рассчитанной по полной кривой расщепления с помощью инварианта Порода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью МУРР изучены особенности процессов олигомеризации геном-ассоциированного белка INF в различных условиях. Получены кривые МУРР от растворов белка в присутствии одно- и двухзарядных металлических катионов и без них. Анализ полученных кривых и структурное моделирование позволили сделать два важных вывода: во-первых, наличие катионов Mg^{2+} и K^{+} заметно тормозит формирование крупных олигомеров, во-вторых, олигомеризация INF всегда идет по пути образования длинных белковых цепочек, а не, например, компактных глобулярных или клубковых структур. Последнее важно с точки зрения формирования структур-предшественников в процессе возникновения устойчивого кристаллического комплекса Dps–ДНК, ответственного за бактериальную резистентность к неблагоприятным внешним условиям. Цепочки INF, стягивая отдельные молекулы ДНК, способствуют их параллельной укладке, и в дальнейшем при продолжении стрессовых воздействий и лавинообразном продуцировании бактерией белка Dps происходит замена INF на Dps, что приводит к защитной кристаллизации бактериального генома. Здесь важно отметить, что этот процесс, как показало данное исследование, можно лимитировать введением катионов Mg^{2+} и K^{+} . Полученные данные будут полезны для исследования поведения и взаимодействия нуклеоид-ассоциированных белков в живых бактериальных клетках, что поможет приблизиться к решению проблемы устойчивости бактерий к лекарственным препаратам.

Авторы выражают благодарность Г. Петерсу за проведение экспериментов по МУРР.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-74-10071) в части получения образцов и их первичной характеристики, в рамках выполнения работ государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части моделирования структуры белка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dame R.T., Rashid F.-Z.M., Grainger D.C. // Nat. Rev. Genet. 2020. V. 21. P. 227. <https://doi.org/10.1038/s41576-019-0185-4>
2. Rohs R., West S., Sosinsky A. et al. // Nature. 2009. V. 461. P. 1248. <https://doi.org/10.1038/nature08473>
3. Shahul Hameed U.F., Liao C., Radhakrishnan A.K. et al. // Nucl. Acids Res. 2019. V. 47. P. 2666. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1299>
4. Bai L., Morozov A.V. // Trends Genet. 2010. V. 26. P. 476. <https://doi.org/10.1016/j.tig.2010.08.003>
5. Wang W., Li G.W. Chen C. et al. // Science. 2011. V. 333. P. 1445. <https://doi.org/10.1126/science.1204697>
6. Frenkiel-Krispin D., Ben-Avraham I., Englander J. et al. // Mol. Microbiol. 2004. V. 51. P. 395. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2958.2003.03855.x>
7. Rice P.A., Yang S., Mizuuchi K. et al. // Cell. 1996. V. 87. P. 1295. [https://doi.org/10.1016/S0092-8674\(00\)81824-3](https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)81824-3)
8. Grant R., Filman D., Finkel S. et al. // Nat. Struct. Mol. Biol. 1998. V. 5. P. 294. <https://doi.org/10.1038/nsb0498-294>
9. Luijsterburg M.S., Noom M.C., Wuite G.J. et al. // J. Struct. Biol. 2006. V. 156. P. 262. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.05.006>
10. Frenkiel-Krispin D., Minsky A. // J. Struct. Biol. 2006. V. 156. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.05.014>
11. Дадинова Л.А., Петухов М.В., Гордиенко А.М. et al. // Биохимия. 2023. Т. 88. № 5. С. 785. <https://doi.org/10.31857/S032097252305007X>
12. Lee S.Y., Lim C.J., Droge P. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 5. P. 18146. <https://doi.org/10.1038/srep18146>
13. Nash H.A., Robertson C.A. // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. P. 9246. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)52537-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)52537-6)
14. Hales L.M., Gumport R.I., Gardner J.F. // J. Bacteriol. 1994. V. 176. P. 2999. <https://doi.org/10.1128/jb.176.10.2999-3006.1994>
15. Lin J., Chen H., Dröge P. et al. // PLoS One. 2012. V. 7. № 11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049885>
16. Holbrook J.A., Tsodikov O.V., Saecker R.M. et al. // J. Mol. Biol. 2001. V. 310. № 2. P. 379. <https://doi.org/10.1006/jmbi.2001.4768>
17. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering. New York: Plenum Press, 1987. 335 p.
18. Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 945.

- P. 162616.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162616>
19. *Peters G.S., Gaponov Y.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1025. P. 166170.*
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.166170>
 20. *Hammersley A.P. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 646.*
<https://doi.org/10.1107/S1600576716000455>
 21. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.*
<https://doi.org/10.1107/S0021889803012779>
 22. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343.*
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
 23. *Konarev P.V., Svergun D.I. // IUCr J. 2015. V. 2. P. 352.*
<https://doi.org/10.1107/S2052252515005163>
 24. *Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.*
<https://doi.org/10.1107/S0021889892001663>
 25. *Porod G. Small-Angle X-Ray Scattering ed O Glatter and O Kratky. London: Academic, 1982.*
 26. *Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. № 2. P. 342.*
<https://doi.org/10.1107/S0021889812007662>
 27. *Svergun D.I., Barberato C., Koch M.H.J. // J. Appl. Cryst. 1995 V. 28. P. 768.*
<https://doi.org/10.1107/S0021889895007047>
 28. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.*
<https://doi.org/10.1107/S0021889803012779>
 29. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 278 с.*
 30. *Jacques D.A., Guss J.M., Svergun D.I. et al. // Acta Cryst. D. 2012. V. 68. P. 620.*
<https://doi.org/10.1107/S0907444912012073>
 31. *Guinier A. // Ann. Phys. 1939. V. 12. P. 161.*

OLIGOMERIZATION OF IHF PROTEIN IN THE PRESENCE OF METAL CATIONS

© 2024 A. M. Gordienko^{1,*}, L. A. Dadinova¹, M. V. Petoukhov^{1,2,3},
 A. A. Mozhaev^{1,2}, V. A. Manuvera^{4,5}, V. N. Lazarev^{4,5}, E. V. Shtykova¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

²*Shemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

³*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

⁴*Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia*

⁵*Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia*

* Correspondence to: alex.gor99@mail.ru

The oligomeric state of the nucleoid-associated protein IHF (integration host factor) plays a significant role in organizing and compacting bacterial nucleoids, as well as in the process of bacterial resistance to adverse environmental conditions, including antibiotics. Although IHF was identified more than 25 years ago, the molecular mechanisms of its involvement in such processes remain poorly understood. In this study, using small-angle X-ray scattering, various oligomeric forms of IHF were first identified in aqueous solution depending on the presence of metal cations. It was found that the presence of Mg²⁺ and K⁺ ions inhibits the formation of high-order oligomers. The obtained data can be useful in developing strategies to overcome bacterial resistance to drugs.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТОМОГРАФИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ СУСТАВОВ, КОНТРАСТИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. А. И. Омельченко¹, И. Г. Дьячкова^{1,*}, Д. А. Золотов¹, А. А. Калоян¹, В. О. Шепелева¹, К. М. Подурец¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатovsky комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 17.11.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Рассматриваются новые подходы в рентгеновской визуализации суставов при использовании различных источников излучения. При помощи рентгеновского излучения лабораторного микротомографа и синхротронного излучения проведены исследования структуры хрящевой ткани сустава и модельных объектов, близких по структуре и свойствам хрящевой ткани. Методами проекционной радиографии и микротомографии получены изображения внутренней структуры модельных объектов и хрящевой ткани, пропитанных рентгеноконтрастным веществом. В качестве контрастирующих веществ использовались коллоидные растворы биофункциональных наночастиц оксидных бронз титана и молибдена. При помощи обработки изображения измерено распределение концентрации наночастиц по глубине ткани.

DOI: 10.31857/S0023476124020113, EDN: YSTNPM

ВВЕДЕНИЕ

Заболевания опорно-двигательного аппарата в настоящее время все чаще приводят к инвалидности и выходят по данному критерию на четвертое место после диабета, онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний [1]. Эти заболевания наиболее часто связаны с суставами. Боли, вызванные различными видами патологий в хрящевом отделе сустава, являются основным фактором, снижающим качество жизни людей. Эти болевые симптомы характерны для суставных болезней, и в подавляющем числе случаев они вызваны износом хрящевой ткани. Известно, что при ежедневной физической активности человек нагружает свои суставы неравномерно. И при экстраординарных нагрузках возможно образование небольших дефектов хряща, которые не сказываются на его механических свойствах. Однако в течение жизни эти дефекты могут накапливаться, что может привести к необратимым изменениям в структуре хряща в дальнейшем. Так, часто развивается артроз сустава, который в подавляющем числе случаев является неизлечимым заболеванием. Остеоартрит (ОА) — наиболее распространенное заболевание суставов, характеризующееся дегенеративными изменениями в суставном хряще.

В настоящее время в биомедицинских лабораториях мира непрерывно проводятся исследования в области диагностики и лечения артрологических заболеваний. Однако существенных успехов в лечении ОА не достигнуто. ОА трудно диагностируется, особенно на ранних стадиях заболевания. Для диагностики ОА обычно используют артроскопию сустава — достаточно сложную, инвазивную процедуру визуального наблюдения дефектов суставной поверхности. Среди дефектов суставного хряща различают поверхностное истощение протеогликанов, разориентацию коллагеновых фибрилл и уменьшение содержания коллагена, которые невозможно различить ни рентгенографически, ни с помощью радиографии. Магниторезонансная томография, являющаяся “золотым” стандартом диагностики суставов, требует значительных затрат времени для получения и обработки изображений, а компьютерная томография не обеспечивает достаточного пространственного разрешения.

Лазерная медицинская технология лечения поврежденной хрящевой ткани основывается на ускоренной регенерации ткани, вызванной термомеханическим воздействием импульсно-периодического лазерного излучения на структуру

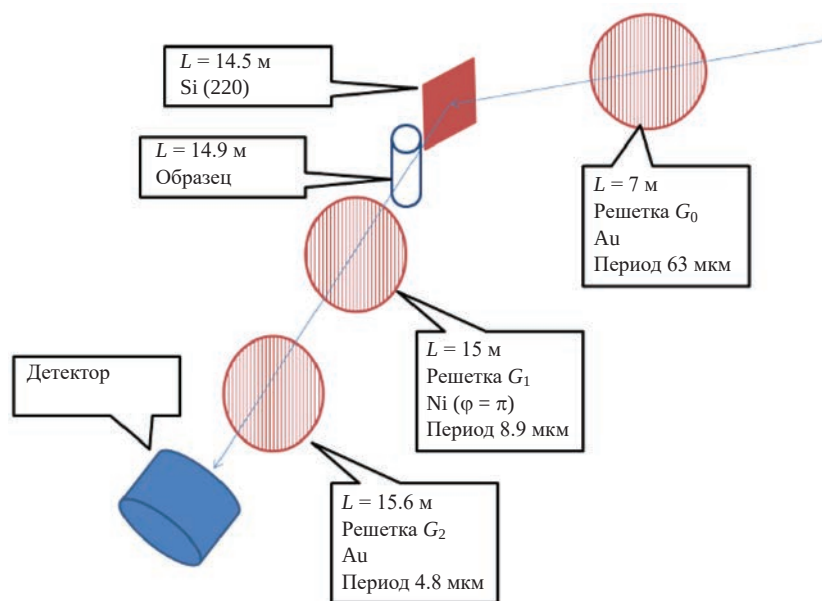


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по радиографии биологических образцов на пучке СИ. В выносках указаны расстояния от источника СИ до узла установки.

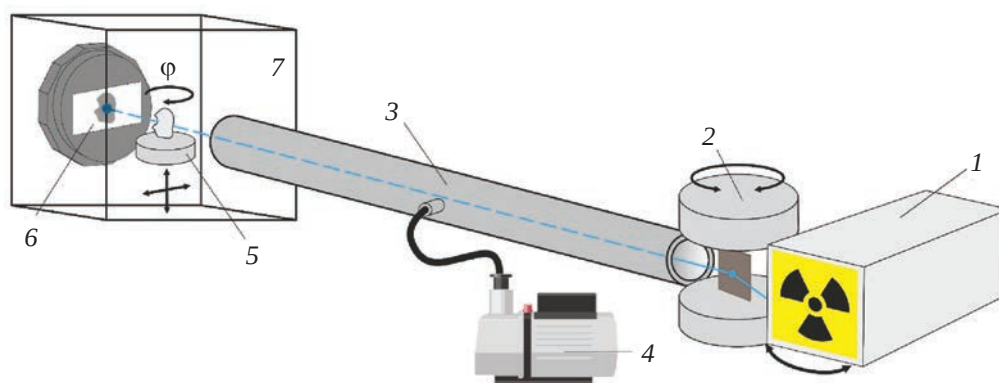


Рис. 2. Схема рентгеновского микротомографа: 1 – источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 – блок монохроматора, 3 – вакуумный путь (коллиматор), 4 – вакуумный насос, 5 – изучаемый образец и система позиционирования, 6 – рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11, 7 – зона локальной радиационной защиты.

ткани и клетки хряща. Фототермический эффект лазерного излучения в области дефекта хрящевой ткани незначительно отличается от здоровой ткани. Поэтому для увеличения контраста поглощения в ткань вводятся наночастицы, поглощающие лазерное излучение (декорация дефектов). Для декорации дефектов в поврежденных тканях применялись коллоидные растворы биологически функциональных наночастиц (БФН) [2]. В качестве оптических поглощающих добавок к хрящевым тканям ранее [3, 4] были разработаны БФН оксидных соединений металлов переходной группы элементов, поглощающих также рентгеновское излучение [5].

Целью данной работы является разработка новых и развитие традиционных подходов в диагностике повреждений суставного хряща с помощью синхротронного излучения (СИ) и рентгеноконтрастных наночастиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования хряща проводили на модельных объектах, близких по структуре и свойствам хрящевой ткани сустава. Также исследовали образцы хрящевой ткани, выделенной из сустава животного. Хрящевую суставную пластинку выделяли из области мышелка берцовой кости

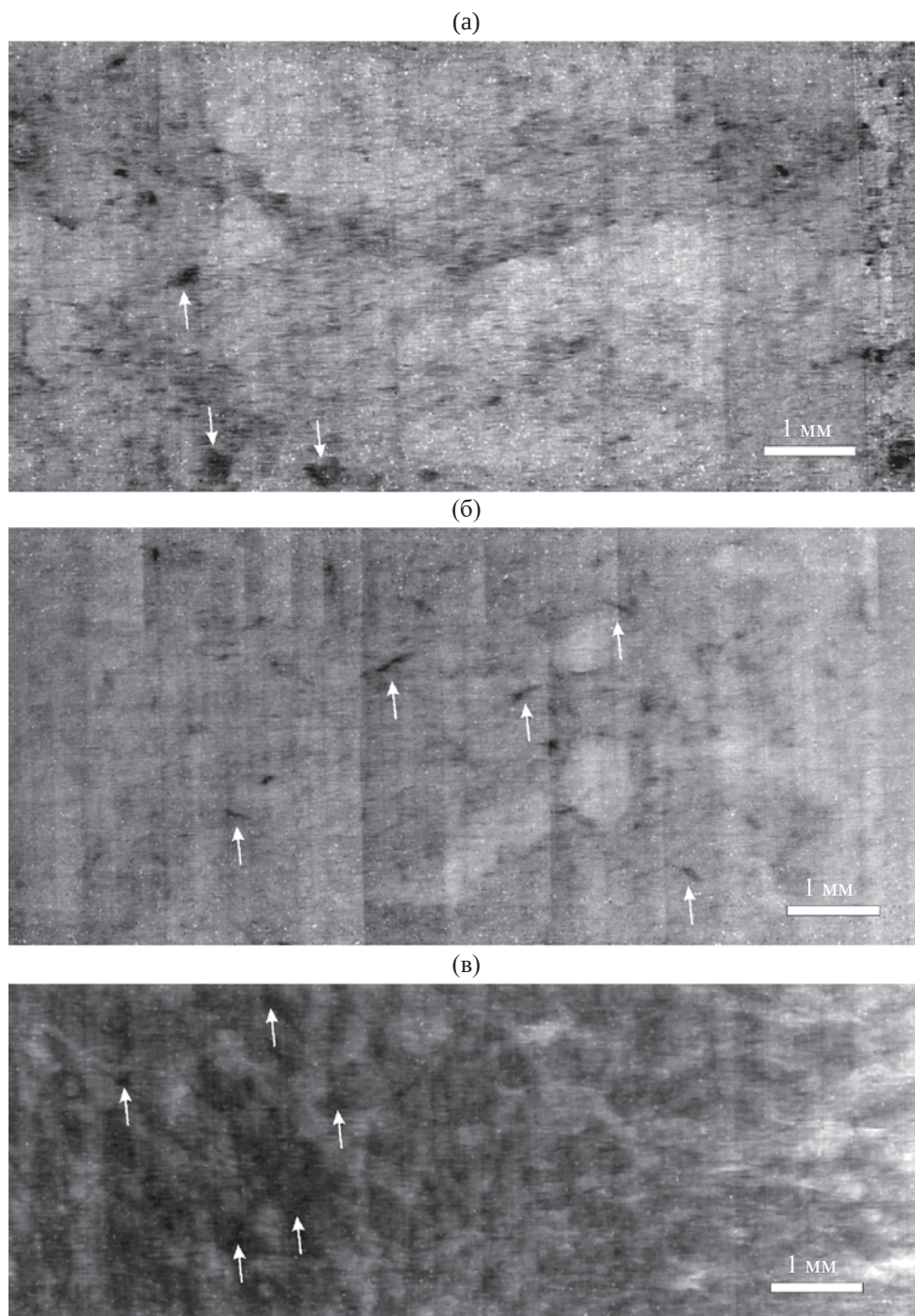


Рис. 3. Рентгенографические снимки модельных образцов (а, б) и хрящевой ткани (в), полученные с помощью СИ при энергии фотонов $E = 25$ кэВ (стрелками указаны агломераты частиц).

коровы, взятой на мясокомбинате после забоя животного.

Модельными объектами служили полипропиленовые пластинки с нанесенными слоями гидрогеля, пропитанного наночастицами щелочных оксидных бронз титана и молибдена. Полиакриловый гидрогель с наночастицами готовили из

сухого концентрата, предназначенного для приготовления геля для УЗИ (ООО “Гельтек-Медика”). Наночастицы бронз $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ и $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$ размером ~ 20 нм были получены седиментационным разделением коллоидных растворов [3]. Образцы хряща выдерживали в коллоидном растворе наночастиц $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ в течение 72 ч, а затем на них был

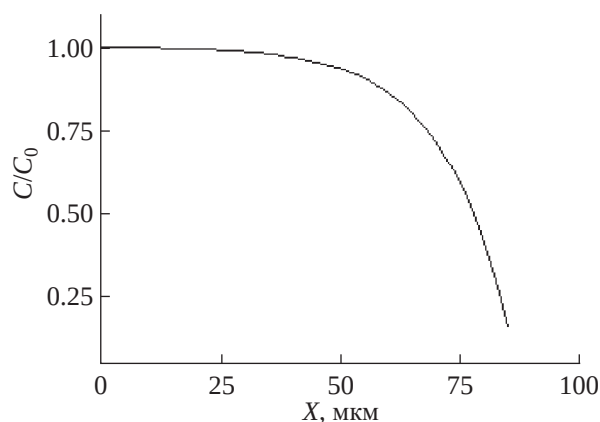


Рис. 4. Распределение рентгеноконтрастных наночастиц $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ по глубине хряща.

выполнен “косой” срез под углом 2° – 2.5° по отношению к хрящевой поверхности для выявления диффузионной зоны на глубину ~ 300 мкм.

Рентгеновские исследования объектов хрящевой ткани сустава проводили двумя способами. Первый — режим облучения неподвижного образца, устанавливаемого на столике системы позиционирования, с целью получения плоских радиографических изображений. Второй способ — классический, по набору проекций, получаемых путем вращения образца вокруг вертикальной оси. Этот подход предназначен для получения трехмерных томограмм биологических объектов при исследовании их внутренней структуры *in situ*.

Радиографические исследования методом фазово-контрастной визуализации проводили на станции “Медиана” Курчатовского источника СИ при энергии фотонов $E = 25$ кэВ. Для достижения условий фазового контраста использовали интерферометр Тальбота—Лау [6] с тремя решетками: решеткой-источником G_0 (период 63 мкм, толщина слоя Au 54 мкм), фазовой решеткой G_1 (период 8.92 мкм, толщина Ni 8.8 мкм, что соответствует сдвигу фазы на π) и амплитудной решеткой G_2 (период 4.8 мкм, толщина Au 50 мкм). Детектор на основе сцинтиллятора и КМОП-матрицы имел поле зрения 20×20 мм и размер пикселя 5 мкм. На рис. 1 представлена схема проведения эксперимента.

Томографические исследования проводили на лабораторной установке — микротомографе [7], созданном в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. На рис. 2 представлена схема рентгеновской установки. Эксперименты были выполнены с применением кристалла-монокроматора из пиролитического графита с выделением характеристической $K_{\alpha 1}$ -линии молибдена ($E = 17.5$ кэВ).

Измерены 400 проекций с шагом 0.5° и экспозицией 4 с на кадр. Использовали высокоразрешающий рентгеновский детектор XIMEA-xiRay11 (XIMEA, Словакия), позволяющий получать изображения с разрешением 9 мкм при поле зрения 36×24 мм. Реконструкцию по проекционным данным исследуемых образцов хрящевой ткани сустава проводили алгебраическим методом.

Фазоконтрастную визуализацию применяли для выявления матричной структуры образцов (основное вещество геля, хряща), а рентгеноконтрастное вещество применяли для выявления дефектной структуры матрицы (пор, пузырьков, каналов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов на пучке СИ получены рентгенографические снимки модельных образцов и хрящевой ткани (рис. 3).

На модельных образцах видны отдельные сгустки вещества размером до 0.5 мм, как правило, $\sim 100 \pm 50$ мкм. Контраст преимущественно абсорбционный. На рис. 3а и 3б видны различающиеся по контрасту сгустки по отношению к неоднородному фону основного вещества геля. Сгустки рентгеноконтрастного вещества, по-видимому, представляют собой агломераты наночастиц $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ и $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$, заключенных в порах. Отметим, что сгустки на рис. 3б имеют продолговатую форму, которая соответствует иглообразным наночастицам $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$. Наночастицы $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ агломерируют с образованием округлых сгустков.

Образец хрящевой ткани (рис. 3в) показывает развитую неоднородную структуру с характерным размером 0.3–0.4 мм.

Обработка изображения, представленного на рис. 3в, позволила получить распределение плотности хряща, пропитанного рентгеноконтрастными БФН по глубине (рис. 4).

Рентгеновская томография гелевых образцов с наночастицами $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$ и $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$, выполненная на лабораторном микротомографе с применением монохроматического излучения с $E = 17.5$ кэВ, показала аналогичную картину распределения наночастиц в образцах.

При помощи лабораторного оборудования были получены рентгеновские томографические изображения образцов хрящевой ткани сустава, детально представляющие их структуру и распределение БФН (рис. 5).

При помощи трехмерной реконструкции было получено изображение поперечного разреза кости животного с хрящевой пластинкой, пропитанной наночастицами. На рис. 6 показан поперечный (сагиттальный) разрез эпифиза кости, на котором можно определить толщину хрящевой пластинки со сгустками наночастиц, внедренных вглубь

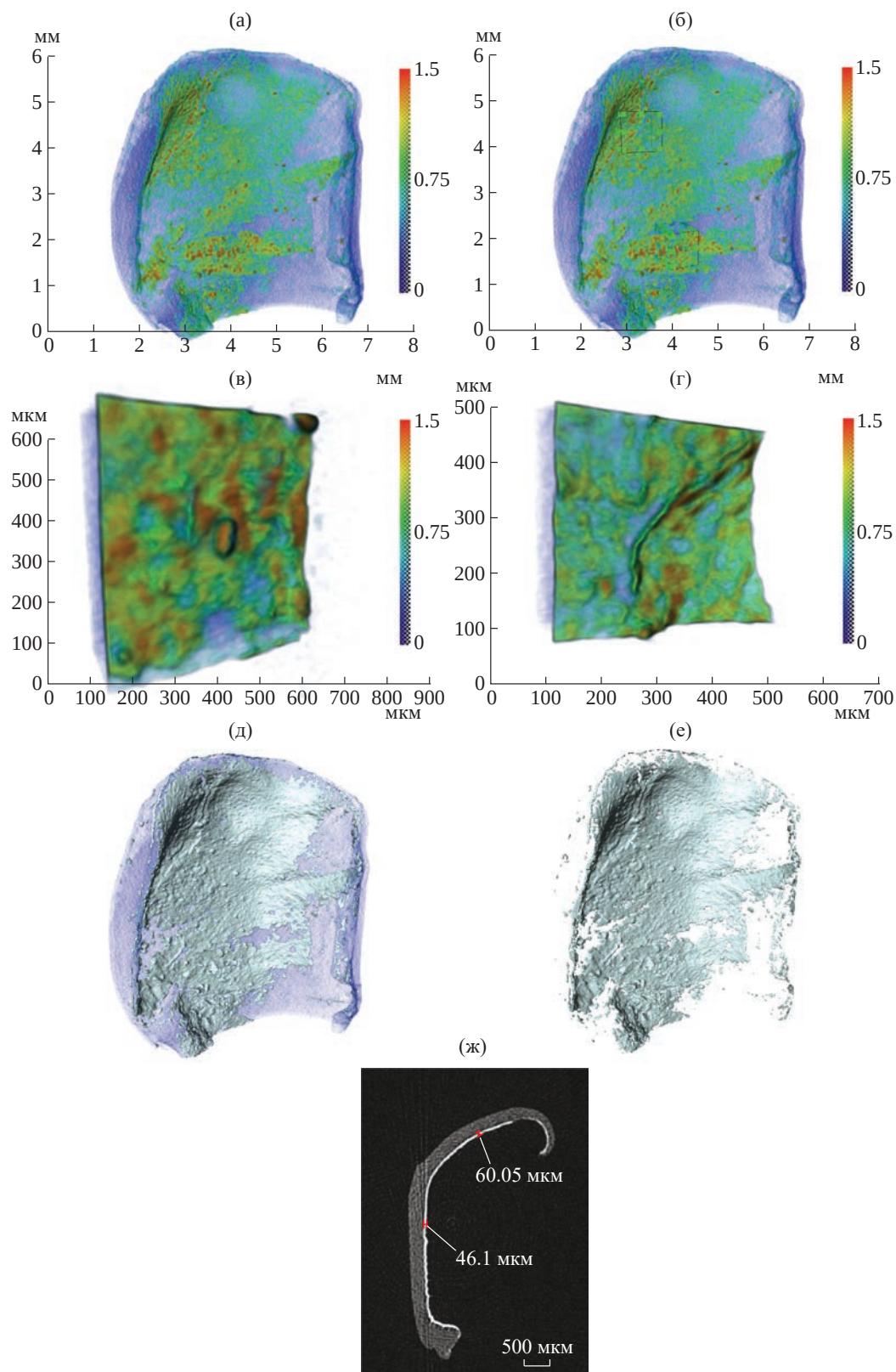


Рис. 5. Результаты трехмерной реконструкции образца суставного хряща, выделенного из эпифиза берцовой кости коровы, с наночастицами $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$: а – весь образец, б – выделены участки для увеличенного изображения, в, г – томография выделенного на рис. б нижнего и верхнего фрагмента соответственно, д, е – после процедуры сегментации весь объем и поверхностный слой, ж – боковая томографическая проекция (визуализация нанесенного слоя).

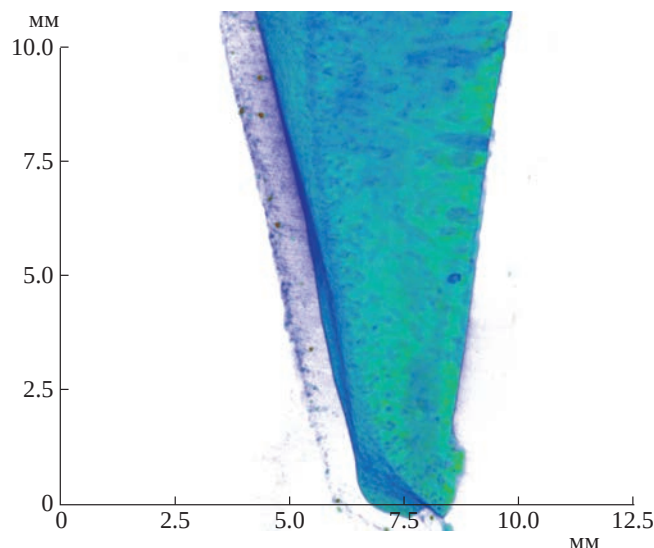


Рис. 6. Вид хрящевой пластинки на кости сустава (сагиттальный разрез).

хряща. Проведенная оценка по данным рентгеновской микротомографии показывает, что толщина хрящевой пластинки (рис. 6) составляет 0.75 ± 0.1 мм, а глубина диффузии наночастиц в хрящ варьируется от 40 до 60 мкм, как это показано на рис. 5ж. Величина диффузионной зоны, определяемой по результатам микротомографии согласуется с результатами обработки изображения наночастиц (рис. 4), полученными с использованием СИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные подходы в микротомографии хрящевого отдела суставов, в которые вводились БФН щелочных оксидных бронз. При пропитке коллоидным раствором модельных объектов на основе полиакрилового гидрогеля и суставного хряща БФН из раствора проникают вглубь ткани, образуя агломераты вблизи дефектов.

Показано, что наряду с проекционной радиографией на источнике СИ, позволяющей выявить внутреннюю структуру суставного хряща и распределение наночастиц в проекции плоскости экрана, можно детально визуализировать структуру хряща и распределение наночастиц при проведении исследований на лабораторном микротомографе.

Показано, что при помощи компьютерной обработки полученных рентгеноконтрастных изображений можно измерить распределение наночастиц в суставном хряще.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (в части получения образцов и томографических исследований). В части исследований, проведенных на СИ, работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12035мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf A.D., Pfleger B. // Bulletin of the World Health Organization. 2003. V. 81. P. 646.
<https://iris.who.int/handle/10665/269026>
2. Омельченко А.И. // Вестник Югорского гос. ун-та. 2011. Т. 21. С. 40.
3. Omel'chenko A.I. // Vestn. Yu. Univ. 2011. V. 21. P. 40.
4. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Павлова С.С. и др. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. С. 62.
5. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Омельченко А.И. // Физ. и хим. обр. материалов. 2018. Т. 7. С. 74.
6. Омельченко А.И., Котванова М.К., Гуляев П.Ю. Тез. докл. Совещ. пользователей КЦСНИ. М.: НИЦ “Курчатовский институт”, 20–23 ноября 2017. С. 88.
7. Kottler C., Pfeiffer F., Bunk O. et al. // Phys. Status Solidi A. 2007. V. 204. P. 2728.
8. Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>

NEW APPROACHES IN THE TOMOGRAPHIC VISUALIZATION OF JOINTS USING X-RAY CONTRAST NANOPARTICLES AND LASER RADIATION

© 2024 A. I. Omelchenko, I. G. Dyachkova,* D. A. Zolotov,
A. A. Kaloyan, V. O. Shepeleva, K. M. Podurets

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

** Correspondence to: sig74@mail.ru*

New approaches in X-ray visualization of joints using various radiation sources are considered. Investigations of the structure of joint cartilage tissue and model objects structurally and functionally similar to cartilage tissue were conducted using X-ray radiation from a laboratory microtomograph and synchrotron radiation. Images of the internal structure of model objects and cartilage tissue impregnated with X-ray contrast agent were obtained using projection radiography and microtomography methods. Colloidal solutions of biocompatible nanoparticles of titanium and molybdenum oxides were used as contrasting agents. The nanoparticle concentration distribution through tissue depth was measured by image processing.

AB INITIO МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРИОННОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$: ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ФТОР-ИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

© 2024 г. А. В. Петров^{1,*}, Ц. Цзи¹, И. В. Мурин¹, А. К. Иванов-Шиц²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: a.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 26.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Методом неэмпирической молекулярной динамики исследованы структурные и транспортные особенности поведения фтор-ионной подрешетки в твердом растворе $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$. Показано, что локальная диффузия анионов фтора изменяется в зависимости от характера примесного атома, что согласуется с экспериментально наблюдаемыми транспортными характеристиками.

DOI: 10.31857/S0023476124020123, EDN: YSSNLR

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фторидным материалам типа MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и гетеро- и гомовалентным твердым растворам на их основе обусловлен как их возможным использованием в электрохимических устройствах (источники тока, сенсоры, фтор-ионные насосы, оптоионные приборы) [1–3], так и применением их в качестве оптически активных материалов [4], перспективных функциональных покрытий [5]. Одним из модельных материалов для исследования особенностей фтор-ионного переноса является фторид свинца и твердые растворы на его основе [6–10].

Компьютерный эксперимент, в частности метод молекулярной динамики (МД) [11], является современным мощным инструментом, позволяющим изучать и прогнозировать характеристическое поведение кристаллов на атомном уровне. В классической МД для успешного воспроизведения экспериментальных зависимостей необходимо подобрать вид и параметры потенциала межатомного взаимодействия. Выбор параметров силового поля осуществляется на основе различных данных исследуемых объектов (структурные, упругие, термодинамические, диэлектрические и др.), что позволяет анализировать природу заранее выбранных характеристик, например подвижность ионных носителей в суперионных материалах. В то же время при использовании квантово-химических подходов (*ab initio* молекулярная динамика

или неэмпирическая молекулярная динамика – НЭМД) взаимодействие между атомами определяется расчетами электронной структуры системы на каждом шаге движения атомов, т.е. без привязки к экспериментальным данным.

Известен ряд работ по моделированию фторида свинца с использованием классических МД-расчетов, основанных на модели жестких ионов. В [12–14] для PbF_2 был описан так называемый фарадеевский (“размытый”) фазовый переход в суперионное состояние (при температуре ~ 700 К). Экспериментально наблюдаемую температурную зависимость коэффициента диффузии в объемном кристалле удалось воспроизвести [15] при использовании большой расчетной ячейки из 1500 атомов и показать, что резкое возрастание проводимости обусловлено увеличением концентрации подвижных анионов. Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход из орторомбической в кубическую фазу, наблюдаемый при наложении давления, был изучен в [16].

Для адекватного воспроизведения термодинамических и тепловых свойств кристалла фторида свинца, как было показано в [17–19], необходимо учитывать влияние температуры на параметры межатомных потенциалов от температуры. Для корректного описания суперионного перехода температурный диапазон от 300 до 1000 К пришлось разбить на три участка: рассматривались две температурные области до температуры фарадеевского фазового перехода при $T_{\text{фп}} = 700$ К и одна – выше $T_{\text{фп}}$. Можно утверждать, что результаты расчетов

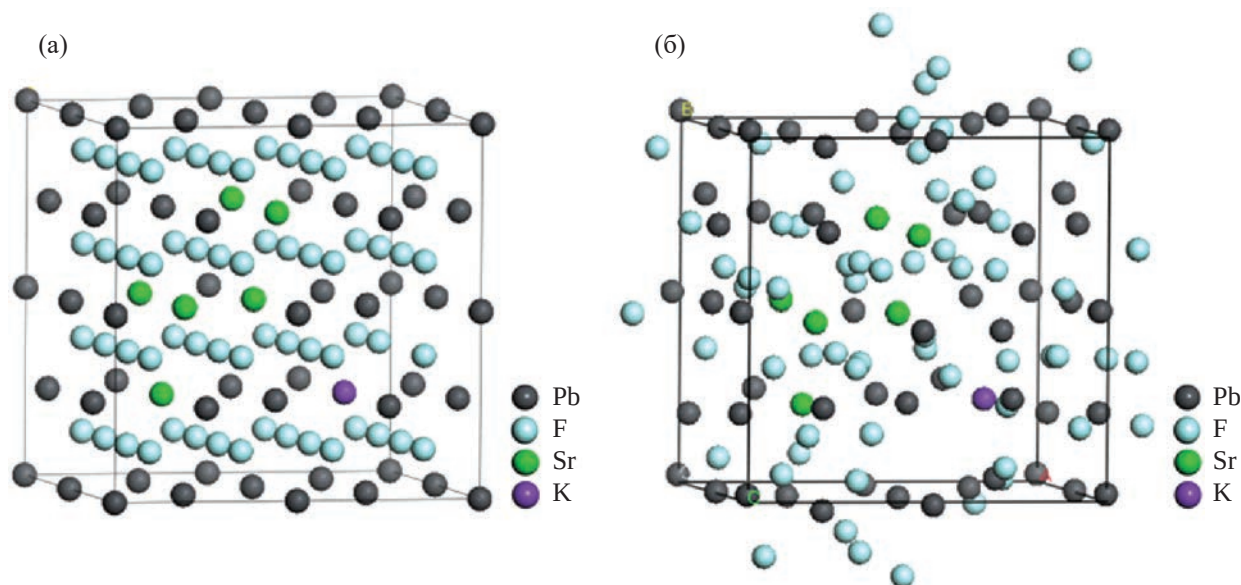


Рис. 1. Расположение атомов в моделируемой системе $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$ в начале (а) и после окончания (б) НЭМД-расчетов.

МД-методом позволили проанализировать разупорядоченное состояние фторида свинца (выше $T_{\text{фп}}$) и показать важность наличия дефектов для движения атомов фтора в суперионном состоянии [13, 14, 19, 20].

Процессы плавления, кристаллизации и стеклообразования [20–22] в PbF_2 также исследовались с использованием метода МД. Было показано, что в расплаве и стекле наиболее вероятным координационным числом для атомов свинца является 8, что соответствует движению атомов фтора по локальным искажениям флюоритовой кристаллической решетки.

Состояние с высокой ионной проводимостью для твердых растворов на основе PbF_2 анализировалось в [23, 24], была подчеркнута определяющая роль допантов в повышении подвижности анионов фтора.

Таким образом, применяя метод классической МД, удалось успешно описать поведение кристалла фторида свинца в суперионном состоянии. Поэтому логично ожидать использование *ab initio* МД для анализа суперионного состояния фторидных материалов, тем более что для ряда простых фторидов MF_2 и LaF_3 ранее были осуществлены [25–28] расчеты электронной структуры. Отметим, что подход НЭМД эффективно применялся для изучения транспортных свойств в кислород-ионных проводниках на основе диоксида циркония [29–32] и ряда катионпроводящих твердых электролитов [33–36].

В настоящей работе для исследования динамических и структурных свойств и особенностей

подвижности анионов фтора в твердых растворах $\text{PbF}_2\text{—SrF}_2\text{—KF}$ использовали метод *ab initio* МД.

Выбор твердого раствора с двойным гомо- и гетеровалентным замещением атомов свинца обусловлен наличием экспериментальных результатов, которые указывают на высокие значения ионной проводимости в такой системе при комнатной температуре [7]. Введение в низкосимметричную матрицу $\alpha\text{-PbF}_2$ небольшого количества (20 мол. %) SrF_2 с относительно высокой температурой плавления (1473°C) стабилизирует при комнатной температуре флюоритовую структуру образующегося твердого раствора. В свою очередь стабилизация фазы приводит к увеличению транспорта фтора, осуществляемому по междоузельному механизму, хорошо изученному для кристаллов со структурой флюорита. Дополнительное добавление гетеровалентного атома калия (5 мол. %) вместо атома свинца создает вакансию атомов фтора в анионной подрешетке, что еще больше повышает их подвижность. Полученный твердый раствор, отвечающий составу $\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$, обладает наивысшей ионной проводимостью в этой системе [7].

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Построение расчетной ячейки. Базовый кристалл PbF_2 имеет (в суперионном состоянии) достаточно простую кубическую структуру типа флюорита, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, с параметром элементарной ячейки $a = 5.973 \text{ \AA}$. Для МД-моделирования был создан расчетный бокс размером $2 \times 2 \times 2$ элементарных

ячеек вдоль кристаллографических направлений a , b и c соответственно, т.е. расчетный бокс состава $\text{Pb}_{32}\text{F}_{64}$ имел длину ребра куба $11.855 \text{ \AA}$ и объем $1666 \text{ \AA}^3$. В настоящей работе помимо базового состава PbF_2 изучен твердый раствор состава $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.18}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.96}$, образованный случайным замещением атомов свинца атомами стронция и калия, что соответствует расчетной ячейке $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$. Расчетный бокс для указанной системы показан на рис. 1.

МД-расчеты. Для проведения *ab initio* МД-расчетов использовали пакет программ Materials Studio и модуль DMol³, в котором реализован метод DFT на атомном базисе. Применяли базис DND, который соответствует базисному набору Gaussian 6-31G*, и обобщенный градиентный функционал PBE как один из “классических” функционалов — такое сочетание представляет собой приемлемый компромисс между точностью и необходимыми значительными компьютерными ресурсами [37–39].

НЭМД-расчеты проводили при модельной температуре 1000 K , поскольку в этом случае катионы металлов остаются малоподвижными и “держат” кристаллический остов, тогда как анионы фтора обладают значительными длинами свободного пробега в кристалле, что соответствует суперионному состоянию. Шаг интегрирования уравнений движения по времени был выбран $1 \times 10^{-15} \text{ с}$ (1 фс), что обеспечивало стабильность полной энергии системы с точностью до 0.5 эВ. Длительность расчетов составляла 5 пс.

Подвижность частиц в кристаллической решетке характеризовали с помощью функций среднеквадратичных смещений (СКС):

$$\langle r_k^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left([x_k(t) - x_k(0)]^2 + [y_k(t) - y_k(0)]^2 + [z_k(t) - z_k(0)]^2 \right), \quad (1)$$

где $x_k(t)$, $y_k(t)$ и $z_k(t)$ — координаты частиц сорта k в момент времени t . Временные зависимости $\langle r_k^2(t) \rangle$ (за исключением начального участка) аппроксимировали прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывали коэффициенты диффузии ионов (D_k), используя соотношение Эйнштейна:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = 6D_k t + B_k, \quad (2)$$

где коэффициент B_k описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

Для анализа структурных особенностей фтор-ионной подсистемы изучали радиальные парные корреляционные функции (РПКФ):

$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{\rho \cdot 4\pi r^2 dr}, \quad (3)$$

где n — среднее число частиц j -го типа в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от частицы типа i ; ρ — среднее значение атомной плотности моделируемой системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные РПКФ для системы $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$ представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, максимумы на кривой для пары Pb–Pb отвечают максимумам для идеальной флюоритовой решетки, в то время как максимумы на кривых для пар F–F и Pb–F существенным образом смещены относительно максимумов для идеального кристалла.

В пользу такого наблюдения служат результаты, представленные на рис. 1б: видно, что после достижения равновесного состояния системы ионы металлов в целом занимают позиции, немного смещенные от равновесных (начальных) положений, в то время как анионы фтора почти хаотично расположены относительно катионной подрешетки.

На рис. 2б детально показаны РПКФ для всех пар катион–анион для первой координационной сферы. Видно, что для разных катионов расположение максимумов существенно разное. Для объяснения этого эффекта были рассчитаны усредненные заряды катионов, результаты расчетов приведены в табл. 1.

Атом калия, имеющий минимальный абсолютный заряд (табл. 1) и наибольший ионный радиус по сравнению с атомами стронция и свинца, дает возможность атомам фтора максимально отойти от атома металла, что приводит к существенному смещению пика на РПКФ вправо относительно реперной точки — пика Pb–F в кристалле PbF_2 и уширению пика. Положение максимума РПКФ для пары Sr–F отвечает положению первой координационной сферы для идеального кристалла SrF_2 ; это означает, что атомы стронция пытаются организовать вокруг себя подобие самостоятельной фазы “нанокристаллов” SrF_2 .

При использовании подхода НЭМД электронная структура всей системы рассчитывается на каждом шаге итерации, при этом заряды на атомах претерпевают существенные изменения, как видно из табл. 1.

Поскольку моделируемая ячейка имеет сравнительно небольшие размеры, был проведен анализ локальной диффузии атомов фтора вблизи атомов металлов, т.е. в окрестности первой координационной сферы. Оказалось, что в процессе моделирования равновесие в системе достигается в течение $\sim 1 \text{ пс}$, о чем свидетельствуют временные

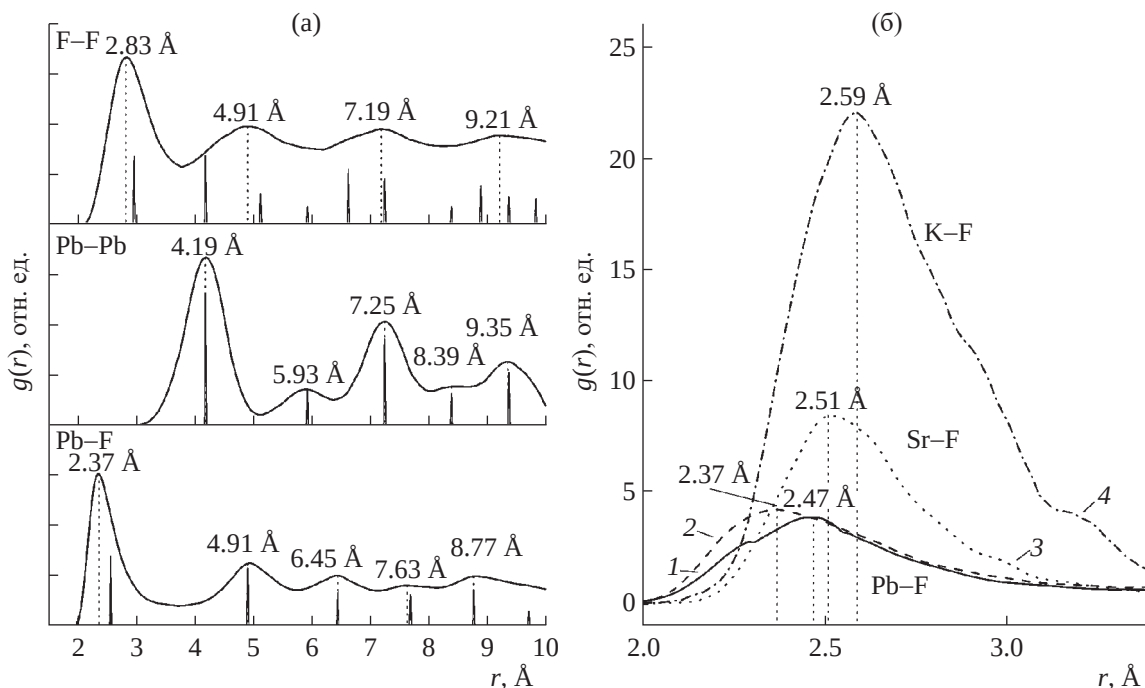


Рис. 2. Радиальные парные функции распределения атомов: пары F–F, Pb–Pb, Pb–F в системе $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$ (а). Вертикальные прямые отвечают ситуации идеального кристалла с флюоритовой структурой; пары Pb–F (1) в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$, пары Pb–F (2), Sr–F (3), K–F (4) в системе $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$ (б).

Таблица 1. Усредненные заряды на атомах (по Малликену) до и после выполнения расчетов и их ионные радиусы

Катион	Заряд до начала расчета, e	Заряд по окончании расчета, e	Ионный радиус, Å
Pb	1.202	1.150	0.119
Sr	1.800	1.782	0.118
K	0.911	0.968	0.138

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии атомов фтора в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$ и твердом растворе $\text{PbF}_2\text{--SrF}_2\text{--KF}$

Система	D_F , $\text{см}^2/\text{с}$
$\beta\text{-PbF}_2$ (F около атомов Pb)	2.91×10^{-5}
$\text{PbF}_2\text{--SrF}_2\text{--KF}$ (F около атомов Pb)	4.00×10^{-5}
$\text{PbF}_2\text{--SrF}_2\text{--KF}$ (F около атомов Sr)	2.32×10^{-5}
$\text{PbF}_2\text{--SrF}_2\text{--KF}$ (F около атомов K)	3.19×10^{-5}

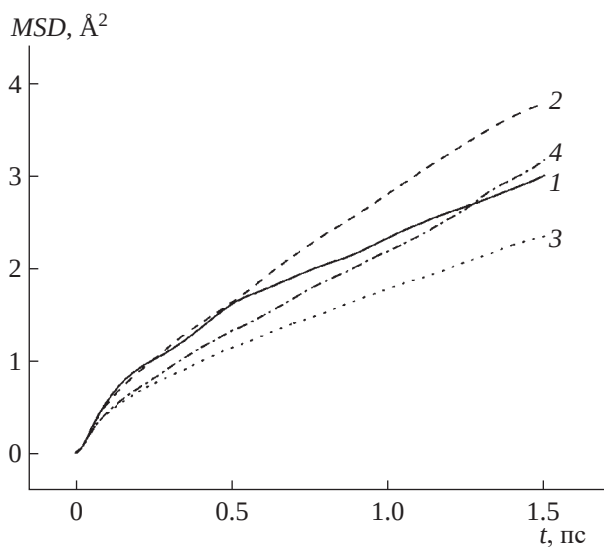


Рис. 3. Среднеквадратичные смещения атомов фтора, локализованные в первой координационной сфере атомов металлов: Pb (1) в $\beta\text{-PbF}_2$, Pb (2), Sr (3), K (4) в системе $\text{PbF}_2\text{--SrF}_2\text{--KF}$.

данные СКС, представленные на рис. 3. Действительно, на графике зависимости СКС от времени угол наклона аппроксимирующей прямой практически не изменяется с увеличением времени, что

соответствует установившемуся равновесному состоянию исследуемой системы.

Коэффициенты самодиффузии атомов фтора были рассчитаны по данным среднеквадратичных

смешений по формуле Эйнштейна (2) и приведены в табл. 2.

Как видно из результатов расчетов, наименьшую подвижность имеют атомы фтора, локализованные около атомов Sr. Как отмечалось выше, катионы Sr пытаются организовать около себя нанокристаллы SrF_2 , а подвижность фтора в образцах SrF_2 существенно ниже, чем в PbF_2 [6]. Это связано с тем, что высокая степень ионности Sr (табл. 1) обуславливает значительное кулоновское притяжение атомов фтора и тем самым затрудняет их транспорт. Значительная подвижность атомов фтора вблизи катионов калия может быть связана как со слабым зарядом K^+ (табл. 1) и, соответственно, меньшей степенью взаимодействия с ионами фтора, так и наличием дополнительных вакансий как локального компенсатора недостающего заряда при замещении свинца на калий $\text{Pb} \rightarrow \text{K}$. Однако наибольшая подвижность атомов фтора наблюдается в окрестности атомов свинца, что отвечает наблюдаемым экспериментальным данным и, видимо, связано с наиболее высокой электронной поляризуемостью атомов свинца по сравнению с атомами стронция и более сильной ионной связью между атомами стронция и фтора [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод НЭМД позволяет оценить подвижность атомов фтора в многокомпонентном твердом растворе с помощью расчетов электронной структуры, без привлечения эмпирических данных, что необходимо в случае метода классической МД. При этом данные расчетов методом НЭМД адекватно объясняют экспериментальные данные. Это дает возможность детального анализа как динамических процессов, происходящих при взаимодействии различных гомо- и гетеровалентных допантов и атомов фтора в базовой матрице исходного твердого электролита, так и структурных особенностей, характерных для сложных нестехиометрических систем на атомном уровне.

Работа выполнена при использовании программно-аппаратных ресурсов ресурсного центра “Вычислительный центр” Санкт-Петербургского государственного университета, а также при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00465). А.К. Иванов-Шиц выполнял работу по Госзаданию ФНИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gopinadh S.V., Phanendra P.V.R.L., John B., Mercy T.D. // *Sustain. Mater. Technol.* 2022. V. 32. P. e00436. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00436>
- Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 871. P. 114103. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114103>
- Liu L., Yang L., Shao D. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 20521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161>
- Liu G., Zhou Z., Fei F. et al. // *Phys. B. Condens. Matter.* 2015. V. 457. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.10.004>
- Feng X.X., Liu B., Long M. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 6266. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01870>
- Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
- Ji Q., Melnikova N.A., Glumov O.V. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 16901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
- Molaiyan P., Witter R. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 845. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.063>
- Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 5980. <https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
- Düvel A. // *Dalt. Trans.* 2019. V. 48. P. 859. <https://doi.org/10.1039/C8DT03759K>
- Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 2004. 549 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511816581>
- Walker A.B., Dixon M., Gillan M.J. // *J. Phys. C.* 1982. V. 15. P. 4061. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/19/007>
- Готлиб И.Ю., Мурун И.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // *Вестн. СПбГУ.* 2000. Т. 4. С. 62.
- Zimmer F., Ballone P., Parrinello M., Maier J. // *Solid State Ionics.* 2000. V. 127. P. 277. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00267-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00267-2)
- Grasselli F. // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. P. 277. <https://doi.org/10.1063/5.0087382>
- Monteil A., Chaussedent S., Guichaoua D. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 146. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.016>
- López J.D., García G., Correa H. et al. // *Data Br.* 2020. V. 28. P. 104865. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104865>
- López J.D., Diosa J.E., García G. et al. // *Heliyon.* 2022. V. 8. P. E09026. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09026>
- López J.D., Diosa J.E., Correa H. // *Ionics (Kiel).* 2019. V. 25. P. 5383. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03073-7>
- Silva M.A.P., Rino J.P., Monteil A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 7413. <https://doi.org/10.1063/1.1796252>
- Chergui Y., Nehaoua N., Telghemti B. et al. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2010. V. 51. P. 20502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2010096>

22. Silva M.A.P., Rino J.P., Monteil A. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 7413.
<https://doi.org/10.1063/1.1796252>
23. Petrov A.V., Ji Q., Murin I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 2877.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222120404>
24. Netshisaulu T.T., Chadwick A.V., Ngoepe P.E., Catlow C.R.A. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6575.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/026>
25. Evarestov R.A., Murin I.V., Petrov A.V. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 6603.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/37/008>
26. Evarestov R.A., Leko A.V., Murin I.V. et al. // Phys. Status Solidi. 1992. V. 170. P. 145.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221700117>
27. Chen J., Zhang Z., Guo Y., Robertson J. // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. P. 145.
<https://doi.org/10.1063/5.0087914>
28. Hoat D.M., Rivas Silva J.F., Méndez Blas A. // Optik. 2019. V. 181. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.173>
29. Oka M., Kamisaka H., Fukumura T., Hasegawa T. // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 154. P. 91.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.038>
30. Zhu Z., Deng Z., Chu I.-H. et al. // Comput. Mater. Syst. Des. Springer Int. Publ., 2018. P. 147.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-68280-8_7
31. Mo Y. // ECS Meet. Abstr. 2019. V. MA2019-02. P. 97.
<https://doi.org/10.1149/MA2019-02/2/97>
32. Petrov A.V., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V. // Phys. Status Solidi. 2023. V. 220. P. 97.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202200494>
33. He X., Zhu Y., Mo Y. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15893.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15893>
34. Sun S., Xia D. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2330.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.028>
35. Zhu Z., Chu I.-H., Ong S.P. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 2474.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04049>
36. Wan T.H., Ciucci F. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. P. 7930.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01262>
37. Hernández-Haro N., Ortega-Castro J., Martynov Y.B. et al. // Chem. Phys. 2019. V. 516. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.09.023>
38. Drużbicki K., Mikuli E., Kocot A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 7809.
<https://doi.org/10.1021/jp301190z>
39. Bruska M.K., Czekaj I., Delley B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 15947.
<https://doi.org/10.1039/c1cp20923j>

AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE SUPERIONIC STATE IN $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ SOLID SOLUTION: FLUORIDE SUBLATTICE BEHAVIOUR

© 2024 A. V. Petrov^{1,*}, Q. Ji¹, I. V. Murin¹, A. K. Ivanov-Schitz²

¹Institute of Chemistry, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia

²Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

*Correspondence to: a.petrov@spbu.ru

The structural and transport characteristics of the behavior of the fluorine-ion sublattice in the solid solution $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ were studied using the method of non-empirical molecular dynamics. It is shown that the local diffusion of fluoride ions varies depending on the nature of the dopant atom, which is consistent with experimentally observed transport characteristics.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$)© 2024 г. Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, А. П. Дудка¹, А. В. Буташин¹, Б. А. Уманский¹, Н. С. Козлова², В. М. Касимова², Е. В. Забелина²¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

Проведено исследование структуры и оптических свойств кристаллов семейства лангасита $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с разным содержанием Nd. Выполнен расчет вращения плоскости поляризации света ρ для данных кристаллов из измеренных спектров пропускания в поляризованном свете. Показано, что при малой величине ρ ($\sim 3\text{--}5$ град/мм) для получения лучших результатов нужно использовать спектры пропускания не при параллельных и скрещенных поляризаторах, как обычно принято, а при разных углах между ними, например $\pm 45^\circ$. Проведено измерение циркулярного дихроизма данных кристаллов. С помощью соотношений Крамерса–Кронига определена связь между полосами циркулярного дихроизма и изменением вращения плоскости поляризации света в области полос поглощения. Рассчитаны дисперсии величин ρ с учетом поглощения в диапазоне длин волн 400–1000 нм для кристаллов $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и проведено их сравнение с дисперсией ρ для кристалла лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Проведен расчет средних показателей преломления и параметров оптической активности данных кристаллов из структурных данных. Показано, что зависимость от параметров элементарной ячейки средних показателей преломления и величин ρ , рассчитанных в приближении отсутствия поглощения, является линейной. При этом для экспериментальных значений ρ такой линейной зависимости не наблюдается, что связано с влиянием поглощения и особенностями структуры (нелинейным изменением геометрии оптически активных областей электронной плотности при замене части La на Nd).

DOI: 10.31857/S0023476124020135, EDN: YSIBOM

ВВЕДЕНИЕ

Первым синтезированным соединением со структурой лангасита является кристалл $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, синтез и расшифровка кристаллической структуры которого впервые выполнены в [1]. Дальнейшие исследования [2] привели к получению ряда монокристаллов с аналогичной структурой (пр. гр. $P321$, $Z=1$) и обнаружению у них пьезоэлектрических, лазерных и оптических свойств, интересных для практического применения [3–8].

Кристалл лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ является наиболее известным представителем, давшим имя всему семейству [9]. В настоящее время синтезировано более 200 соединений семейства лангасита, часть из них выращена в виде монокристаллов, в основном методом Чохральского. Исследования оптических свойств кристаллов семейства

лангасита, включая определение показателей преломления и удельного вращения плоскости поляризации света, приведены, например, в [2, 10–13]. При этом мало исследованы оптические свойства кристаллов семейства лангасита, обладающих значительным поглощением, к которым относятся кристаллы, содержащие ионы Nd. Кристаллы с атомными замещениями также рассматриваются как кандидаты при поиске составов, обладающих фазовым переходом в мультиферроидное состояние при повышенных температурах [14].

Целью настоящей работы является определение степени, в которой изменятся оптические свойства и структура лангасита при замене значительной части атомов лантана на атомы неодима, для чего были исследованы кристаллы составов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{LN}_{0.4}\text{GS}$), $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{LN}_{0.6}\text{GS}$) и $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (NGS).

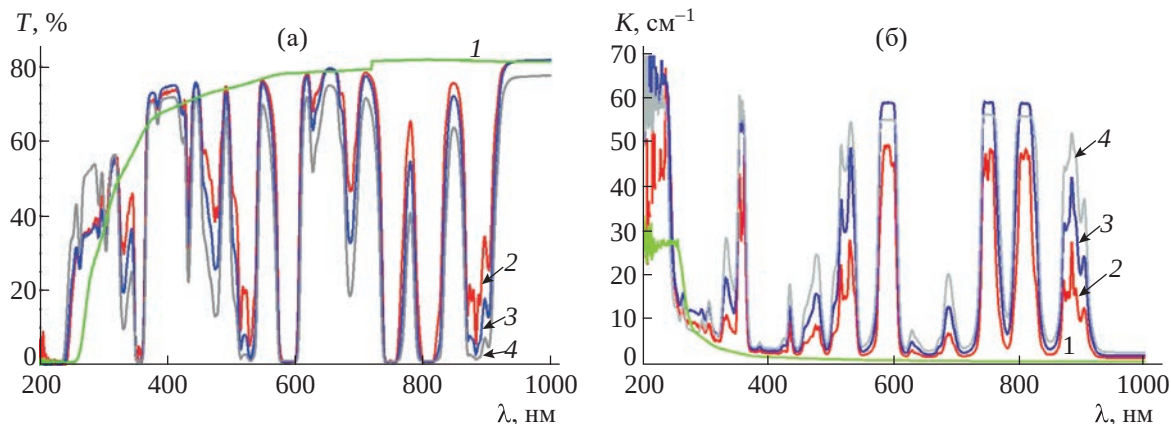


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и поглощения (б) кристаллов LGS (1), $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ (2), $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ (3), NGS (4).

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Монокристаллы $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$) выращены методом Чохральского на автоматизированной установке Malvern (Metals Research, Англия) из расплавов стехиометрического состава на затравку, ориентированную вдоль оптической оси $\langle 0001 \rangle$, в атмосфере N_2 с добавкой 3% O_2 . Конструкция теплового узла и ростовые параметры аналогичны разработанным и описанным в [10, 15]. Кристалл LGS бесцветный, а кристаллы $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$, NGS имеют фиолетовый цвет из-за большого содержания неодима.

Для оптических исследований из кристаллов изготавливали полированные пластинки, перпендикулярные оптической оси $\langle 0001 \rangle$, толщиной 1.76 мм (LGS), 1.04 мм ($\text{LN}_{0.4}\text{GS}$), 0.83 мм ($\text{LN}_{0.6}\text{GS}$) и 0.81 мм (NGS). Спектры пропускания исследуемых кристаллов (рис. 1а) в диапазоне 200–1000 нм измеряли на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA [16]. Спектры поглощения K без учета отражения (рис. 1б) можно рассчитать из спектров пропускания по формуле [17]:

$$K = -\frac{\ln(T)}{d}. \quad (1)$$

Видно, что на исследованных спектрах имеется много полос поглощения, положения которых соответствуют полосам иона Nd^{3+} [18]. Интенсивность этих полос увеличивается с ростом содержания Nd.

Отметим, что спектры пропускания кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с незначительным содержанием Nd ($x = 0.01$) приведены в [19], где также исследованы электронные переходы ионов Nd, замещающих ионы основного катиона (La); здесь на электронных переходах останавливаться не будем.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПО СПЕКТРАМ ПРОПУСКАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

Для определения вращения плоскости поляризации света необходимы измерения спектров пропускания в поляризованном свете. Такие измерения проведены в диапазоне 300–1000 нм с шагом 0.2 нм с использованием двух поляризаторов Глана–Тейлора для кристаллов LGS, $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ и NGS.

Удельное вращение плоскости поляризации света при его распространении параллельно оптической оси определяется выражением [20, 21]:

$$\rho = \frac{\pi g_{33}}{\lambda \bar{n}}, \quad (2)$$

где g_{33} – соответствующая компонента псевдотензора гирации, $\bar{n}$ – средний показатель преломления, λ – длина волны.

Для проведения измерений величины ρ необходимо выяснить, какие спектры пропускания лучше использовать. Поскольку кристаллы LGS имеют относительно небольшую величину ρ (3.1 град/мм при $\lambda = 633$ нм), можно предположить, что для $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ эта величина также невелика. Поэтому предлагаемый метод должен быть пригоден для измерения малых величин ρ . Как правило, для расчета ρ используют спектры пропускания $T = I/I_0$ (I_0 и I – соответственно интенсивности падающего и прошедшего света) при параллельных и скрещенных поляризаторах и рассматривают максимумы и минимумы интенсивности, тогда ρ рассчитывается по формулам [22]:

$$I_{\perp} = I_0 e^{-\zeta \sin^2 \rho d}, \quad I_{\parallel} = I_0 e^{-\zeta \cos^2 \rho d}, \quad (3)$$

где $\zeta = 4\pi kd/\lambda$, k — коэффициент поглощения, d — толщина образца. Минимальное значение ρ , которое можно измерить этим способом, соответствует первому (со стороны больших длин волн) максимуму $I_{\perp}$ или минимуму $I_{\parallel}$, $\rho = 90^\circ/d$. Но так как кристаллы $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ и NGS поглощающие, необходимо использовать тонкие образцы, и на спектрах может не быть ни одного максимума или минимума. При отсутствии максимумов и минимумов можно использовать формулу

$$\text{tg}^2 \rho d = I_{\perp}/I_{\parallel}. \quad (4)$$

При этом величина пропускания при скрещенных поляризаторах может быть очень мала и, очевидно, при ее измерении будет большая погрешность. Поэтому для расчета ρ целесообразно использовать спектры пропускания при разных углах τ между поляризатором и анализатором и проводить расчет по формуле [22]:

$$I = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} (1 + \cos 2\tau \cos 2\rho d + \sin 2\tau \sin 2\rho d). \quad (5)$$

При $\tau = \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 60^\circ$ получим выражения:

$$\begin{aligned} I_{\pm 30} &= \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \left(1 + \frac{1}{2} \cos 2\rho d \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\rho d \right), \\ \frac{I_{30} - I_{-30}}{I_{30} + I_{-30}} &= \frac{\sqrt{3} \sin 2\rho d}{2 + \cos 2\rho d}, \quad I_{\pm 45} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} (1 \pm \sin 2\rho d), \\ \sin 2\rho d &= \frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{45} + I_{-45}}, \quad (6) \\ I_{\pm 60} &= \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \left(1 - \frac{1}{2} \cos 2\rho d \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\rho d \right), \\ \frac{I_{60} - I_{-60}}{I_{60} + I_{-60}} &= \frac{\sqrt{3} \sin 2\rho d}{2 - \cos 2\rho d}. \end{aligned}$$

На рис. 2а приведены рассчитанные спектры пропускания в поляризованном свете при разных положениях поляризаторов на примере кристалла LGS толщиной 1.76 мм.

На примере измерения спектров пропускания кристаллов LGS (рис. 2б) и расчета величины ρ по формулам (4)–(6) показано, что для тонких образцов лучшие результаты получаются при использовании спектров пропускания при -45° и 45° , -30° и 30° . Такой вывод был сделан исходя из сравнения полученных значений ρ для LGS с известными экспериментальными данными [10]. При расчетах из спектров, измеренных при параллельных и скрещенных поляризаторах, получаются заметно завышенные результаты, поэтому использовать их для тонких образцов нецелесообразно. Наиболее близкие к экспериментальным величины ρ получаются при усреднении

данных, рассчитанных из спектров пропускания при $\tau = \pm 30^\circ$ и $\pm 45^\circ$. Именно так проведен расчет ρ для кристаллов лангсита с разным содержанием Nd .

Далее приведем результаты измерений и расчетов для кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS , так как результаты для $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ являются средними между ними. Измеренные спектры пропускания в поляризованном свете для кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS приведены на рис. 3. Видно, что величина оптической активности для обоих кристаллов небольшая (интенсивность прошедшего света при скрещенных поляризаторах невелика во всем диапазоне).

Результаты расчета ρ , проведенного по отдельным точкам в области прозрачности для кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS , показаны на рис. 4. Видно, что для кристалла $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ имеет место дисперсия, аналогичная дисперсии LGS , но величины ρ немного больше. Для кристалла NGS дисперсия явно отклоняется от стандартной, что связано с более сильным поглощением.

Так как кристаллы $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ имеют много полос поглощения, для расчета вращения плоскости поляризации света во всем диапазоне необходимо сначала рассмотреть, как связаны поглощение и оптическая активность.

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПОЛОСАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

В поглощающих кристаллах оптическая активность характеризуется не только вращением плоскости поляризации света, но и циркулярным дихроизмом θ . Величина θ характеризует различие поглощения при распространении в кристалле волн левой и правой круговой поляризации.

Для поглощающего кристалла можно формально ввести “комплексное вращение” [22]:

$$\Phi = \rho + i\theta = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R) + i \frac{\pi}{\lambda} (\kappa_L - \kappa_R), \quad (7)$$

где n_L, n_R — показатели преломления, а κ_L, κ_R — коэффициенты поглощения для волн правой и левой круговой поляризации соответственно.

При наблюдении вращения плоскости поляризации света в полосе поглощения может наблюдаться аномальный ход дисперсии (эффект Коттона). Параметры ρ и θ связаны между собой соотношениями Крамерса–Кронига в виде [22, 23]:

$$\begin{aligned} \rho(\lambda) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \theta(\lambda') \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda', \\ \theta(\lambda) &= -\frac{2}{\pi\lambda} \int_0^\infty \rho(\lambda') \frac{\lambda'^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda', \end{aligned} \quad (8)$$

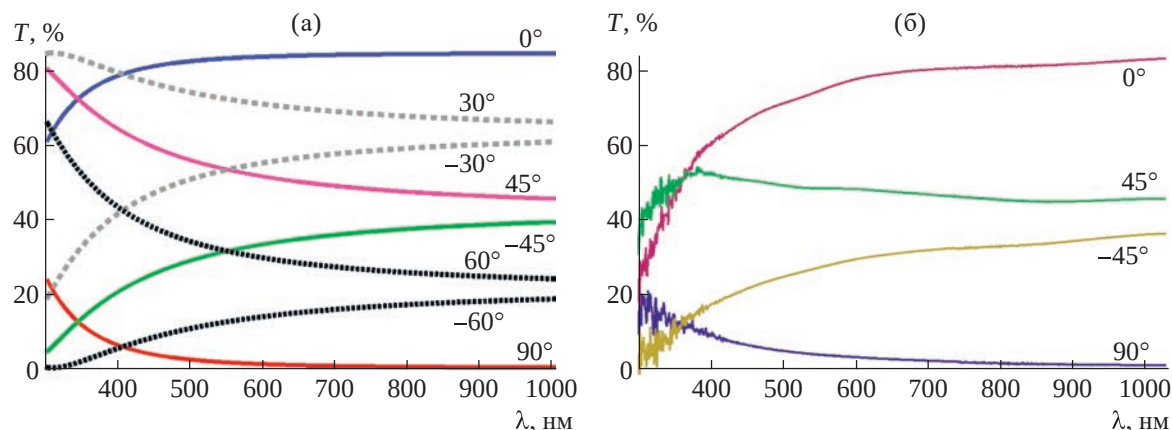


Рис. 2. Рассчитанные (а) и экспериментальные (б) спектры пропускания LGS при разных углах τ между поляризатором и анализатором, толщина образца $d = 1.76$ мм.

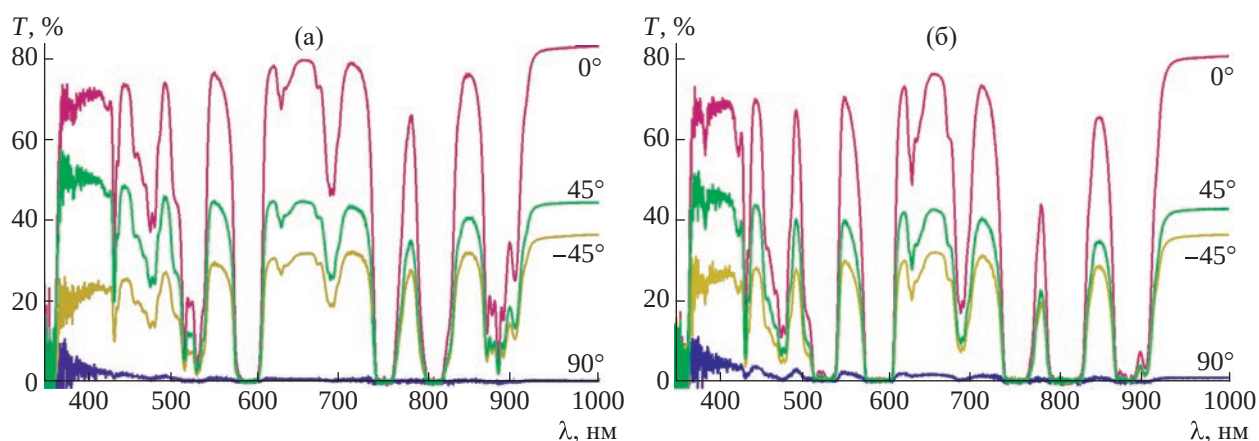


Рис. 3. Спектры пропускания в поляризованном свете образцов кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ толщиной $d = 1.04$ мм (а) и NGS толщиной $d = 0.81$ мм (б) при углах между поляризаторами $0^\circ, 90^\circ, -45^\circ, 45^\circ$.

где интеграл понимается в смысле главного значения.

Циркулярный дихроизм можно представить в виде отдельных полос, каждая из которых записывается в виде экспоненциальной функции

$$\theta_i = \theta_{i0} e^{-(\lambda_i - \lambda_{i0})^2 / \sigma_i^2}. \quad (9)$$

В случае изолированной полосы θ_i можно рассчитать добавку $\Delta\rho_i$ к величине ρ , связанную именно с этой полосой, по формуле

$$\Delta\rho_i(\lambda) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \theta_i(\lambda') \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda'. \quad (10)$$

Вид величины $\Delta\rho_i$ для одной полосы циркулярного дихроизма θ_i представлен на рис. 5а. Для нескольких полос величина $\Delta\rho$ рассчитывается как сумма вкладов каждой отдельной полосы. Для двух

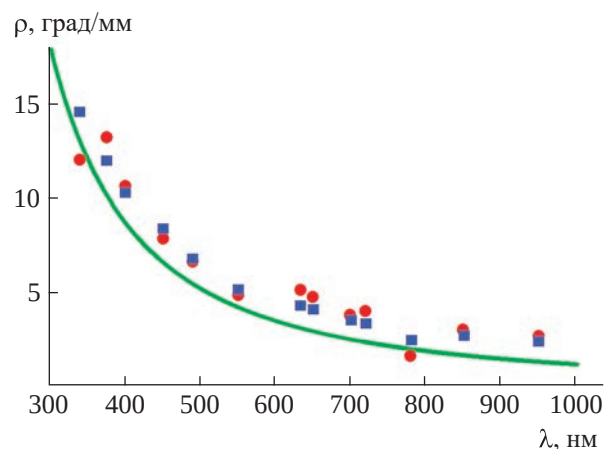


Рис. 4. Расчет ρ в области прозрачности для кристаллов NGS (кружки) и $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ (квадратики). Кривая — дисперсия ρ для кристалла LGS.

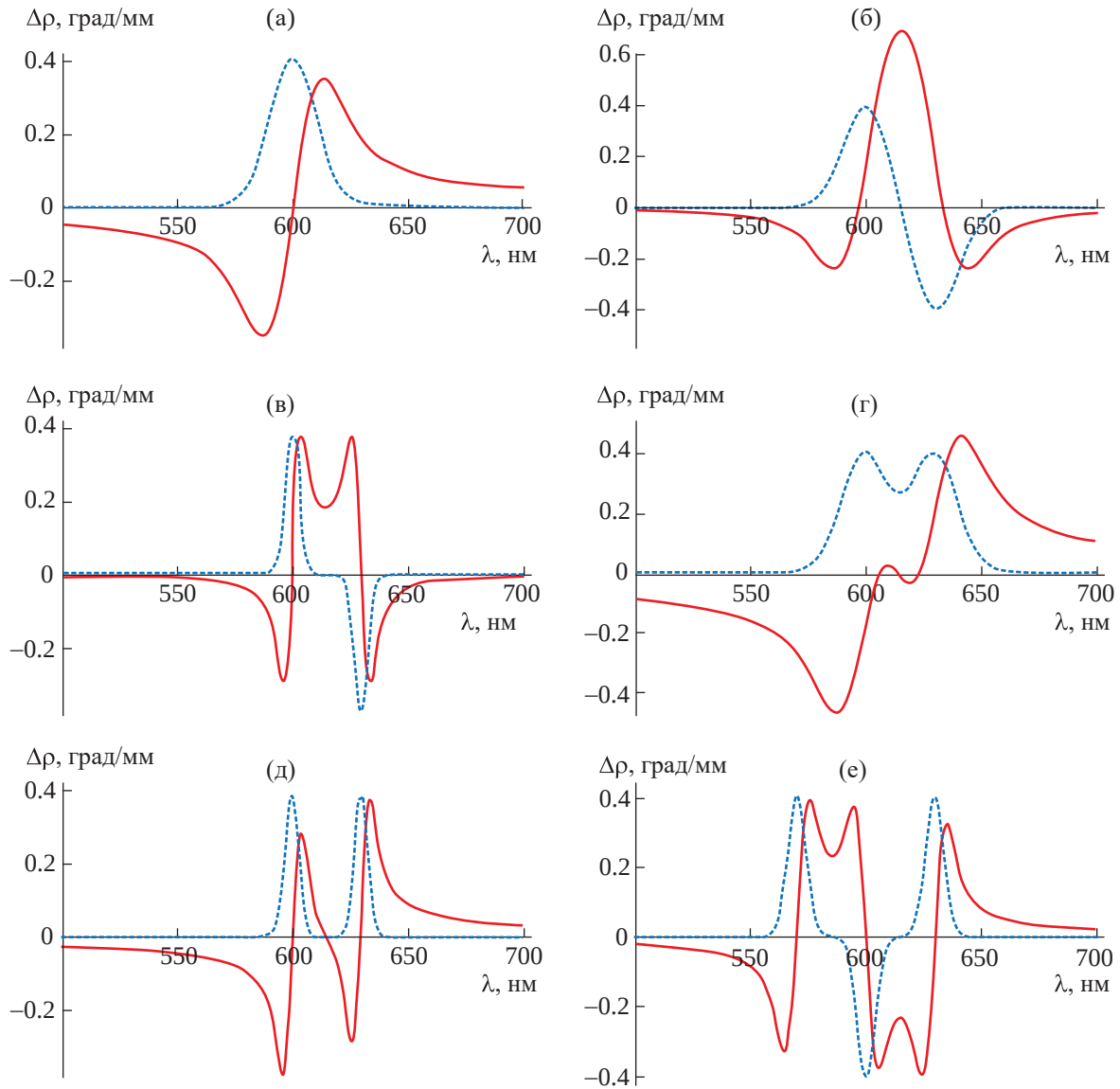


Рис. 5. Циркулярный дихроизм θ_i (пунктирные линии) в одной или нескольких полосах поглощения и рассчитанная добавка к вращению плоскости поляризации $\Delta\rho_i$ (сплошные линии).

полос одной величины, но разных знаков добавка $\Delta\rho_i$ показана на рис. 5б, 5в, для двух полос одного знака – на рис. 5г, 5д, для трех полос разных знаков – на рис. 5е. Аналогичным образом можно провести расчет для любого числа полос разных величин и знаков. Полная величина ρ рассчитывается прибавлением добавки $\Delta\rho$ к дисперсионной зависимости, полученной без учета рассматриваемых полос поглощения (рис. 4).

Для получения циркулярного дихроизма измерены спектры пропускания и поглощения при правой и левой круговой поляризации падающего света. Измерения проводили с помощью стандартного CCD-спектрометра, определяющего спектры пропускания; для получения круговой поляризации

использовали линейный поляризатор и пластинку $\lambda/4$.

Пропускание для правой и левой круговых поляризаций падающего света можно записать в виде:

$$I_R = I_0 e^{-4\pi\kappa_R d/\lambda}, \quad I_L = I_0 e^{-4\pi\kappa_L d/\lambda}. \quad (11)$$

Из измеренных спектров пропускания рассчитывается величина:

$$CD = \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L} = \frac{1 - e^{-4\pi(\kappa_L - \kappa_R)d/\lambda}}{1 + e^{-4\pi(\kappa_L - \kappa_R)d/\lambda}} \approx \theta = \frac{CD}{2d} \approx 2\pi(\kappa_L - \kappa_R) \frac{d}{\lambda} = 2\theta d, \quad (12)$$

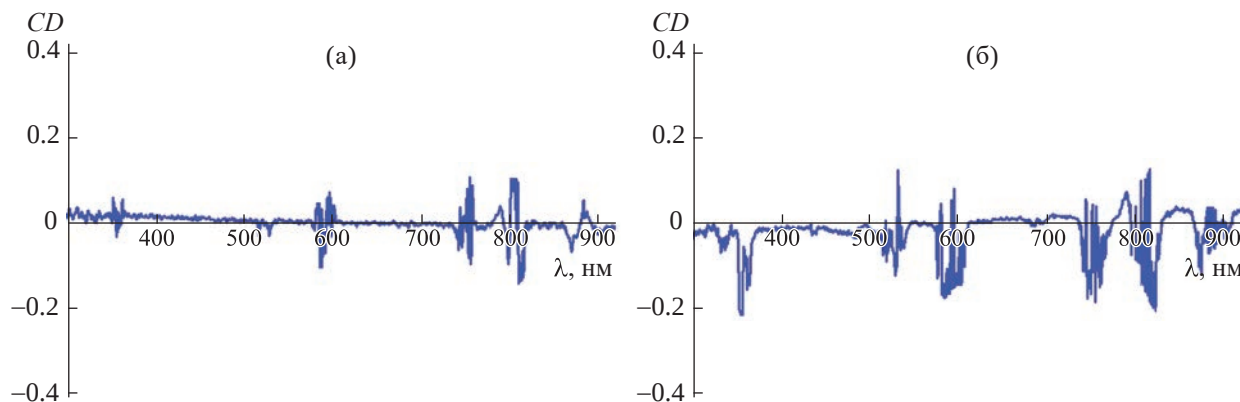


Рис. 6. Спектры циркулярного дихроизма для кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ (а) и NGS (б).

Измеренные спектры циркулярного дихроизма для кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS приведены на рис. 6.

Отметим, что все переходы иона Nd^{3+} активны в спектре кругового дихроизма и проявляются в виде полос как положительного, так и отрицательного знака [19]. Однако для большинства переходов при комнатной температуре соответствующие им спектральные линии перекрываются, затрудняя их изучение.

Для определения связи оптической активности и циркулярного дихроизма рассмотрим некоторые полосы поглощения, наблюдаемые для кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Рассмотрим для примера пять диапазонов длин волн: 500–550, 550–650, 650–710, 710–840 и 840–920 нм. Для расчета вклада циркулярного дихроизма в величину ρ проводилась экстраполяция экспериментальной величины θ экспоненциальными функциями (9). С использованием полученных функций проводился расчет $\Delta\rho$ по формуле (10). Для расчета ρ к дисперсионной зависимости, рассчитанной без учета поглощения, прибавляли $\Delta\rho$. Полученные значения θ , $\Delta\rho$ и ρ , а также сравнение рассчитанных величин ρ с экспериментальными показаны на рис. 7 на примере кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS . Экспериментальная дисперсия ρ вблизи полос поглощения рассчитана из измеренных спектров пропускания по формулам (6) для $\tau = \pm 45^\circ$. Самый простой случай — одна полоса циркулярного дихроизма — имеет место в диапазоне 550–650 нм (рис. 7г–7е). В остальных диапазонах рассматривалось несколько полос циркулярного дихроизма (рис. 7).

Величины ρ , рассчитанные из измеренных спектров пропускания с учетом поглощения, показаны на рис. 8 на примере кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ и NGS . Видно, что дисперсионные зависимости ρ для обоих кристаллов отличаются от обычно наблюдаемых в прозрачных кристаллах (кривая для LGS). Обе дисперсии имеют особенности в области полос

поглощения. Изменение ρ в этих областях зависит от величины поглощения и, соответственно, содержания Nd .

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Для определения структурной обусловленности изменения вращения плоскости поляризации света в ряду LGS , $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$, NGS проведены дифракционные исследования кристаллов $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ при 295 К.

Рентгенодифракционные измерения кристалла $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$ проведены на дифрактометре Xcalibur S3 (Rigaku Oxford Diffraction).

Образец $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ для дифракционного исследования был приготовлен в форме эллипсоида с минимальным и максимальным диаметрами 0.138 и 0.150 мм. Съемка проведена на дифрактометре XtaLAB Synergy DW (Rigaku Oxford Diffraction), на MoK_α -излучении с детектором HyPix-Arc 150. Расчет интегральных интенсивностей проведен в программе CrysAlisPro [24]. Обработка данных включала в себя: учет геометрических особенностей съемки (поправка Лоренца) и коррекцию на поляризацию излучения, поправку на эффект теплового диффузного рассеяния [25], коррекцию интенсивностей на поглощение излучения. Уточнение структурных параметров выполнено в программе ASTRA [26]. Синтезы Фурье электронной плотности построены с использованием программы Jana2006 [27].

Результаты измерений подтвердили пр. гр. $P321$, $Z = 1$ и установили при 295 К параметры элементарной ячейки a и c , равные 8.1652(6) и 5.0958(5) Å для LGS [5, 28, 29], 8.123(1) и 5.078(1) Å для $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, 8.10403(3) и 5.07565(6) Å для $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$, 8.06449(3) и 5.06143(2) Å для NGS [30, 31] (даны наиболее точные известные результаты).

Зависимость параметра ячейки a от содержания Nd практически линейна (рис. 9), что согласуется с правилом Вегарда [32].

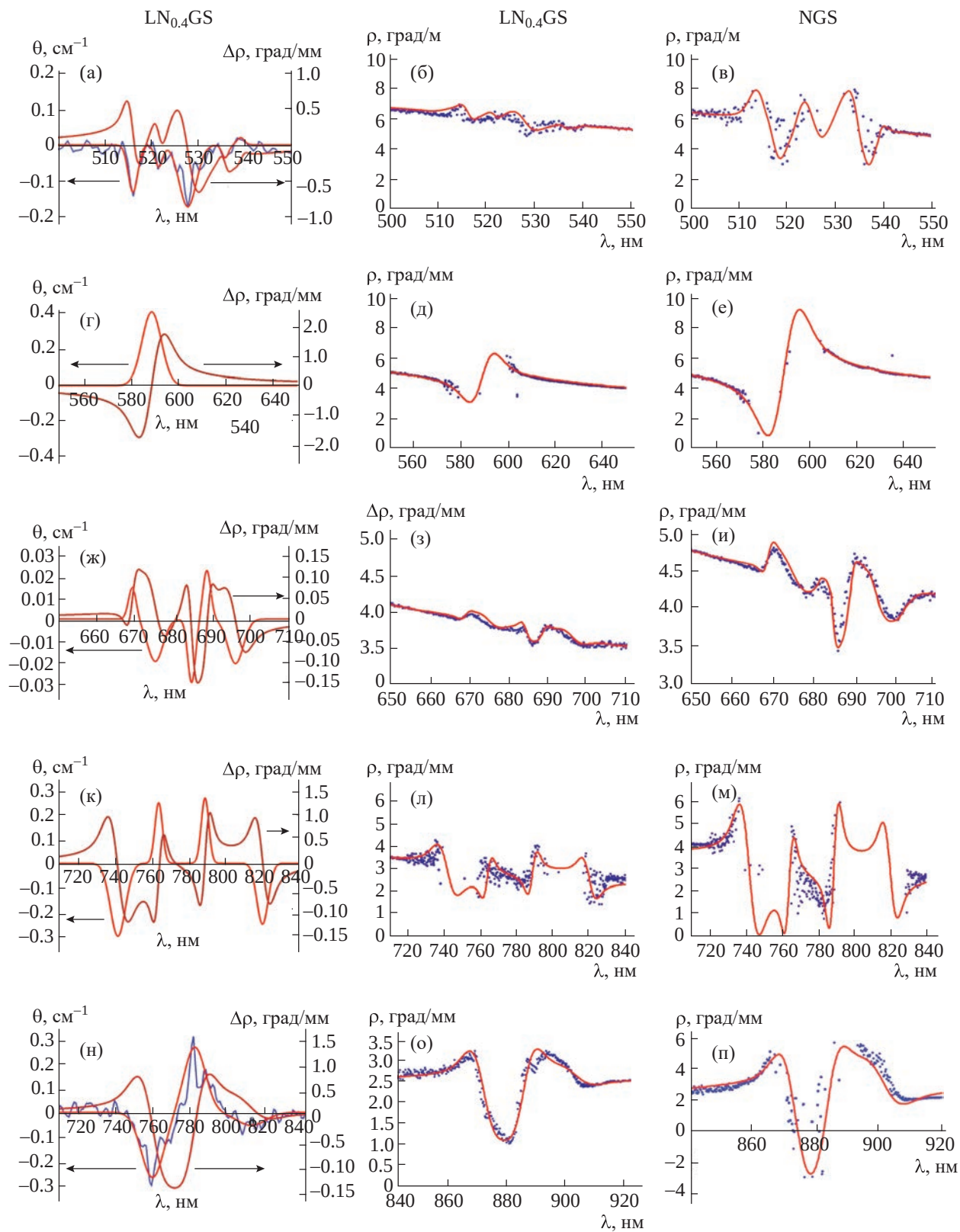


Рис. 7. Связь циркулярного дихроизма θ и вращения плоскости поляризации света ρ : первый столбец – расчет добавки $\Delta\rho$ к величине ρ , связанной с разными полосами циркулярного дихроизма θ , на примере кристалла $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$; дисперсия ρ с учетом циркулярного дихроизма θ в сравнении с экспериментальной дисперсией удельного вращения (показана точками): второй столбец – $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, третий столбец – NGS.

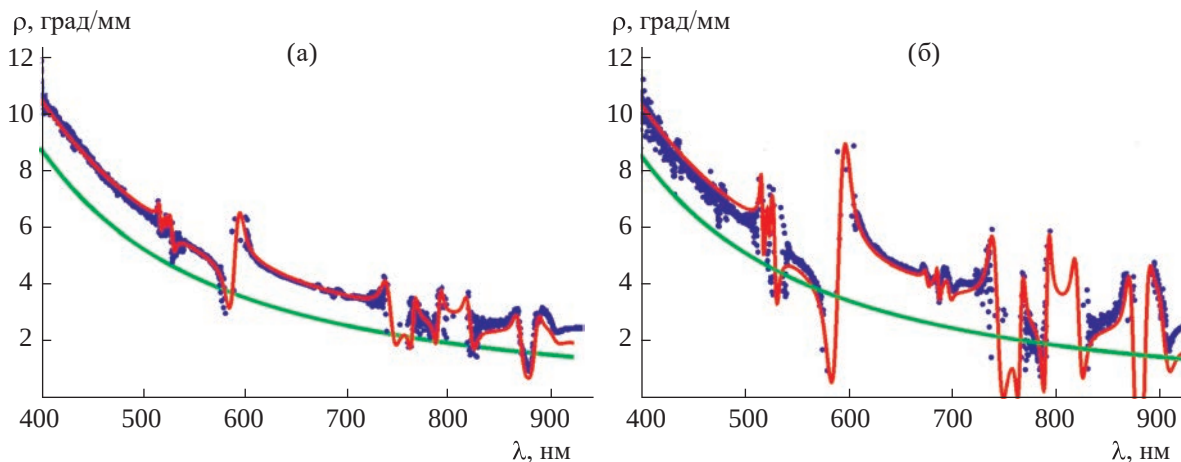


Рис. 8. Рассчитанные с учетом поглощения величины вращения плоскости поляризации света ρ в сравнении с соответствующей величиной для LGS (кривая внизу) для кристаллов: а – $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, б – NGS.

В кристаллах $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ катионная позиция жесткого базового кислородного тетраэдра заселена атомами двух сортов, $\text{Si}:\text{Ga} = 1:1$. Переход $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$ не затрагивает базовую структуру, но должен заметно менять пьезоэлектрические и оптические свойства кристаллов, так как изменяются характеристики подвижных атомов в большой полости.

Можно ли ожидать линейной зависимости оптических свойств, в том числе параметров оптической активности, в ряду этих кристаллов подобно зависимости пьезоэлектрических свойств [4]?

Оптическая активность (и, в целом, хиральность) кристаллов семейства лангасита определяется главным образом характеристиками спирали электронной плотности, имитирующей тройную винтовую ось симметрии [31]. Ось этой спирали во всех рассматриваемых кристаллах проходит параллельно оси с элементарной ячейки через атом $\text{Ga}(1a)$, находящийся в октаэдрическом окружении в начале координат (рис. 10). При этом электронная плотность формируется атомами $\text{Ga}(3f)$, локализованными в центрах тетраэдров, и анионами $\text{O3}(6g)$. Таким образом, частичным или полным замещением $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$ ни одна из важных позиций не затрагивается, и априори можно было ожидать, что изучаемая замена не внесет нелинейного возмущения в изменение оптической активности кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с ростом x .

Тем не менее выше показано, что полученные результаты отвергли это ожидание.

Предварительно напомним, что для координационного числа КЧ = 8 радиус $r(\text{VIII La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$ немного больше радиуса $r(\text{VIII Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$, и лантан немного легче (138.9 против 144.2 а.е.м.). В условиях дифракционного эксперимента имеет место усреднение атомных смещений вне зависимости от

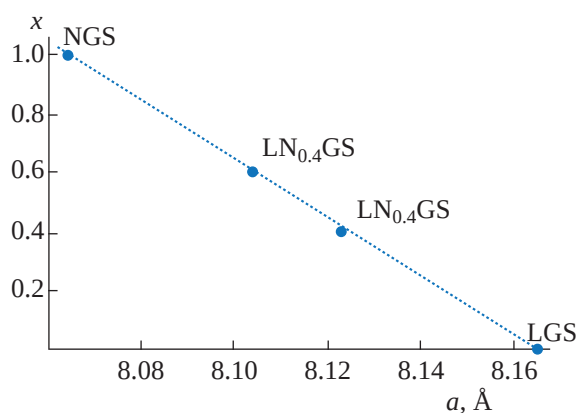


Рис. 9. Зависимость параметра решетки a от содержания Nd.

их природы, обусловлены ли они тепловым движением или статистическим беспорядком от ячейки к ячейке. Таким образом, крупный и легкий атом La должен иметь большие параметры атомного смещения (ADP), чем Nd при прочих равных условиях.

Действительно, катион La в позиции $3e$ в LGS имеет эквивалентный параметр атомного смещения $U_{eq}[\text{La}(3e)] = 0.01120(1) \text{ \AA}^2$, а для NGS $U_{eq}[\text{Nd}(3e)] = 0.0111(2) \text{ \AA}^2$. Характерно, что подобное справедливо для всех семи независимых атомов структуры, в частности в LGS $U_{eq}[\text{Ga}(3f)] = 0.0116(1)$ и $U_{eq}[\text{O3}(6g)] = 0.0238(1) \text{ \AA}^2$, а в NGS $U_{eq}[\text{Ga}(3f)] = 0.0113(4)$ и $U_{eq}[\text{O3}(6g)] = 0.0217(2) \text{ \AA}^2$. Однако оказалось, что в промежуточных составах наблюдаются не промежуточные величины, а значительно повышенные — это свидетельство того, что эффект от разупорядочения превосходит эффект от уменьшения и утяжеления атома Nd, приходящего на частичную замену La.

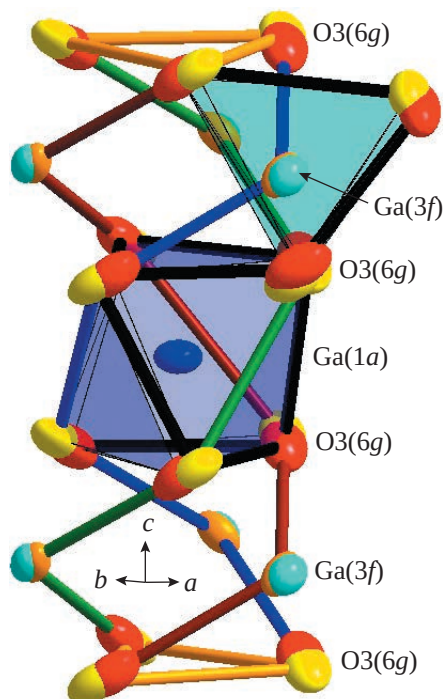


Рис. 10. Конфигурация (в форме эллипсоидов атомных смещений) из атомов Ga(3f) и атомов O3(6g) в соседних ячейках, формирующая трехзаконную спираль в кристалле NGS.

Для объяснения наблюдаемого феномена использована модель мультячейки [29], согласно которой вокруг жестких базовых тетраэдров Si(2d) и Ga(2d) формируются немного различные ячейки. Эта модель с расщеплением всех семи позиций доказана для LGS [29], а для NGS имеет место расщепление не менее чем пяти позиций, включая самые важные для оптических проявлений позиции Ga(3f) и O3(6g) [31] (рис. 10). При появлении второй смешанной позиции (La, Nd)(3e) число мультячеек увеличивается до четырех аналогично ситуации для состава $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ [33].

Таким образом, разброс центров тяжести атомов в разных мультячейках должен стать основанием для увеличения ADP и U_{eq} в кристаллах смешанных составов. Доказательство этому можно найти на рис. 10 как увеличение вытянутости атомов в смешанных позициях вдоль линии спирали той области, которую атомы занимают во времени и пространстве. Это увеличение наблюдается на практике даже для состава $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$, где максимальна доля “маленького” и тяжелого Nd в смешанной позиции (что по упрощенной логике должно, наоборот, снижать U_{eq}): $U_{eq}[(\text{La}, \text{Nd})(3e)] = 0.01254(2)$, $U_{eq}[\text{Ga}(3f)] = 0.01301(1)$ и $U_{eq}[\text{O3}(6g)] = 0.0246(7) \text{ \AA}^2$.

Дальнейший анализ объемов и искажений атомных полиэдров структур показывает, что при росте x наблюдается немонотонная перестройка

спиралей электронной плотности, что и является, вероятно, структурной причиной нелинейной зависимости от состава некоторых оптических свойств кристаллов в рассматриваемом ряду $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Наибольшее значение для влияния на оптические характеристики имеют изменение объема и искажение октаэдра 1a, проявляющиеся в неожиданном увеличении высоты октаэдра 1a в $\text{LN}_{0.6}\text{GS}$ по сравнению с LGS на $0.0078 \text{ \AA}$. Таким образом, спираль электронной плотности сжимается с боков и вытягивается в области октаэдра 1a, одновременно высота тетраэдра 3f уменьшается на $0.0053 \text{ \AA}$ (рис. 10). При этом в NGS в сравнении с LGS наблюдается, наоборот, уменьшенная на $0.0057 \text{ \AA}$ высота октаэдра 1a.

Можно ожидать, что для состава $\text{LN}_{0.4}\text{GS}$, оптические свойства которого рассмотрены наиболее подробно, отмеченные структурные аномалии также справедливы. Таким образом, несмотря на линейный характер зависимости параметров элементарной ячейки от содержания неодима, имеются внутренние структурные причины для некоторого отклонения зависимости физических свойств от линейности.

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ИЗ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Проведен расчет по структурным данным с использованием метода молекулярных рефракций [34] и программы WinOptAct [35] показателей преломления n_{cr} и удельного вращения плоскости поляризации света ρ для длины волны $\lambda = 633 \text{ нм}$, соответствующей области прозрачности всех исследуемых кристаллов. Рассчитанные величины для LGS сравнивали с экспериментальными данными [10].

Расчет средних показателей преломления методом молекулярных рефракций проводили по формуле [34]:

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)D}, \quad (13)$$

где R — молекулярная рефракция вещества, M — его молярная масса, D — плотность. Рефракции для кристаллов сложного состава можно рассчитать, используя разложение их формул на “фрагменты”:

$$\begin{aligned} R_{\text{LGS}} &= 3/2 R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 5/2 R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{SiO}_2}, \\ R_{\text{LN}_{0.4}\text{GS}} &= 3/2 (0.6 R_{\text{La}_2\text{O}_3} + 0.4 R_{\text{Nd}_2\text{O}_3}) + \\ &\quad + 5/2 R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{SiO}_2}, \\ R_{\text{NGS}} &= 3/2 R_{\text{Nd}_2\text{O}_3} + 5/2 R_{\text{Ga}_2\text{O}_3} + R_{\text{SiO}_2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Таблица 1. Средние показатели преломления $n_{\text{ср1}}$, рассчитанные по методу молекулярных рефракций [34], показатели преломления $n_{\text{ср2}}$ и величины ρ , рассчитанные по программе WinOptAct [35], длина волны $\lambda = 633$ нм

Состав	$a, c, \text{\AA}$	$n_{\text{ср1}}$	$n_{\text{ср2}}$	ρ , град/мм	$\rho_{\text{эксп}}$, град/мм
LGS	8.165 5.096	1.905	1.907	−3.1	−3.1
LN _{0.4} GS	8.123 5.078	1.884	1.885	−3.8	−4.3
LN _{0.6} GS	8.104 5.076	1.875	1.874	−4.2	−4.5
NGS	8.064 5.061	1.855	1.857	−4.7	−5.1

Расчет R_{LGS} проведен по формулам (13), (14) с использованием экспериментальных показателей преломления [10] и данных [34]. Для остальных кристаллов рефракции рассчитаны из выражений (14), для расчета рефракции Nd_2O_3 взяли $n = 1.9114$ (оценка из данных [36]: $n = 1.92$ при $\lambda = 589$ нм и $n = 1.86$ при $\lambda = \infty$). Из полученных значений рефракций по формуле (13) вычислены средние показатели преломления кристаллов LN_{0.4}GS, LN_{0.6}GS, NGS.

Для расчета средних показателей преломления и вращения плоскости поляризации света из структурных параметров можно применить программу WinOptAct [35]. В качестве входных данных для этой программы используется атомная структура исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений для соответствующей абсолютной конфигурации), а также поляризуемости ионов. Варьируя значения поляризуемостей, можно приблизительно рассчитать величины $n_{\text{ср}}$ и ρ . Так как решение, получаемое при расчете по WinOptAct,

сильно зависит от поляризуемостей ионов, которые неизвестны, при расчете необходимо на что-то ориентироваться. В рассматриваемом случае из известных данных есть средние показатели преломления кристаллов LN_{0.4}GS, LN_{0.6}GS, NGS, рассчитанные методом молекулярных рефракций, и экспериментальные величины n_o , n_e и ρ для LGS [10].

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Видно, что показатели преломления в ряду LGS, LN_{0.4}GS, LN_{0.6}GS, NGS уменьшаются, а значения ρ увеличиваются. При этом зависимость $n_{\text{ср}}$ от параметров ячейки можно аппроксимировать прямой линией (рис. 11а). Также линейная зависимость от параметров ячейки получается для величин ρ , рассчитанных по программе WinOptAct (рис. 11б). Отметим, что для экспериментальных значений ρ линейной зависимости от параметров ячейки не наблюдается, что, вероятно, связано с влиянием поглощения на оптическую активность и нелинейной зависимостью геометрических характеристик спиралей электронной плотности от содержания неодима.

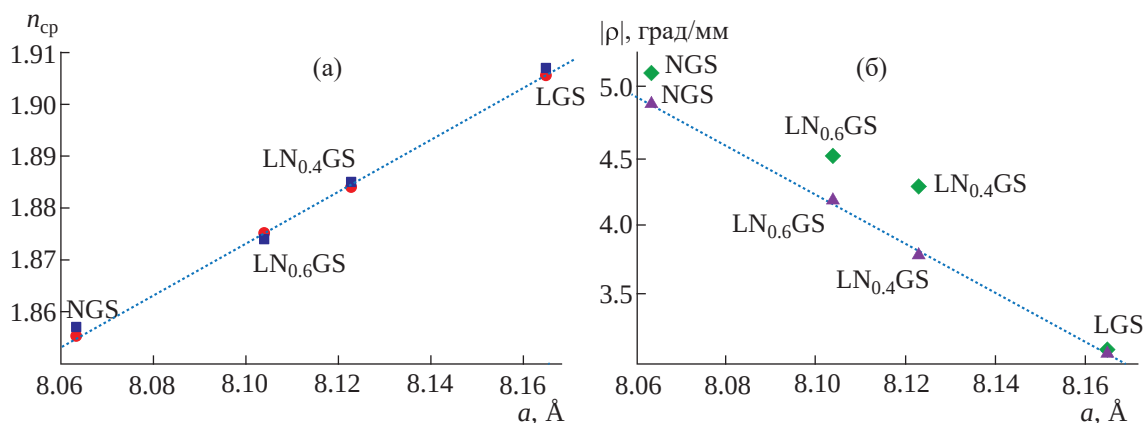


Рис. 11. Зависимости от параметра ячейки a средних показателей преломления, рассчитанных по методу молекулярных рефракций ($n_{\text{ср1}}$, •) и программе WinOptAct ($n_{\text{ср2}}$, ■) (а); рассчитанных (▲) и экспериментальных (◆) величин вращения плоскости поляризации света ρ (б).

Показатель преломления зависит от полной высоты спирали в пределах трех ячеек (и диаметра спирали), а оптическая активность — от степени сжатия или растяжения отдельных участков этой спирали, т.е. от вариации межатомных расстояний. Полная высота спирали меняется линейно от состава (как параметр элементарной ячейки), а сжатие или растяжение спирали имеет нелинейность из-за появления мультиячеек для смешанных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование оптических свойств и структуры кристаллов семейства лангасита $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с разным содержанием Nd, выращенных методом Чохральского.

Для образцов кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с $x = 0, 0.4, 0.6, 1$, вырезанных перпендикулярно оптической оси, проведено измерение спектров пропускания и поглощения в неполяризованном и поляризованном свете в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Для кристаллов, содержащих Nd, на исследованных спектрах имеется много полос поглощения. Из измеренных спектров пропускания в поляризованном свете проведен расчет вращения плоскости поляризации света ρ . Для всех кристаллов полученные значения относительно невелики ($\rho \sim 3\text{--}5$ град/мм). Показано, что при малой величине ρ для получения лучших результатов необходимо измерять спектры пропускания при разных углах между поляризаторами (не только 0° и 90° , но и, например, $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$).

Проведено измерение спектров пропускания при правой и левой круговой поляризации падающего света, из которых рассчитан циркулярный дихроизм данных кристаллов. С помощью соотношений Крамерса–Кронига проведен расчет изменения величины ρ , связанного с поглощением, для одной и нескольких полос циркулярного дихроизма. Выполнен расчет дисперсионных зависимостей ρ с учетом полос поглощения для кристаллов $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Полученные величины сравнивались с соответствующими величинами для кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. В целом наблюдается монотонная и близкая к линейной зависимость структурных характеристик от содержания неодима. Но при этом имеются отклонения от линейности, вызванные, вероятно, появлением элементарных ячеек с несколько разными межатомными расстояниями при замене части La на Nd. Согласно модели мультиячейки возможны четыре типа ячеек, определяемых заселением катионных позиций 3e и 2d: La и Si, La и Ga, Nd и Si, Nd и Ga. Такое разнообразие вызывает дополнительное растяжение спирали электронной плотности в области октаэдра 1a

на $0.0078 \text{ \AA}$ вдоль оси с элементарной ячейки, что ослабляет взаимодействие анионов, но усиливает взаимодействие между катионами и анионами.

Выполнен расчет средних показателей преломления кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ из структурных данных методом молекулярных рефракций и по программе WinOptAct при длине волны $\lambda = 633 \text{ нм}$. Также проведен расчет ρ без учета поглощения по программе WinOptAct. Показано, что зависимость средних показателей преломления, а также рассчитанных величин ρ от параметров элементарной ячейки является линейной. Первое можно объяснить тем, что величина показателя преломления зависит от числа и сортов атомов, приходящихся на единицу длины. При линейном характере зависимости параметра элементарной ячейки от содержания неодима и, в целом, сходном составе линейная зависимость является вполне ожидаемой. Второе связано с объективными вычислительными ограничениями: расчетные значения ρ имеют упрощенную до линейной зависимость, так как используется средняя атомная модель (модель мультиячейки использовать в таких расчетах невозможно).

Напротив, экспериментальные значения ρ для кристаллов $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ заметно отличаются от рассчитанных, что связано с влиянием поглощения на оптическую активность и дополнительно с наличием четырех разных наборов межатомных расстояний и нелинейным изменением геометрии оптически активных электронных спиралей при замене части La на Nd.

Авторы выражают благодарность Б.В. Миллю за выращенные кристаллы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Измерения спектров пропускания кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$) проводились в аккредитованной испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСиС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Милль Б.В. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1099.
2. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
3. АО Фомос-Материалы, Москва. <https://newpiezo.com>
4. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 86. P. 345. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210860139>

5. *Mill B.V., Pisarevsky Yu.V.* // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
6. *Mill B.V., Belokoneva E.L., Fukuda T.* // Rus. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. P. 1032.
7. *Кугаенко О.М., Торшина Е.С., Петраков В.С. и др.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17. № 3. С. 174.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2014-3-174-182>
8. *Балышева О.Л., Кудзин В.В., Кулаков С.В., Дмитриев В.Ф.* // Информационно-измерительные системы. 2012. № 6. С. 67.
9. *Андреев И.А., Дубовик М.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 10. С. 487.
10. *Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhahagyan G.G. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 80. P. 387.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210800142>
11. *Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
12. *Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J.* // Phys. Status Solidi. A. 2003. V. 198. № 2. P. 415.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200306627>
13. *Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1002/crat.200510589>
14. *Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 214425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214425>
15. *Милль Б.В., Бутащин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 1385.
16. Универсальная измерительная приставка Agilent Cary Universal Measurement Accessory (UMA) // Agilent Technologies. <http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-2529RU.pdf>
17. *Бёккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
18. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Р.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
19. *Бурков В.И., Бутащин А.В., Федотов Е.В. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1031.
20. *Шубников А.В.* Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
21. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. 496 с.
22. *Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокунь Б.В., Валяшко Е.Г.* Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
23. *Джерасси К.* Дисперсия оптического вращения. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 400 с.
24. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
25. *Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А.* // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 818.
26. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810037131>
27. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
28. *Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
29. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117020102>
30. *Iwataki T., Ohsato H., Tanaka K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 1409.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00029-2)
31. *Дудка А.П., Милль Б.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114050038>
32. *Vegard L.* // Z. Phys. 1921. B. 5. S. 17.
<https://doi.org/10.1007/BF01349680>
33. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 374.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117030043>
34. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
35. *Glazer A.M.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652.
<https://doi.org/10.1107/S0021889802013997>
36. *Shannon R.D., Shannon R.C., Medenbach O., Fischer R.X.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 4. P. 931.
<https://doi.org/10.1063/1.1497384>

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF LANGASITE FAMILY CRYSTALS $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$)

© 2024 T. G. Golovina^{1,*}, A. F. Konstantinova¹, A. P. Dudka¹, A. V. Butashin¹, B. A. Umanskii¹, N. S. Kozlova², V. M. Kasimova², E. V. Zabelina²

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia*

*Correspondence to: tatgolovina@mail.ru

The structure and optical properties of crystals from the langasite family $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ with different Nd content were investigated. The rotation of the light polarization plane, ρ , was calculated for these crystals from measured transmission spectra in polarized light. It is shown that for small values of ρ ($\sim 3\text{--}5$ degrees/mm), it is necessary to use transmission spectra not with parallel and crossed polarizers, as is usually done, but at different angles between them, for example $\pm 45^\circ$, to obtain better results. Circular dichroism measurements of these crystals were performed. Using Kramers-Kronig relations, the connection between the circular dichroism bands and the rotation of the light polarization plane in the absorption band region was determined. Dispersion curves of ρ values were calculated, taking into account absorption in the wavelength range of 400–1000 nm for crystals $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, and compared with the dispersion of ρ for langasite crystal $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Average refractive indices and optical activity parameters of these crystals were calculated from structural data. It is shown that the dependence of the average refractive indices and ρ values on the parameters of the elementary cell, calculated under the assumption of no absorption, is linear. However, such a linear dependence is not observed for experimental ρ values, which is associated with the influence of absorption and the peculiarities of the structure (nonlinear change in the geometry of optically active regions of electron density upon replacing part of La with Nd).

ЛОКАЛИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В СЛОЯХ ZnO:Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. А. Ш. Асваров¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹, А. К. Ахмедов², А. Х. Абдуев^{3,*},
З. Х. Калажоков⁴

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
Махачкала, Россия

³Государственный университет просвещения, Мытищи, Россия

⁴Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: a_abduev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

Исследованы особенности локализации алюминия и механизм формирования донорных центров в слоях ZnO:Al, синтезированных методом высокочастотного магнетронного распыления. Показано, что алюминий преимущественно локализуется на межзеренных границах оксида цинка в собственной оксидной фазе. Механизм окисления Al на межзеренных границах существенным образом зависит от содержания кислорода в рабочей камере: при распылении в атмосфере чистого аргона в условиях дефицита кислорода окисление алюминия происходит в результате взаимодействия с кислородом поверхностного слоя кристаллитов оксида цинка с формированием на межзеренных границах поверхностных донорных центров. С увеличением парциального давления кислорода алюминий преимущественно окисляется кислородом из газовой атмосферы, формируя на межзеренных границах собственную барьерную фазу.

DOI: 10.31857/S0023476124020147, EDN: YSGBUY

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования в области формирования прозрачных электродов для многочисленных приложений обусловлены поиском альтернативных материалов для замены слоев оксида индия-олова $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), а также новых низкотемпературных решений для гибкой прозрачной электроники на полимерных (рулонных) носителях.

Один из прорывных результатов в данном направлении — создание прозрачных электродов на основе трехслойных тонкопленочных структур оксид/металл/оксид. Эти гибкие ультратонкие структуры, формируемые без принудительного нагрева подложек, характеризуются рекордно низким удельным сопротивлением ($\rho \leq 5 \times 10^{-5}$ Ом·см) при сохранении относительно высокого оптического пропускания ($T \geq 85\%$) в видимом диапазоне спектра [1]. Весьма перспективными представляются также исследования в области формирования прозрачных электродов на основе многослойных систем, в частности систем

с модулированным легированием [2–4]. Однако приведенные выше многослойные решения не могут знаменовать полное исчерпание возможностей улучшения характеристик традиционных однородных поликристаллических прозрачных проводящих оксидных (transparent conductive oxide — TCO) слоев, легированных донорной примесью. Резервы их дальнейшего улучшения могут быть обнаружены при детальном анализе механизмов их зарождения и роста, состава и структуры межзеренных границ.

Низкое структурное совершенство магнетронных слоев TCO обусловлено особенностями магнетронного синтеза в условиях, далеких от равновесных, к которым можно отнести островковый характер формирования зародышей и, как следствие, низкое совершенство слоев на начальной стадии осаждения, агрегацию атомов в газовой фазе, высокоэнергетическое воздействие на поверхность роста ионных потоков и излучения магнетронной плазмы, сложность контроля состава и архитектуры межзеренных границ [5].

Существенным фактором, снижающим структурное совершенство и стабильность слоев, является и склонность легирующих примесей к локализации на межзеренных границах. Сравнительные исследования стабильности функциональных характеристик магнетронных слоев ТСО на основе ZnO при длительной обработке при температуре 85°C и относительной влажности 85% показали более высокую скорость деградации пористых низкотемпературных слоев ZnO:Al в результате диффузии кислорода по межзеренным границам [6].

В [7] были выполнены исследования условий локализации атомов галлия и алюминия при солегировании слоев ZnO. Показано, что наблюдаемое увеличение холловской подвижности и концентрации носителей для солегированных пленок связано с различной пространственной локализацией атомов Ga и Al в слоях. В диапазоне растворимости ионы Ga внедрялись в кристаллическую решетку ZnO, а примесь Al преимущественно локализовывалась на межзеренных границах и формировала новые центры кристаллизации.

Локализация атомов легирующих примесей в слоях ZnO в значительной степени определяется их расположением в ряду активности металлов по отношению к цинку. Другим важным фактором, оказывающим серьезное влияние на поведение примеси на поверхности роста, является уровень содержания кислорода в составе потока реагентов к подложке, определяющий характер локализации и активации примеси и, как следствие, основные механизмы образования и рассеяния свободных носителей заряда в слоях [8].

Измерения показали, что превышение температуры синтеза 200°C существенно влияет на структуру и характеристики слоев. Это связано с усилением процессов адсорбции–десорбции кислорода на поверхности роста и с принципиальным изменением механизма роста в зависимости от стехиометрического состава.

Описанные в литературе модели локализации Al в зернах слоев ZnO содержат много противоречий. В значительной части публикаций отмечается, что атомы Al при уровнях легирования, не превышающих 1.5–2 ат. %, замещают Zn в узлах решетки (Al_{Zn}). В то же время в ряде работ показано, что большая часть Al даже при низких уровнях легирования локализуется на межзеренных границах. Так, в [9] отмечена низкая растворимость Al в матрице ZnO, что объясняется различиями в степени окисления Zn и Al, их ионных радиусов и координационных чисел.

Локализация доноров на межзеренных границах может обуславливать рост проводимости границ зерен [10]. Кроме того, известен транспорт носителей по дислокационным стенкам в монокристаллах [11]. В [12–14] показано, что захват электронов

дислокациями и границами зерен может приводить к увеличению их проводимости.

В работе изучены особенности локализации Al в слоях ZnO, синтезированных методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней. Для моделирования процесса транспорта носителей в слоях ZnO:Al в условиях окисления Al на межзеренных границах синтезированы многослойные структуры $32 \times (ZnO/Al_2O_3)$ и измерена их электропроводность в продольном направлении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все рассматриваемые слои были получены на установке магнетронного распыления, оснащенной многопозиционным узлом нагрева подложек барабанного типа, при индивидуальном задании температуры каждого держателя подложек.

Для осаждения слоев использовали керамические мишени диаметром 50.8 мм и толщиной 4 мм, полученные путем искрового спекания субмикронных порошков и порошковых смесей на основе оксидов цинка и алюминия чистотой 4N.

Перед началом распыления камеру откачивали до остаточного давления 2×10^{-4} Па. Одиночные слои ZnO:Al с 3 и 6 ат. % легирующей примеси (ZnO:3%Al и ZnO:6%Al соответственно) были получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней соответствующего состава в атмосфере чистого аргона (5N) и газовой смеси Ar/O_2 (90/10) при давлении 0.3 Па и расходе рабочего газа на уровне 20 ст. см³/мин. Осаждение проводили одновременно на подложки при различной температуре (50, 100, 200 и 300°C). Мощность разряда в процессе распыления была стабилизирована на уровне 100 Вт. Длительность процесса осаждения составляла 200 мин.

Тонкопленочные многослойные структуры $32 \times (ZnO/Al_2O_3)$ были получены в едином цикле путем последовательного осаждения слоев при прохождении барабана с подложками перед зонами распыления двух диаметрально расположенных магнетронов с мишенями Al_2O_3 и ZnO. Распыление мишеней проводили в атмосфере аргона (5N) при давлении в камере 0.3 Па, частоте 13.56 МГц и мощности разряда 50 и 100 Вт соответственно. Расход аргона в процессе распыления был стабилизирован на уровне 20 ст. см³/мин. В качестве подложки на каждый держатель была установлена одна пластина размером $25 \times 26 \times 1.1$ мм из боросиликатного стекла и одна термически окисленная с поверхности кремниевая пластина размером $25 \times 10 \times 0.5$ мм для измерения толщин. Перед началом осаждения проводили предварительное распыление на заслонку в течение 10 мин. Многослойную структуру осаждали одновременно на подложки при разной температуре: 50, 100, 200 и 300°C.

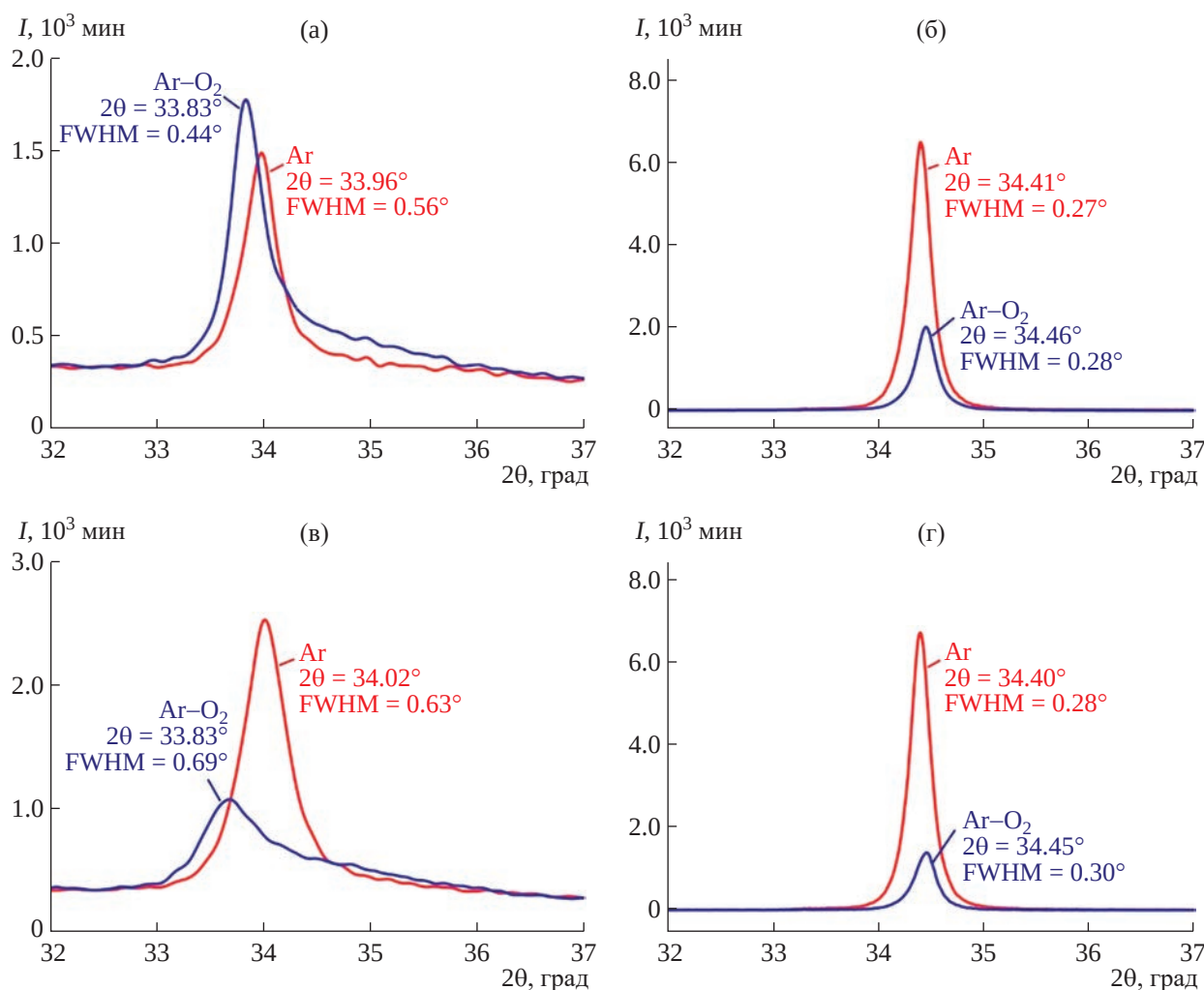


Рис. 1. Дифрактограммы слоев ZnO:3%Al (а, б) и ZnO:6%Al (в, г), осажденных при температуре подложки 50 (а, в) и 300°C (б, г) в атмосфере рабочего газа Ar и Ar–O₂.

Скорость вращения барабана с подложками составляла ~ 0.17 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки – 100 мм. Длительность процесса осаждения 186 мин. Первым осаждался слой Al₂O₃, последним – слой ZnO. Расчетные толщины слоев в многослойной структуре определяли исходя из скоростей роста единичных слоев оксидов алюминия и цинка толщиной 300 нм в данных режимах. Они составляли ориентировочно 2 и 9 нм соответственно.

Морфологию и толщину осажденных слоев определяли с использованием растровой электронной микроскопии (Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для исследования структуры поперечного слоя и картирования распределения элементов в слое применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (Tescna Osiris, FEI, США). Рентгеноструктурные исследования

и рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия (РФЭС) были проведены на порошковом дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) и спектрометре Thermo Scientific K-Alpha (США) соответственно. Электрические характеристики слоев были получены путем измерения эффекта Холла в геометрии ван дер Пау.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры слоев методом рентгеновской дифракции. Данные рентгеноструктурных исследований слоев ZnO:3%Al и ZnO:6%Al, синтезированных при температурах 50 и 300°C в средах Ar и Ar–O₂, приведены на рис. 1. По результатам анализа данных можно сделать следующие обобщения.

Относительное снижение ширины рефлекса 002 ZnO на середине высоты (FWHM – full width half

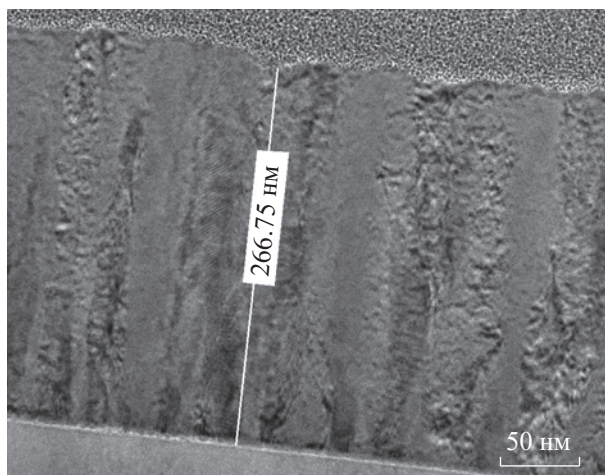


Рис. 2. ПЭМ-изображение слоя $\text{ZnO:6\%Al}$, осажденного при температуре подложки 300°C .

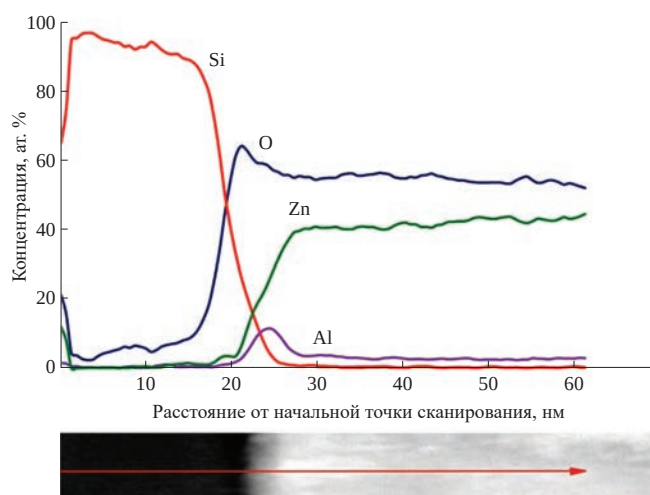


Рис. 3. Данные энергодисперсионного анализа о распределении химических элементов вблизи границы раздела подложка—слой для слоя $\text{ZnO:6\%Al}$, осажденного при температуре подложки 300°C .

maximum) в слоях $\text{ZnO:3\%Al}$ при 50°C в среде, содержащей кислород, обусловлено некоторым ростом температуры в результате экзотермической реакции окисления Al на поверхности роста. Повышение уровня легирования ($\text{ZnO:6\%Al}$) при температуре 50°C приводит к снижению размеров зерен (увеличению FWHM) в результате увеличения плотности центров кристаллизации. При синтезе слоев в чистом аргоне и газовой смеси Ar-O_2 при 300°C наблюдаются близкие величины FWHM, что может свидетельствовать о преимущественной локализации атомов Al на межзеренных границах. Форма наблюдаемых отражений для слоев, полученных при комнатной температуре, свидетельствует

о дефектной структуре нанокристаллической фазы ZnO , для которой характерно сильное рассеяние свободных носителей заряда. С увеличением температуры подложки наблюдается заметный рост интенсивности рефлекса, уменьшение FWHM и его сдвиг в сторону табличного значения.

Синтез слоев при температурах выше 250°C протекает в условиях значительной десорбции кислорода с поверхности роста [6]. Это приводит к существенному росту размеров зерен и диаметра столбов в формируемых столбчатых структурах вследствие формирования нестехиометрической фазы ZnO_{1-x} и увеличения длины миграции атомов на поверхности роста. Синтезируемые в данных условиях слои характеризуются высокой электропроводностью, обусловленной как легирующей донорной примесью, так и кислородными вакансиями [15].

В [16] показано, что превышение предела растворимости алюминия в ZnO приводит к снижению рельефа, поскольку атомы Al создают новые центры кристаллизации и уменьшают размеры зерен. Интенсивность рефлекса 002 ZnO увеличивается по мере роста содержания Al до 1.5% и далее снижается.

Согласно [17] сопротивление пленок ZnO:Al уменьшается до достижения уровня легирования 1.5–2 ат. % Al и увеличивается при дальнейшем внесении Al в результате сегрегации алюминия на поверхностных и межкристаллитных границах. Известно, что внесение кислорода в состав атмосферы ведет к снижению эффективной активации доноров Al и электропроводности [18].

Исследование микроструктуры слоев методом ПЭМ. Методом ПЭМ были исследованы слои $\text{ZnO:6\%Al}$, синтезированные при температуре 300°C на подложках термически окисленного с поверхности Si. Уровень легирования слоев (6 ат. %) заведомо превышал величину предельной растворимости Al в ZnO . ПЭМ-изображение слоя $\text{ZnO:6\%Al}$ (рис. 2) демонстрирует типичную для слоев ZnO столбчатую структуру.

По данным энергодисперсионного анализа примесь локализуется в тонком начальном слое толщиной ~ 10 нм (рис. 3). Соотношение $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ в этом тонком слое вблизи подложки достигало значения 33%, тогда как в толще слоя, вдали от подложки, это соотношение соответствовало исходному содержанию примеси в мишени (6 ат. %). Локализация избыточного алюминия на границе с подложкой связана с относительно высоким давлением паров цинка, приводящим к его реиспарению с гетерогенной поверхности на начальном этапе роста [19, 20].

Данные энергодисперсионной спектроскопии о распределении химических элементов в толще слоя $\text{ZnO:6\%Al}$ вдоль линии, перпендикулярной столбам, приведены на рис. 4. Можно видеть,

что в слое вдоль линии сканирования, пересекающей несколько границ столбов, присутствуют локальные области, в которых наблюдаются максимумы содержания Al и O, совпадающие с минимумами содержания Zn. Это может свидетельствовать о преимущественной сегрегации окисленного алюминия на границах столбов. Соотношение $Al/(Zn+Al)$ вдоль линии варьировалось от 4.4 до 6.8%.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для более детального изучения процессов сегрегации легирующей примеси Al на границах зерен были проведены РФЭС-исследования слоя $ZnO:6\%Al$. На рис. 5 представлен обзорный спектр образца $ZnO:6\%Al$, напыленного при температуре подложки $300^\circ C$, согласно которому химический состав слоя был следующим: Zn – 28.78, Al – 2.74, O – 46.04, C – 22.45 ат. %. Анализ данных РФЭС показывает несколько завышенное значение $Al/(Zn+Al) = 8.7\%$ по сравнению с данными энергодисперсионного микроанализа (~6% в объеме образца).

Анализ фотоэлектронного пика дублета $Zn2p$ (рис. 6) показал, что на поверхности образца весь цинк образует соединение ZnO . На это указывают значения энергии связи пика $Zn2p_{3/2}$ 1021.8 эВ, его расщепления 23.07 эВ, а также модифицированный параметр Вагнера 2009.6 эВ, который был вычислен как сумма энергии связи, соответствующей фотоэлектронному пику, и кинетической энергии оже-электронов 987.7 эВ [21].

Анализ химических состояний атомов кислорода был проведен с помощью разложения на компоненты спектра $O1s$. Кислород на поверхности находится в форме решеточного кислорода в составе оксидов металлов (530.2 эВ – 61.48%), входит в состав гидроксидов (531.97 эВ – 27.48%) и остальная часть (532.98 эВ – 11.03%) – в молекулах воды, адсорбированных на поверхности (рис. 7а).

Алюминий представлен пиком дублета $Al2p$ малой интенсивности (рис. 7б). Из-за некоторого уширения этого пика можно предположить, что на поверхности алюминий образует как минимум два состояния. Разложение на составляющие позволяет сделать вывод, что ~53% алюминия связаны в оксиде Al_2O_3 (74.9 эВ), а остальная часть образует $Al(OH)_3$ (74.1 эВ) [22]. Можно полагать, что обнаруживаемые пики, соответствующие оксиду и гидроксиду алюминия, локализируются на межзеренных границах.

Обсудим вопрос локализации атомов алюминия в слоях $ZnO:Al$. В результате РФЭС-анализа [23] слоев $ZnO:Al$, синтезированных методом химического осаждения, были обнаружены поверхностная сегрегация алюминия и сформировавшаяся фаза Al_2O_3 на границах зерен, что связали с достижением предела растворимости в пленке

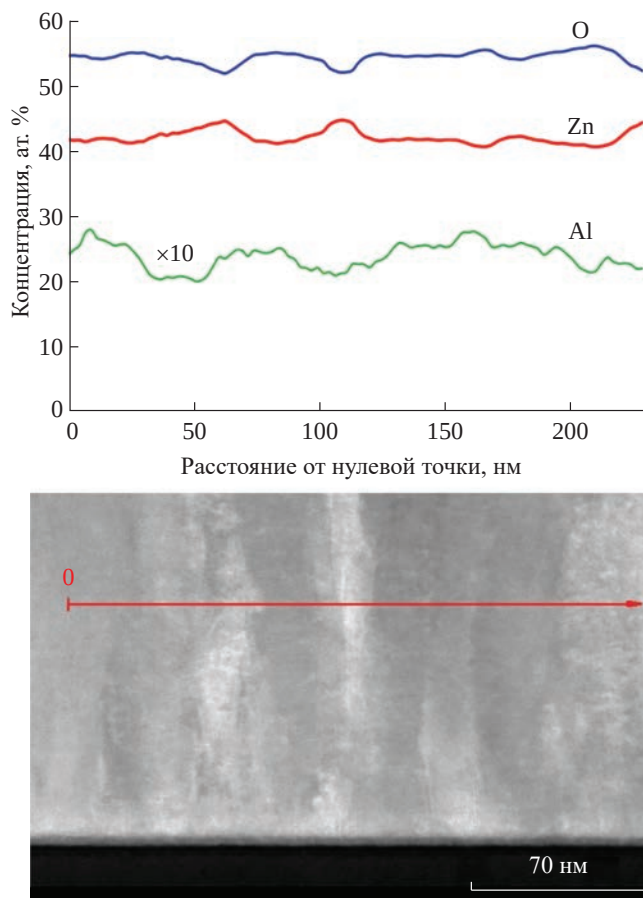


Рис. 4. Данные энергодисперсионного анализа о распределении химических элементов в слое $ZnO:6\%Al$, осажденном при температуре подложки $300^\circ C$, вдоль линии, пересекающей столбы параллельно подложке.

ZnO . Формирование Al^{3+} на поверхности пленок и в объеме определяли по соотношению между $2p$ -пиками алюминия и цинка.

В [24] пришли к заключению, что в спектре $Al2p$ два пика при энергии связи 73.5 и 74.2 эВ указывают на окисление Al в слоях $ZnO:Al$. В керамике $ZnO:Al$ [25] алюминий обнаружен в качестве примеси замещения.

В [26] изучены процессы термодиффузии атомов Al, Zn и O в двухслойных структурах $Al/ZnO/Si$ при 200, 400 и $600^\circ C$. Полученные результаты связали с легированием слоев ZnO алюминием и переходом слоя Al в окисленное состояние, что приводит к улучшению электропроводности и прозрачности пленок $ZnO:Al$.

В [25] методом РФЭС и рассеяния низкоэнергетических ионов изучена начальная стадия формирования границы раздела между Al и ZnO . Граница раздела прерывистая и составляет ~90% поверхности ZnO , Al восстанавливает ZnO , образуя Al_2O_3

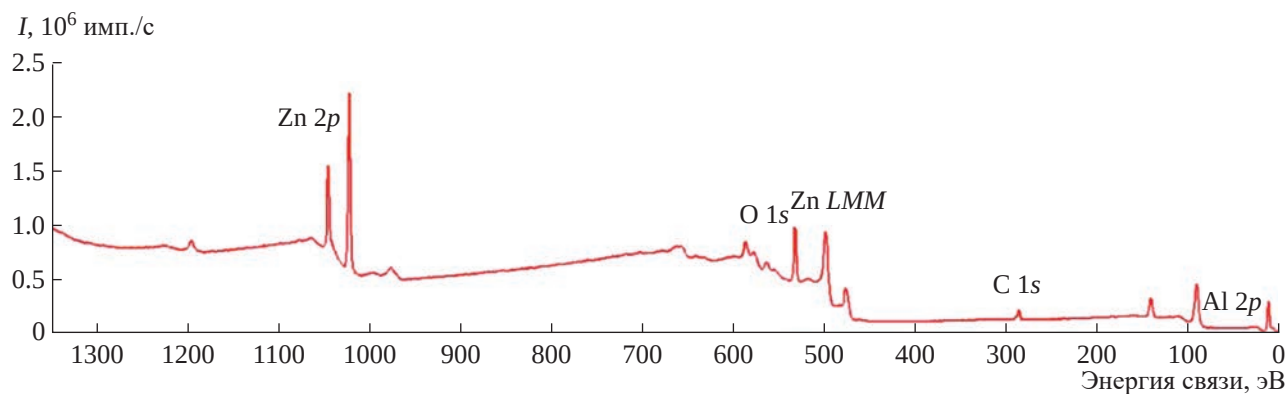


Рис. 5. Обзорный РФЭ-спектр образца ZnO:6%Al.

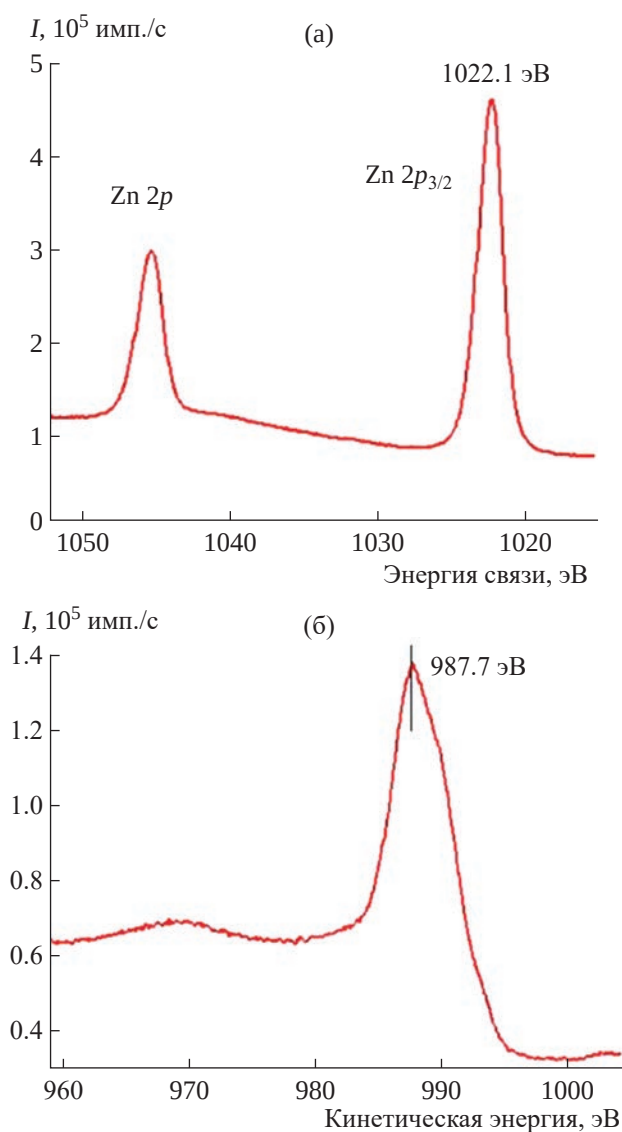


Рис. 6. Области РФЭ-спектра с рефлексами $Zn2p$, $Zn2p_{3/2}$ (а) и $Zn LMM$ (б).

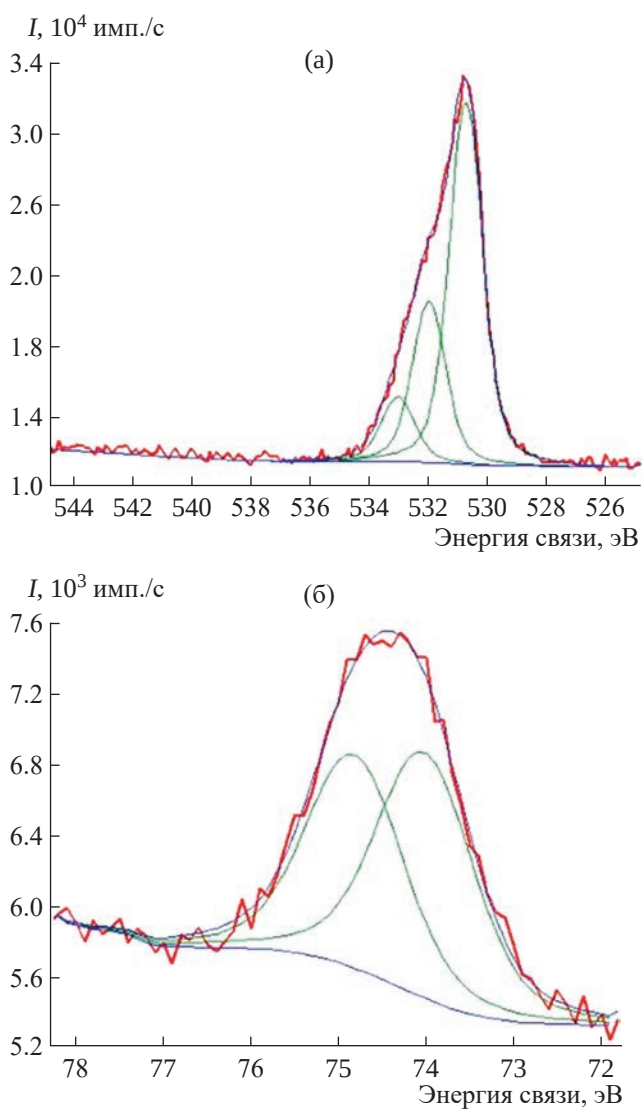


Рис. 7. Области РФЭ-спектра с рефлексами $O1s$ (а) и $Al2p$ (б).

и свободный Zn. Это может быть обусловлено тем, что алюминий с его высоким стандартным электродным потенциалом ($E_0 = -1.66$ В) при осаждении окисляется, взаимодействуя с поверхностью ZnO, и создает на границе раздела кислородные вакансии.

В результате настоящих исследований, как и в [26], в слоях не выявлен Al в качестве примеси замещения. Можно полагать, что пики, соответствующие оксиду и гидроксиду, отвечают локализации на межзеренных границах, что связано с высокой химической активностью алюминия.

В процессе синтеза слоев ZnO:Al в среде Ar осаждение атома Al на поверхность ZnO сопровождается окислением Al при взаимодействии с оксидом цинка, встроенным в решетку:



По второму сценарию атом алюминия на поверхности роста может окислиться кислородом из газовой фазы, но при этом донорные центры не формируются. На поверхности роста формируется лишь новый центр кристаллизации, приводящий к росту удельной поверхности зерен.

Исследования показали, что при осаждении слоев ZnO:Al на кремниевых подложках формируется промежуточный тонкий подслой с избыточным содержанием алюминия. Согласно рис. 3, по мере приближения к границе с подложкой увеличивается содержание Al, кислорода и Si при уменьшении содержания Zn.

Локализация избыточного алюминия на границе с подложкой наблюдалась в [19]. Было отмечено, что до концентрации Al 1 ат. % формирование столбчатой структуры начинается непосредственно на поверхности подложки; с ростом концентрации Al толщина мелкокристаллического слоя возрастает, после чего идет традиционный рост столбчатых структур. При концентрациях Al выше 7 ат. % слои остаются мелкокристаллическими на всем протяжении роста без перехода к формированию столбчатых структур.

В [19] на основании выполненных и предшествующих исследований сделан вывод, что относительное увеличение содержания Al в мелкокристаллических слоях на границе с подложкой обусловлено относительно высоким давлением паров цинка, приводящим к его реиспарению с поверхности. В [27] на основании расчетов сделан вывод, что эффективная диффузия Al увеличивается в предварительно легированном образце, что объясняется более высоким содержанием комплекса $V_2\text{-Zn}$ (V – вакансия).

В [28] исследован механизм формирования омического контакта Al с эпитаксиальным слоем оксида цинка n -типа (ZnO:Al). Образование граничной

фазы Al–ZnO при комнатной температуре обусловило низкое удельное сопротивление (8×10^{-4} Ом·см). Результаты анализа профилей глубины оже-электронной спектроскопии, РФЭС и рентгеновской дифракции под скользящим углом показывают, что межфазная реакция между Al и ZnO приводит к увеличению концентрации легирующей примеси в области поверхности ZnO и, как следствие, к низкому удельному контактному сопротивлению без необходимости процесса термического отжига.

Выполненные в настоящей работе исследования методами РФЭС и ПЭМ однородных легированных слоев ZnO:Al с уровнем легирования, превышающим предельную растворимость (6 ат. %), показывают сегрегацию атомов алюминия на межзеренных границах и формирование переходного зародышевого слоя с повышенным содержанием алюминия.

Сегрегация Al на межзеренных границах приводит к его окислению и формированию фазы Al_2O_3 . Она может обладать модулированной структурой и меньшей шириной запрещенной зоны, что приводит к увеличению электропроводности в области межзеренных границ [29].

Выполненные исследования позволяют предложить следующую модель формирования обогащенного алюминием слоя. Изначально температура подложки устанавливается и поддерживается нагревателями с электронными регуляторами. Температуру подложки контролируют с помощью термопары, помещенной (как правило) под поверхность подложки. После открытия заслонки, находящейся над подложкой, начинается дополнительный нагрев подложки потоком распыляемых материалов, положительно заряженных ионов кислорода и излучением магнетронной плазмы. Это приводит к монотонному возрастанию температуры на поверхности роста. Как отмечено в [19], относительное увеличение содержания алюминия происходит в результате реиспарения цинка из-за относительно большого давления его паров. На поверхности формируется слой мелкокристаллических частиц на основе системы Al–Zn–O. По мере осаждения температура поверхности роста возрастает из-за внешних воздействий. Реализуется переход к формированию столбчатых структур с параметрами, соответствующими температуре поверхности и, соответственно, длине миграции атомов. В [15] было показано, что синтез из потока реагентов с избытком паров цинка приводит к формированию на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} . На стадии роста столбчатых структур алюминий может встраиваться в решетку в качестве примеси замещения. Избыточный Al локализуется на границах зерен.

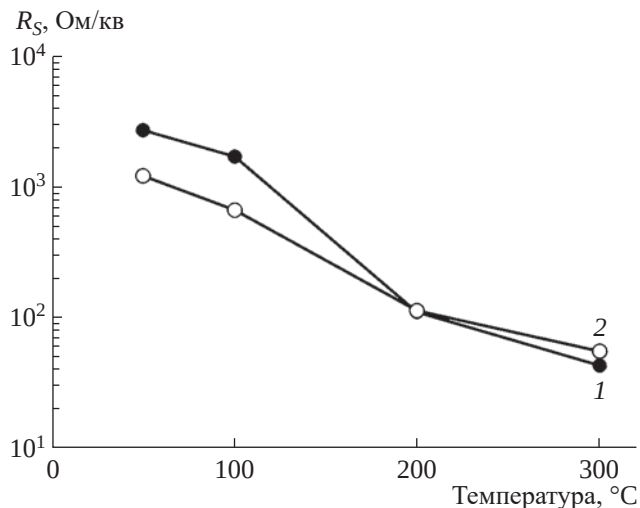


Рис. 8. Зависимости поверхностного сопротивления R_s слоев ZnO:3%Al (1) и ZnO:6%Al (2) от температуры подложки.

Электрические характеристики слоев. На рис. 8 показаны графики зависимости поверхностного сопротивления R_s слоев ZnO:Al от температуры синтеза. Можно видеть две характерные области снижения сопротивления слоев ZnO:3%Al и ZnO:6%Al, обусловленные активной десорбцией кислорода. Действительно, десорбция кислорода возрастает по мере повышения температуры до 200°C, увеличивается концентрация кислородных вакансий и, соответственно, концентрация свободных носителей. При температурах в окрестности 200°C по модели Матаре [30] процесс может протекать по следующей схеме:

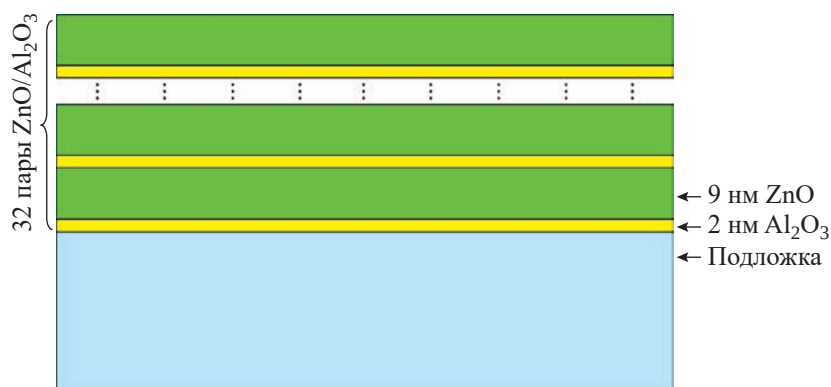
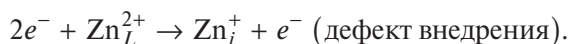
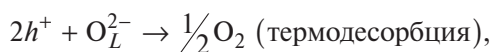


Рис. 9. Архитектура многослойной структуры Al_2O_3/ZnO .

Избыточный цинк внедряется в междоузлия и становится донором.

Граница раздела Al_2O_3/ZnO . Согласно данным [31] в многослойных структурах Al_2O_3/ZnO , полученных методом атомно-слоевого осаждения вблизи границ слоев, формируются двумерные потенциальные ямы с электронным газом.

Для оценки поведения носителей заряда в слоях в области границ раздела Al_2O_3/ZnO были исследованы электрические характеристики тонкопленочных многослойных структур, полученных методом последовательного магнетронного осаждения слоев оксидов алюминия и цинка при различных температурах подложек. Многослойная структура состояла из 32 пар слоев $Al_2O_{3(2 \text{ нм})}/ZnO_{(9 \text{ нм})}$ (рис. 9). Характеристики сравнивали с контрольным образцом нелегированного слоя ZnO толщиной, эквивалентной суммарной толщине слоев ZnO в многослойной структуре, синтезированных при 300°C. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Можно видеть, что в многослойных структурах, синтезированных при относительно низкой температуре (50 и 100°C), электропроводность существенно (более чем в 20 раз) выше по отношению к слоям нелегированного оксида цинка. Полагаем, что на границах слоев ZnO/ Al_2O_3 формируется потенциальная яма, в которой электронный газ обеспечивает более высокую электропроводность по сравнению с исходными вложенными слоями ZnO и Al_2O_3 .

Полученные результаты являются линейной моделью формирования структур ZnO/ Al_2O_3 на границах зерен в результате сегрегации Al на границах зерен и его последующего окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процессов магнетронного формирования слоев ZnO:Al позволяют определить влияние химической активности донорной примеси на характер распределения доноров в слоях и их

Таблица 1. Удельное сопротивление ρ , холловская подвижность μ и концентрация N носителей заряда многослойных структур $32 \times \text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, синтезированных при различной температуре подложек ($T_{\text{п}}$)

Тип слоистой структуры	$T_{\text{п}}$, °C	ρ , 10^{-3} Ом·см	μ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	N , 10^{19} см^{-3}
Многослойная структура $32 \times \text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ нм})/\text{ZnO}(9 \text{ нм})$	50	20.80	4.94	6.08
	100	21.8	4.88	5.87
	200	46.8	2.76	4.84
	300	306	0.27	7.56
Слой нелегированного ZnO	300	505.6	5.45	0.23

структуру. Осаждение слоев ZnO:Al при магнетронном распылении керамических мишеней имеет следующие особенности.

В структуре слоев ZnO:Al есть нанокристаллический подслой толщиной ~ 10 нм с повышенным содержанием легирующей примеси, который обусловлен частичным реиспарением цинка с гетерогенной поверхности подложки на начальном этапе роста.

Одним из факторов, приводящих к неоднородности структуры по толщине и распределению легирующей примеси, является нестабильность температуры непосредственно на поверхности роста в процессе осаждения. В результате воздействия излучения плазмы магнетронного разряда и бомбардировки поверхности роста отрицательными ионами кислорода реальная температура поверхности монотонно возрастает.

Рост температуры в процессе синтеза приводит к переходу от локального формирования зародышей к формированию столбчатых структур при достижении определенной длины миграции атомов на поверхности роста. Увеличение длины миграции атомов при синтезе в среде Ag обусловлено избыточным содержанием паров цинка в составе потока реагентов и формированием на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} .

РФЭС-исследования слоев ZnO:Al с уровнем легирования Al, превышающим предельную растворимость, показывают сегрегацию атомов алюминия на межзеренных границах и границах столбов. Высокая степень сегрегации Al на межзеренных границах определяется расположением донорной примеси в ряду активности металлов относительно цинка и, соответственно, склонностью к окислению. Al с его стандартным потенциалом -1.66 В в процессе роста преимущественно локализуется на межзеренных границах, границах столбов и на границе с поверхностью подложки.

Поведение Al на межзеренных границах также существенным образом зависит от содержания кислорода в рабочей камере: при распылении в атмосфере чистого аргона в условиях дефицита кислорода окисление алюминия происходит в результате

взаимодействия с кислородом поверхностного слоя кристаллитов оксида цинка с формированием на межзеренных границах поверхностных донорных центров. Сегрегированные атомы алюминия стимулируют процесс создания донорного центра, но донорами не являются. С увеличением парциального давления кислорода алюминий преимущественно окисляется кислородом из газовой атмосферы, формируя на межзеренных границах самостоятельную барьерную фазу без образования донорных центров.

Полагаем, что перспективы дальнейшего расширения внедрения магнетронных функциональных слоев на основе легированного оксида цинка в устройства прозрачной электроники нового поколения напрямую зависят от успешности решения ряда задач в области эффективного контроля и стабилизации парциального давления кислорода в камере и температуры поверхности роста на всем протяжении процесса осаждения слоев, повышения эффективности активации легирующей примеси.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00157) с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boscarino S., Crupi I., Mirabella S. et al. // *Physica A*. 2014. V. 116. P. 1287.
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8222-9>
2. Afre R.A., Sharma N., Sharon M. et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 79.
3. Cohen D.J., Barnett S.A. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 053705.
<https://doi.org/10.1063/1.2035898>
4. Akhmedov A., Abduev A., Murliev E. et al. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3740.
<https://doi.org/10.3390/ma16103740>
5. Meng F., Ge F., Chen Y. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 365. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.013>

6. *Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A. et al.* // SID Symposium Digest of Technical Papers. 2019. V. 50. P. 977.
<https://doi.org/10.1002/sdtp.13089>
7. *Asvarov A.S., Abduev A.K., Akhmedov A.K. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 5862.
<https://doi.org/10.3390/ma15175862>
8. *Ellmer K., Mientus R.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 5829.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.082>
9. *Wu Y., Giddings A.D., Verheijen M.A. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03501>
10. *Jose J., Khadar M.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 304–306. P. 810.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01579-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01579-3)
11. *Reiche M., Kittler M., Krause H.M.* // Solid State Phenom. 2013. V. 205–206. P. 293.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.205-206.293>
12. *Лашкова Н.А., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 48.
13. *El-Shaarawy M.G., Khairy M., Mousa M.A.* // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. P. 1333.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.009>
14. *Liu J., Huang X., Duan J. et al.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 3710.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.043>
15. *Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012039.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012039>
16. *Khlayboonme S.T., Thowladda W.* // Mater. Res. Express. 2021. V. 8. P. 076402.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac113d>
17. *Nasr B., Dasgupta S., Wang D. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 103721.
<https://doi.org/10.1063/1.3511346>
18. *Novák P., Kozák T., Šutta P. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2018. V. 215.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700951>
19. *Sieber I., Wanderka N., Urban I. et al.* // Thin Solid Films. 1998. V. 330. P. 108.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00608-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00608-7)
20. *Bikowski A., Rengachari M., Nie M. et al.* // APL Mater. 2015. V. 3. P. 060701.
<https://doi.org/10.1063/1.4922152>
21. *Fiermans L., Vennik J., Dekeyser W.* // J. Surf. Sci. 1975. V. 63. P. 390.
22. *Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Grafov O.Y.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 1468.
<https://doi.org/10.3390/coatings12101468>
23. *Potter D.B., Parkin I.P., Carmal C.J.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 33164.
<https://doi.org/10.1039/c8ra06417b>
24. *Daza L.G., Martin-Tovar E.A., Castro-Rodriguez R.* // Inorg. Organomet. Polym. 2017. V. 27. P. 1563.
<https://doi.org/10.1007/s10904-017-0617-6>
25. *Li L., Fang L., Zhou X.J. et al.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 2009. V. 173. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.03.001>
26. *Tong C., Yun J., Chen Y.-J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 3985.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11285>
27. *Sky T.N., Johansen K.M., Venkatachalapathy V. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 245204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.245204>
28. *Kim H.-K., Seong T.-Y., Kim K.-K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 976.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.43.976>
29. *Wei J., Ogawa T., Feng B. et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 2530.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05298>
30. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
31. *Ryabko A.A., Mazing D.S., Bobkov A.A. et al.* // Phys. Solid State. 2022. V. 64. P. 1657.
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54187.408>

LOCALIZATION OF ALUMINUM IN ZnO: Al LAYERS DURING MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITION

© 2024 A. Sh. Asvarov¹, A. E. Muslimov¹, V. M. Kanevsky¹,
A. K. Akhmedov², A. Kh. Abduev^{3,*}, Z. Kh. Kalazhokov⁴

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

²*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

³*The Federal State University of Education, Mytishchi, Russia*

⁴*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education H. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

* Correspondence to: a_abduev@mail.ru

The features of aluminum localization and the mechanism of donor center formation in ZnO:Al layers synthesized by high-frequency magnetron sputtering are studied. It is shown that aluminum predominantly localizes at grain boundaries of zinc oxide in its own oxide phase. The mechanism of aluminum oxidation at grain boundaries significantly depends on the oxygen content in the working chamber: during sputtering in an atmosphere of pure argon under conditions of oxygen deficiency, aluminum oxidation occurs as a result of interaction with oxygen from the surface layer of zinc oxide crystallites, forming surface donor centers at grain boundaries. With an increase in the partial pressure of oxygen, aluminum is predominantly oxidized by oxygen from the gas atmosphere, forming its own barrier phase at grain boundaries.

ТОНКИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ CdTe НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КРЕМНИЯ И САПФИРА: ТЕРМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

© 2024 г. И. О. Кошелев^{1,*}, И. С. Волчков¹, П. Л. Подкур¹, Д. Р. Хайретдинова²,
И. М. Долуденко¹, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: iliakoscheleff@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 28.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Методом термического напыления из газовой фазы выращены тонкие пленки CdTe на подложках Si (111) и Al₂O₃ (0001). Полученные пленки изучены методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа. Обнаружено, что на подложках Al₂O₃ (0001) возможно получение тонких пленок как вюрцитной модификации CdTe, так и сфалеритной. На подложках Si возможно получение тонких пленок сфалеритной модификации CdTe. Показано, что элементный состав тонких пленок близок к стехиометрии, причем в случае тонких пленок, выращенных на Al₂O₃ (0001), отклонение не превышало 1 ат. %.

DOI: 10.31857/S0023476124020151, EDN: YSFTQM

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия CdTe является представителем класса широкозонных полупроводников и выделяется среди аналогов по целому ряду свойств. Высокая плотность (5.85 г/см³) и достаточно большие атомные номера элементов, образующих CdTe (48 и 52 соответственно), приводят к высокому коэффициенту фотоэлектрического поглощения [1]. Теллурид кадмия имеет оптимальную ширину запрещенной зоны $E = 1.5$ эВ при $T = 300$ К [2], поэтому в связи с пределом Шокли–Квиссера он может обеспечить эффективность ~32% при напряжении холостого хода более 1 В и плотности тока короткого замыкания более 30 мА/см² [3]. При этом солнечные элементы на основе CdTe демонстрируют одну из самых низких стоимостей выработки электроэнергии [4].

CdTe применяется не только в качестве элементов фотоэлектропреобразователей, но и в качестве подложек для нанесения эпитаксиальных слоев CdHgTe, для изготовления чувствительных элементов ИК-детекторов и детекторов рентгеновского и γ -излучения.

Для данных применений используются как элементы, изготовленные из объемных кристаллов, так и наноструктурные образцы. К таким образцам

предъявляются высокие требования по совершенству. Получение объемных кристаллов методами роста из расплава осложняется интенсивным испарением компонентов и наличием у CdTe целой серии высокотемпературных полиморфных фазовых переходов [5]. Альтернативой объемным кристаллам CdTe являются эпитаксиальные пленки на различных кристаллических подложках (Si, GaAs, Al₂O₃ и др.). Для получения пленок применяются методы термического напыления из газовой фазы, например, молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [6–8], химического осаждения [8–10] и лазерной абляции [11, 12]. Для получения высокосовершенных тонких пленок представляет интерес метод МЛЭ, однако ввиду его сложности и ограниченный интерес представляет использование близкой к МЛЭ методики термического напыления из газовой фазы.

Поскольку реальная структура пленок в значительной степени определяется условиями роста, исследование структуры и механизмов роста тонких пленок, в том числе на разных подложках, важно для разработки методики получения монокристаллических пленок CdTe. В данной работе проведены исследования состава, структуры и шероховатости поверхности тонких пленок CdTe, выращенных на подложках Si (111) и Al₂O₃ (0001).

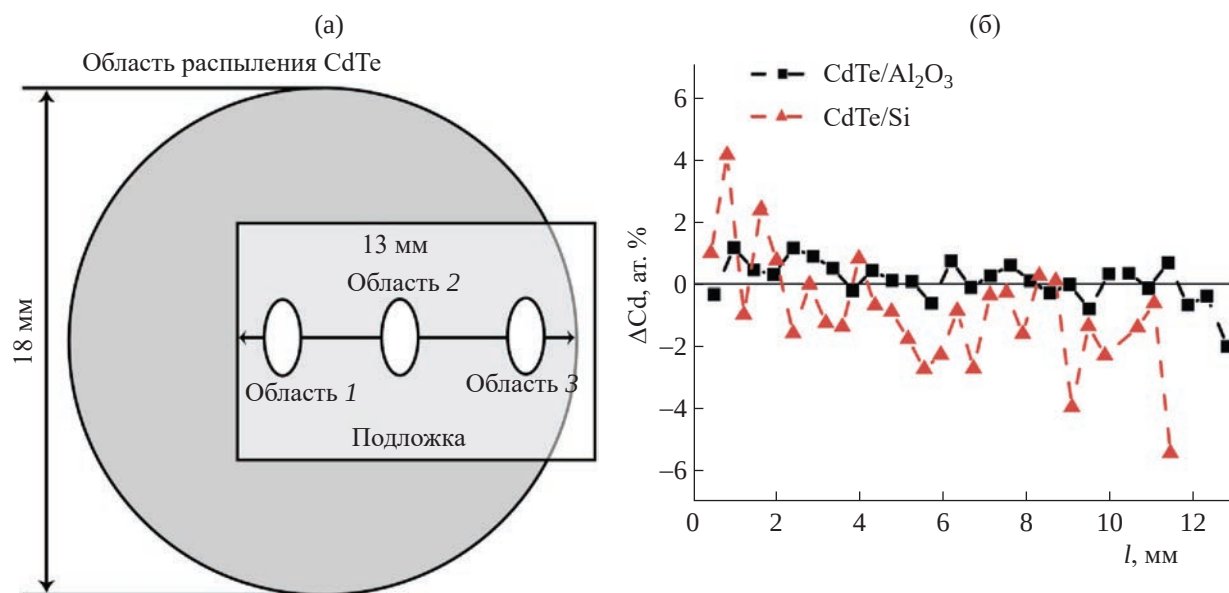


Рис. 1. Расположение подложки относительно области распыления CdTe в установке термического напыления (а) и зависимость отклонения содержания Cd (ат. %) от стехиометрии (б).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали тонкие пленки CdTe, выращенные в лабораторной установке по напылению тонких пленок, изготовленной во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [13], методом термического напыления из газовой фазы с использованием одного источника. Образцы выращивали на подложках Si (111) и Al_2O_3 (0001) размер $14 \times 8 \text{ мм}^2$, вырезанных из стандартных пластин. В качестве материала источника использовали истолченный в порошок монокристаллический CdTe, выращенный модифицированным методом Обреимова–Шубникова во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [5].

Процесс напыления проходил в условиях вакуума ($\sim 10^{-8}$ – 10^{-7} мбар). Подложки Si и Al_2O_3 нагревали до температуры $\sim 250^\circ\text{C}$. Температура источника в обоих процессах составляла 673°C . Время напыления – 60 мин.

Фазовый состав выращенных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре X’Pert Pro PANalytical MPD (Нидерланды, CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154 \text{ нм}$) при комнатной температуре в геометрии Брэгга–Брентано. Диапазон углов $2\theta = 20^\circ$ – 80° . Шероховатость и морфологию поверхности выращенных пленок определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на ACM Solver Pro-M (NT MDT, Россия) в контактном режиме. Элементное соотношение Cd к Te по длине образца определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном

микроскопе JCM-6000 PLUS (Jeol, Япония) со встроенной энергодисперсионной приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расположение подложки относительно области распыления CdTe в установке термического напыления представлено на рис. 1а. Выращенные образцы тонких пленок CdTe показали соотношение элементов Cd к Te, близкое к стехиометрии (рис. 1б). Образец, выращенный на подложке Si, имел большее отклонение от стехиометрии по длине образца по сравнению с образцом, выращенным на подложке Al_2O_3 , где разброс элементного состава по длине не превышал 1%, за вычетом крайней точки.

Методом РФА исследованы три области на выращенных образцах (рис. 1а): 1 – в центре области распыления, 2 – в центре подложки, 3 – на краю области распыления.

Образцы, выращенные на подложках Si (111) (рис. 2а), обладают двумя пиками кубической фазы типа сфалерита CdTe – (111) и (220). Интенсивность пиков (111) увеличивается от края образца к центру, что объясняется увеличением толщины пленки в данном направлении. Это может быть связано с особенностями распыления материала (с градиентом плотности потока распыляемого вещества).

В случае образца, выращенного на Al_2O_3 (0001), наблюдается схожая картина (рис. 2б). Интенсивность пиков CdTe изменяется в зависимости от области образца аналогично образцу, выращенному

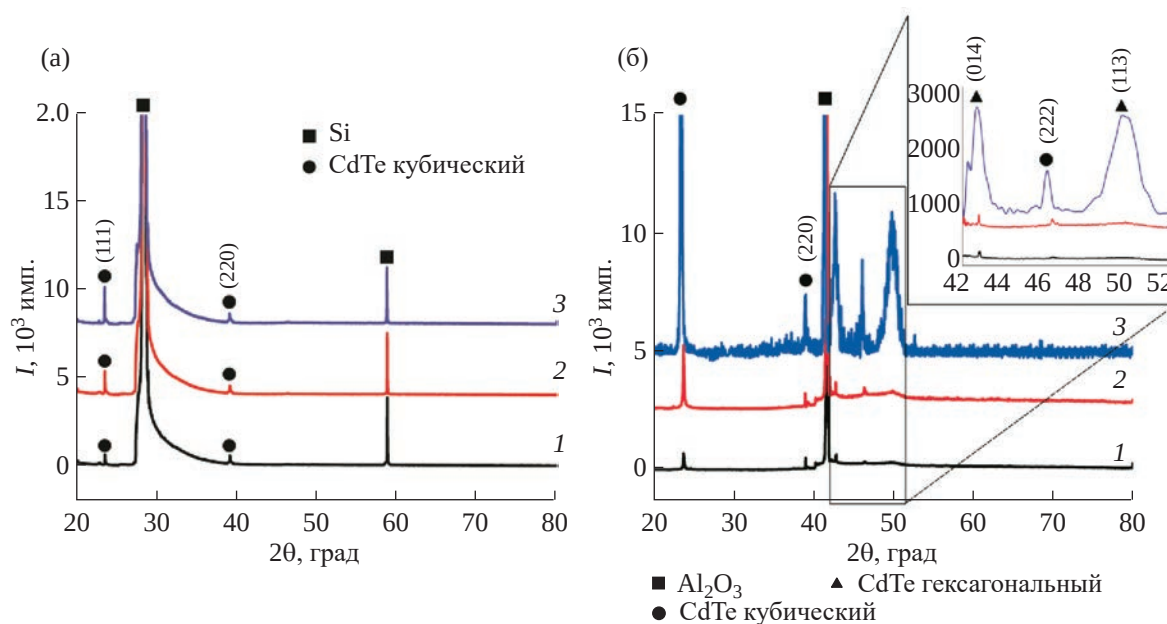


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок CdTe, выращенных на подложках Si (а) и Al_2O_3 (б). На врезке — увеличенная область дифрактограммы для тонкой пленки, выращенной на подложке Al_2O_3 , в интервале углов 42° – 52° . Номера кривых соответствуют номерам областей на рис. 1а.

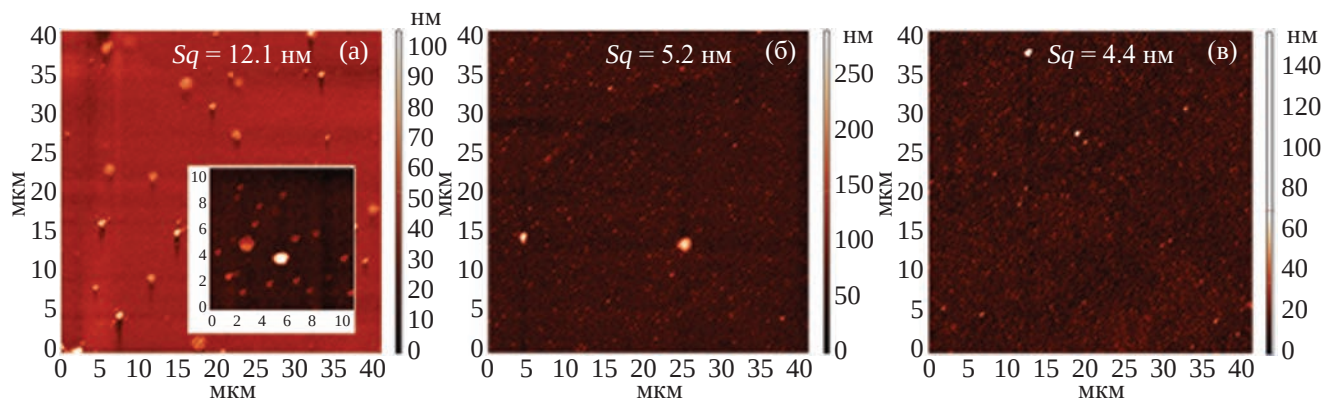


Рис. 3. АСМ-изображения тонкой пленки CdTe, выращенной на подложке Al_2O_3 (0001): а, б, в — области 1, 2, 3 соответственно. На врезке — увеличенный вид крупных кристаллитов, предположительно, гексагональной фазы вюрцита.

на Si. При этом наблюдаются пики кубической фазы типа сфалерита CdTe (111), (220) и (222), что соответствует эпитаксиальным пленкам CdTe, полученным методом МЛЭ [8]. Причем увеличение интенсивности пиков CdTe на разных областях в случае образцов, выращенных на Al_2O_3 , значительно выше. Также на этих образцах наблюдаются пики гексагонального CdTe: (014) и (113). Пики гексагональной фазы типа вюрцита малы на краю выращенной пленки и наиболее заметны в центральной области, где интенсивность потока распыляемого вещества максимальна. Эти пики являются

широкими, что говорит о низкой кристалличности данной фазы. Образование гексагональной фазы CdTe типа вюрцита возможно при росте тонких пленок [14, 15], в том числе благодаря сходству параметров решеток Al_2O_3 и вюрцитной модификации CdTe ($a = 0.475$ нм для Al_2O_3 и $a = 0.458$ для CdTe). В результате образуется поликристаллическая пленка CdTe, состоящая из вюрцитных и сфалеритных фаз CdTe.

На рис. 3 и 4 представлены АСМ-изображения выращенных пленок. Тонкие пленки CdTe состоят из крупных кристаллитов размером ~ 500 нм

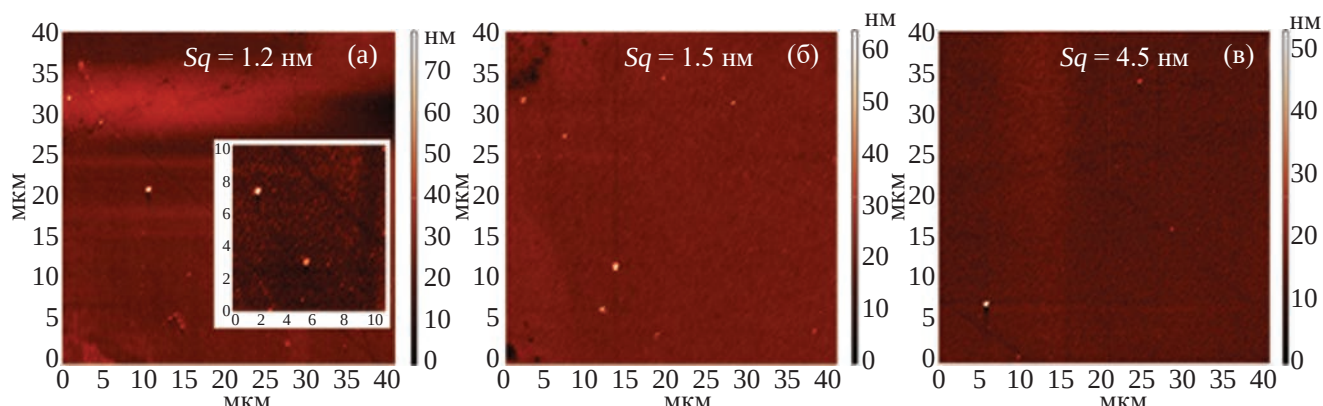


Рис. 4. АСМ-изображения тонкой пленки CdTe, выращенной на подложке Si (111): а, б, в — области 1, 2, 3 соответственно. На врезке — увеличенный вид области 1.

для пленок, выращенных на Al_2O_3 , и ~ 150 нм для пленок, выращенных на Si. В случае тонких пленок, выращенных на сапфире (рис. 3), присутствуют также крупные кристаллиты размером ~ 1.5 мкм, имеющие огранку, отличную от основного массива кристаллитов. Соотнося полученные данные с данными РФА-анализа (рис. 26), можно предположить, что данные кристаллиты могут иметь структуру гексагональной фазы вюрцита CdTe. При этом тонкая пленка CdTe, выращенная на Si, имеет меньшую среднеквадратичную шероховатость (Sq) по сравнению с тонкой пленкой, выращенной на Al_2O_3 . Связано это как с наличием на последней крупных кристаллитов, предположительно гексагональной фазы, так и с большими размерами кристаллитов основного массива. Различие в размерах кристаллитов основного массива связано, предположительно, с разной теплоемкостью материалов подложек Si и Al_2O_3 , что может значительно влиять на процессы кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены тонкие пленки CdTe на подложках Al_2O_3 (0001) и Si (111) методом термического напыления. Тонкая пленка, выращенная на сапфире, является поликристаллической и состоит из двух фаз CdTe: вюрцитной и сфалеритной. При этом образование вюрцитной модификации может происходить в виде процесса вторичной кристаллизации с образованием крупных кристаллитов гексагональной фазы. В случае роста тонких пленок CdTe на кремниевых подложках (111) наблюдается образование ориентированных тонких пленок сфалеритной модификации. Получение тонких пленок CdTe различных модификаций (вюрцитной и сфалеритной) позволит использовать их в качестве подложечного материала для создания многослойных структур с соединениями,

имеющими различную кристаллическую решетку. Это значительно расширяет перечень получаемых многослойных структур на основе тонких пленок CdTe. Показано, что полученные пленки имеют состав, близкий к стехиометрическому, при этом тонкая пленка, выращенная на Si, имеет незначительный избыток Te.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Owens A., Peacock A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 531. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071>
2. Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J.I. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 4. P. 579. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00254-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00254-1)
3. Rühle S. // Sol. Energy. 2016. V. 130. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>
4. Munshi A.H., Kephart J.M., Abbas A. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 176. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.031>
5. Ivanov Yu.M. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 161. № 1–4. P. 12. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00604-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00604-4)
6. Михайлов В.И., Поляк Л.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2021. Т. 7. С. 43. <https://doi.org/10.31857/S102809602107013X>
7. Zhang S., Zhang J., Qiu X. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 546. P. 125756. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125756>
8. Михайлов В., Буташинов А., Каневский В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2011. Т. 6. С. 97.
9. Ramanujam J., Bishop D., Todorov T. et al. // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 110. P. 100619. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>

10. Dharmadasa I., Echendu O., Fauzi F. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2343. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5802-9>
11. Quintana-Silva G., Sobral H., Rangel-Cárdenas J. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 4. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010004>
12. Quiñones-Galván J., Camps E., Campos-González E. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 12. P. 125304. <https://doi.org/10.1063/1.4931677>
13. Гельман Ю., Дымищ Ю., Самохвалов Ю. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 5. С. 181.
14. Jiménez-Sandoval S., Meléndez-Lira M., Hernández-Calderón I. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 9. P. 4197. <https://doi.org/10.1063/1.352230>
15. Zanio K. Semiconductors and Semimetals. V. 13. New York: Academic press, INC., 1978. 235 p.

THIN TEXTURED CDTE FILMS ON SILICON AND SAPPHIRE SUBSTRATES: THERMAL VAPOR DEPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

© 2024 I. O. Koshelev^{1,*}, I. S. Volchkov¹, P. L. Podkur¹,
D. R. Khairtdinova², I. M. Doludenko¹, V. M. Kanevsky¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia*

²*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*

*Correspondence to: iliakoscheleff@yandex.ru

Thin films of CdTe were grown on Si (111) and Al₂O₃ (0001) substrates by thermal deposition from the gas phase. The obtained films were studied using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. It was found that on Al₂O₃ (0001) substrates, thin films of both wurtzite and sphalerite modifications of CdTe can be obtained. On Si substrates, thin films of the sphalerite modification of CdTe can be obtained. It is shown that the elemental composition of thin films is close to stoichiometry, and in the case of thin films grown on Al₂O₃ (0001), the deviation did not exceed 1 at. %.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ LiRF_4 ($R = \text{Er–Lu}$) МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СООСЖДЕНИЯ И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Кошелев^{1,*}, В. В. Артемов¹, Н. А. Архарова¹, М. S. Seyed Dorraji², Д. Н. Каримов¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Зенджан, Иран

E-mail: avkoshelev03@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Наночастицы LiRF_4 ($R = \text{Y, Yb, Lu}$), активированные ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, получены методом высокотемпературного соосаждения, исследовано влияние мольного соотношения прекурсоров и катионного состава матриц на их размерность и морфологию. Оптимизирован метод гетерогенной кристаллизации данных соединений с использованием нанозатравок LiYF_4 , что открывает возможности управляемого синтеза наноразмерных частиц LiRF_4 с контролируемыми характеристиками. Среди изученных объектов наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ демонстрируют наиболее интенсивную антистоксовую фотолюминесценцию в УФ- ($\lambda = 362$ нм) и синем ($\lambda = 450$ нм) диапазонах, что превышает аналогичные показатели для частиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$. Наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ являются наиболее эффективными преобразователями ИК-излучения в области $\lambda = 1530$ нм среди исследованных изоструктурных матриц и проявляют близкие показатели спектрально-люминесцентных свойств с соединением $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$ с эквивалентной степенью солегирования. Полученные результаты позволяют рассматривать наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ и $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ в качестве реальной альтернативы наиболее широко применяемым люминофорам на основе гексагональной матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$ для задач фотоники и биотехнологий.

DOI: 10.31857/S0023476124020168, EDN: YSECJW

ВВЕДЕНИЕ

Двойные шеелитоподобные фториды LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd–Lu}$) являются востребованными функциональными материалами для оптики, фотоники и физики высоких энергий. Широкая оптическая прозрачность данных соединений, низкие энергии фононов ($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 450$ см^{–1}), высокая изоморфная емкость по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ) и низкая локальная симметрия S_4 позиций РЗЭ в тетрагональной матрице (пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 4$) обеспечивают получение широкополосной фотолюминесценции (ФЛ) как по стоксовому, так и по антистоксовому механизму возбуждения, что объясняет практический интерес к этим кристаллам как твердотельным активным средам для эффективной генерации лазерного излучения в различных спектральных диапазонах и сцинтилляторам [1–6]. Кристаллы LiRF_4 ($R = \text{Tb, Dy, Ho}$) являются перспективными для

создания магнитооптических устройств и модельными объектами для изучения магнетизма [7–9].

Развитие методологических подходов к химическому синтезу наноразмерных объектов позволило осуществить конвергенцию широкого набора функциональных материалов на основе простых и двойных фторидов MF_2 , RF_3 , LiRF_4 , NaRF_4 , BaRF_5 , KR_3F_{10} ($M = \text{Ca–Ba}$; $R = \text{Y, La–Lu}$) в область нанотехнологий и существенно расширить потенциал их практического применения. В настоящее время фторидные наноматериалы активно применяются в качестве ФЛ-меток для решения различных прикладных задач в сферах биомедицины, фотокатализа, солнечной энергетики, антиконтрафактных и телекоммуникационных технологий, наносенсорики и других [10–17], причем основной приоритет уделяется исследованиям некубических фторидных матриц на основе тяжелых редких земель ($R = \text{Yb, Lu}$) с низкосимметричным локальным окружением активных ионов. В системах

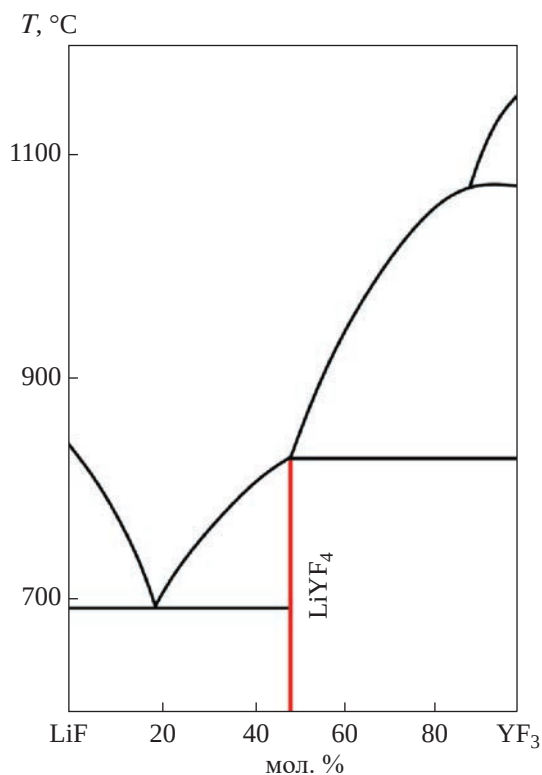


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы LiF–YF₃ [18].

LiF–RF₃ (рис. 1) существуют устойчивые соединения LiRF₄, соответствующие эквимольному соотношению компонентов, с тетрагональной кристаллической структурой (пр. гр. *I4₁/a*) [18]. Отсутствие полиморфных превращений позволяет обеспечить направленный химический синтез однофазных образцов LiRF₄ в наносоостоянии, более простой с технологической точки зрения по сравнению, например, с наночастицами (НЧ) NaRF₄ гексагональной β-модификации, синтез которых значительно осложнен особенностями полиморфизма [19, 20], или соединений в системах KF–RF₃, отличающихся многообразием образующихся стабильных фаз [21]. Легированные разнообразными комбинациями ионов РЗЭ НЧ LiRF₄, полученные различными методами (гидротермальный синтез, высокотемпературное соосаждение, термического разложения фторидных прекурсоров), демонстрируют интенсивную ФЛ при различного рода возбуждении и являются одними из наиболее перспективных для исследований представителей нанофторидов [22–27].

Фотолюминесцентные НЧ на основе матриц LiRF₄ не получили широкого применения в сравнении с соединениями β-NaRF₄, которые на данный момент являются наиболее изученными и широко используемыми на практике [28, 29]. Это может быть связано с более низкими показателями

спектрально-люминесцентных характеристик НЧ LiRF₄, однако имеются противоречивые спектроскопические данные, не позволяющие достоверно сравнить эффективность ФЛ НЧ LiRF₄ и β-NaRF₄ вследствие существенных различий в размерах и морфологии, а также условий возбуждения образцов [27, 30–32].

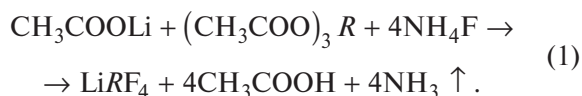
Дополнительным фактором ограниченного применения НЧ LiRF₄ является трудность их получения с заранее прогнозируемым размерным и морфологическим составом. Применение методов термолитиза трифторацетатных прекурсоров [23, 30] или гидротермального синтеза [27, 33, 34] позволяет получать частицы LiRF₄, как правило, субмикронного и микронного размера. Получение этих соединений в наносоостоянии требует усложнения состава реакционной среды и технологии синтеза.

Метод высокотемпературного соосаждения [26, 35, 36] является наиболее пригодным для получения НЧ LiRF₄ до 20 нм, варьирование размерности частиц обеспечивается продолжительностью процесса. Однако контролируемое выращивание более крупногабаритных НЧ затруднено недостаточной изученностью влияния параметров данного подхода (например, мольного соотношения прекурсоров, химического состава матрицы и органических растворителей) на их размерные и морфологические свойства. Весьма актуальным остается и вопрос об оптимальном качественном составе кристаллической матрицы LiRF₄ для обеспечения комплексного повышения интенсивности ФЛ как по ап-, так и по даун-конверсионным схемам возбуждения, так как детальных исследований в данном направлении ранее практически не проводилось [25, 37].

Цель данной работы – исследование особенностей синтеза НЧ LiRF₄, легированных ионами РЗЭ, со структурой ядро/оболочка методом высокотемпературного соосаждения и его оптимизация для управляемого получения частиц в широком размерном диапазоне при различном соотношении прекурсоров и катионном составе матрицы LiRF₄ (R = Y, Yb, Lu), обеспечивающем эффективное комплексное преобразование возбуждающего ИК-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Синтез НЧ LiRF₄ (R = Y, Yb, Lu), солегированных комбинациями РЗЭ, осуществляли модифицированным методом высокотемпературного соосаждения ацетатных прекурсоров в высококипящих органических растворителях [38] в соответствии с реакцией



В качестве источника фтора использовали фторид аммония (Chemcraft, чистота 99.0%). Определенное количество ацетатов лития и соответствующих РЗЭ (Chemcraft, чистота 99.5%) растворяли в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена (Sigma Aldrich, чистота 90.0%) в инертной атмосфере при температуре 430 К. Далее добавляли соответствующее количество NH_4F и интенсивно перемешивали реакционную смесь в течение 30 мин. Затем полученный раствор выдерживали 40 мин при температуре 470 К под вакуумом (уровень остаточного давления 10 мм рт. ст.) для удаления кислорода и остаточной воды с последующим его нагревом и выдержкой при температуре 580 К в инертной атмосфере в течение 60 мин. После охлаждения колбы до комнатной температуры НЧ концентрировали центрифугированием, троекратно промывали 2-пропанолом и диспергировали в 10 мл гексана (ЭКОС, марка ОСЧ). Содержание лигатуры $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ для матриц LiYF_4 и LiLuF_4 составило 20/2 и 20/0.6 мол. % соответственно. Для матрицы LiYbF_4 данные соотношения составили 98/2 и 99.4/0.6 мол. %. В процессе экспериментов исходя из данных [23, 24, 26, 30, 35, 36] варьировали мольное соотношение $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ в пределах 1:1:4, 1.75:1:4, 2.5:1:4.

Для синтеза НЧ со структурой ядро/оболочка применяли метод термического разложения трифторацетатных прекурсоров [39, 40]. Трифторацетаты РЗЭ получали растворением соответствующих оксидов R_2O_3 (ЛАНХИТ, чистота 99.995%) в 50 мас. % растворе трифторуксусной кислоты (Sigma Aldrich, чистота 99.999%). В качестве ядер использовали полученные на предыдущем этапе методом соосаждения частицы, к которым добавляли эквимольную смесь CF_3COOLi и $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{R}$. Раствор нагревали до 590 К в инертной атмосфере и выдерживали 45 мин. Соотношение $n(\text{ядро}):n(\text{оболочка})$ составило 1:1. После аналогичной процедуры очистки коллоиды НЧ LiRF_4 , диспергированных в 10 мл гексана, использовали для дальнейших исследований. Процедуру наращивания повторяли 1–5 раз для создания многослойных структур.

НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ синтезировали по аналогичной методике и использовали как образцы для сравнения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных НЧ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 с излучением CuK_α (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом сканирования 2° . Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарной ячейки фаз и полнопрофильного анализа дифрактограмм методом Le Bail использовали пакет программ Jana2006. Усредненный размер кристаллитов полученных частиц вычисляли по уравнению Шеррера:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

где d — область когерентного рассеяния (ОКР), λ — длина волны рентгеновского излучения CuK_α (1.54 Å), Δ — ширина рефлекса на половине высоты, θ — угол брэгговского отражения, $K = 0.94$ — постоянная для частиц сферической формы.

Электронно-микроскопическое исследование осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7401F (Jeol, Япония) с холодной полевой эмиссией в режиме торможения первичного пучка Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 кВ и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai Osiris (FEI, США), оснащенном высокочувствительным EDX-спектрометром Super-X SDD, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Отметим, что представленные линейные измерения, выполненные на СЭМ, носят относительный и оценочный характер, это связано с высокой относительной погрешностью, которая может достигать для этого диапазона размеров 20%.

Фотoluminesцентные свойства образцов исследовали на спектрофотометре Fluorolog-3 (HJY, Франция), оборудованном детектором Hamamatsu R929P (Hamamatsu Photonics, Япония). В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый ИК-лазер ATC Semiconductor с длиной волны возбуждения $\lambda = 975$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние мольного соотношения прекурсоров $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ на размерно-морфологические характеристики НЧ было исследовано на примере соединения $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Полученные образцы являлись однофазными (рис. 2а), их структура соответствовала соединению LiYF_4 (пр. гр. $I4_1/a$, ICDD PDF 01-085-0806). Значимых изменений структурных параметров НЧ, полученных при большем содержании CH_3COOLi относительно стехиометрии реакции (1), обнаружено не было (табл. 1). Наблюдался рост ОКР кристаллитов при увеличении содержания источника лития в реакционной смеси.

Эволюцию морфологических и размерных характеристик НЧ LiRF_4 при варьировании содержания CH_3COOLi при синтезе наблюдали методами электронной микроскопии (рис. 3а–3в). При эквимольном соотношении $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+})$ кристаллизуются монодисперсные сферические НЧ со средним размером ~ 8.5 нм, что согласуется с данными расчета ОКР (рис. 3а). Сокращение продолжительности процесса синтеза приводит к незначительному уменьшению размеров НЧ, а увеличение концентрации ацетата лития в системе приводит к существенному росту размеров частиц до 43 нм с выраженным ромбическим габитусом, обусловленным

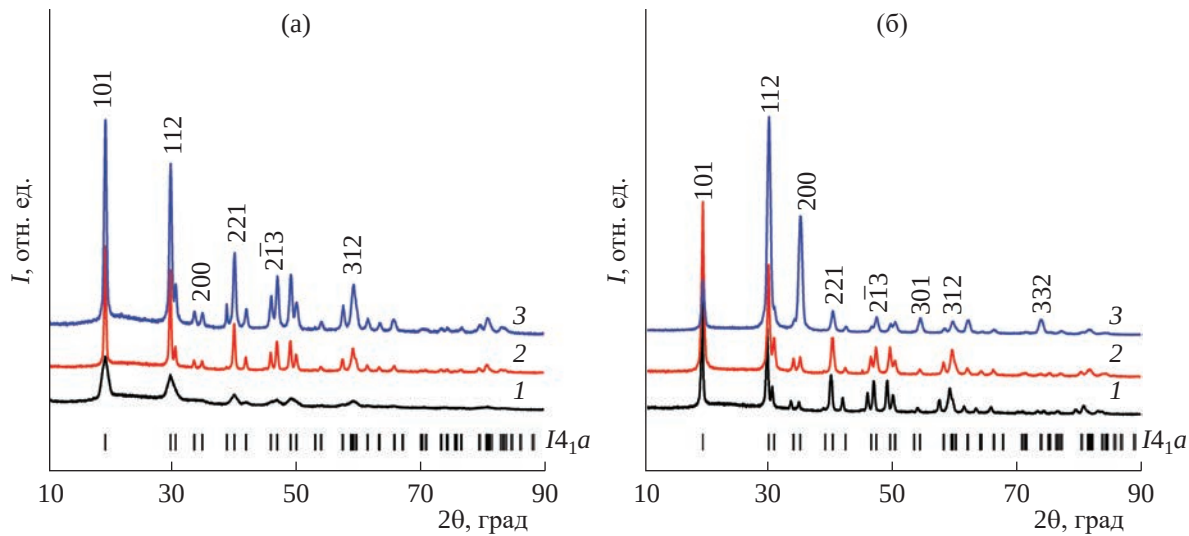


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ LiRF_4 , синтезированных при различном соотношении прекурсоров $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ (а): 1:1:4 (1), 1.75:1:4 (2), 2.5:1:4 (3); катионном составе кристаллической матрицы (б): $R = \text{Y}$ (1), Yb (2), Lu (3) и соотношении прекурсоров 1.75:1:4.

кристаллической симметрией соединений (рис. 3б, 3в). Очевидно, что при повышенном содержании прекурсоров лития в реакционной смеси происходит ускорение кинетики роста НЧ LiYF_4 , однако природа данного явления требует дополнительных теоретических исследований.

Изменение катионного состава матрицы LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) оказывает существенное влияние на размерные характеристики НЧ. Полученные частицы были однофазными (рис. 2б). Незначительное смещение рефлексов в сторону больших углов 2θ и, как следствие, уменьшение параметров кристаллической решетки в ряду $R = \text{Y} - \text{Yb} - \text{Lu}$ обусловлено явлением “лантаноидного сжатия”

(табл. 1). ОКР частиц уменьшается при переходе от $R = \text{Y}$ к Lu приблизительно на 30%, что согласуется с данными СЭМ-анализа (рис. 2г–2е).

Согласно исследованиям [41–44] зависимость размерных свойств от вида катиона R наблюдается и для соединений $\beta\text{-NaRF}_4$. В отличие от полученных нами результатов, более низкая размерность НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ характерна для соединений на основе ионов легких РЗЭ, что объясняется ростом поляризуемости более крупных ионов $\text{La}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ и ингибирования процессов диффузии анионов F^- к поверхности граней НЧ. Влияние качественного состава матрицы на механизм роста НЧ LiRF_4 имеет иную природу, более низкая размерность частиц

Таблица 1. Рентгенографические параметры НЧ LiRF_4 , полученных при различных соотношениях прекурсоров и катионном составе матрицы

Состав	$n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$	Параметры решетки $a/c, \text{\AA}$	ОКР $d, \text{нм}$	Данные СЭМ $l, \text{нм}$
		I_{41}/a		
$\text{LiYF}_4:\text{Yb/Er}$	1:1:4	5.1568(6), 10.6972(1)	8	8.5
	1.75:1:4	5.1530(3), 10.6854(1)	23	31
	2.5:1:4	5.1593(8), 10.7013(2)	27	43
$\text{LiYbF}_4:\text{Tm}$	1.75:1:4	5.1288(2), 10.5746(6)	15	20
$\text{LiLuF}_4:\text{Yb/Tm}$		5.1246(2), 10.5558(8)	14	19

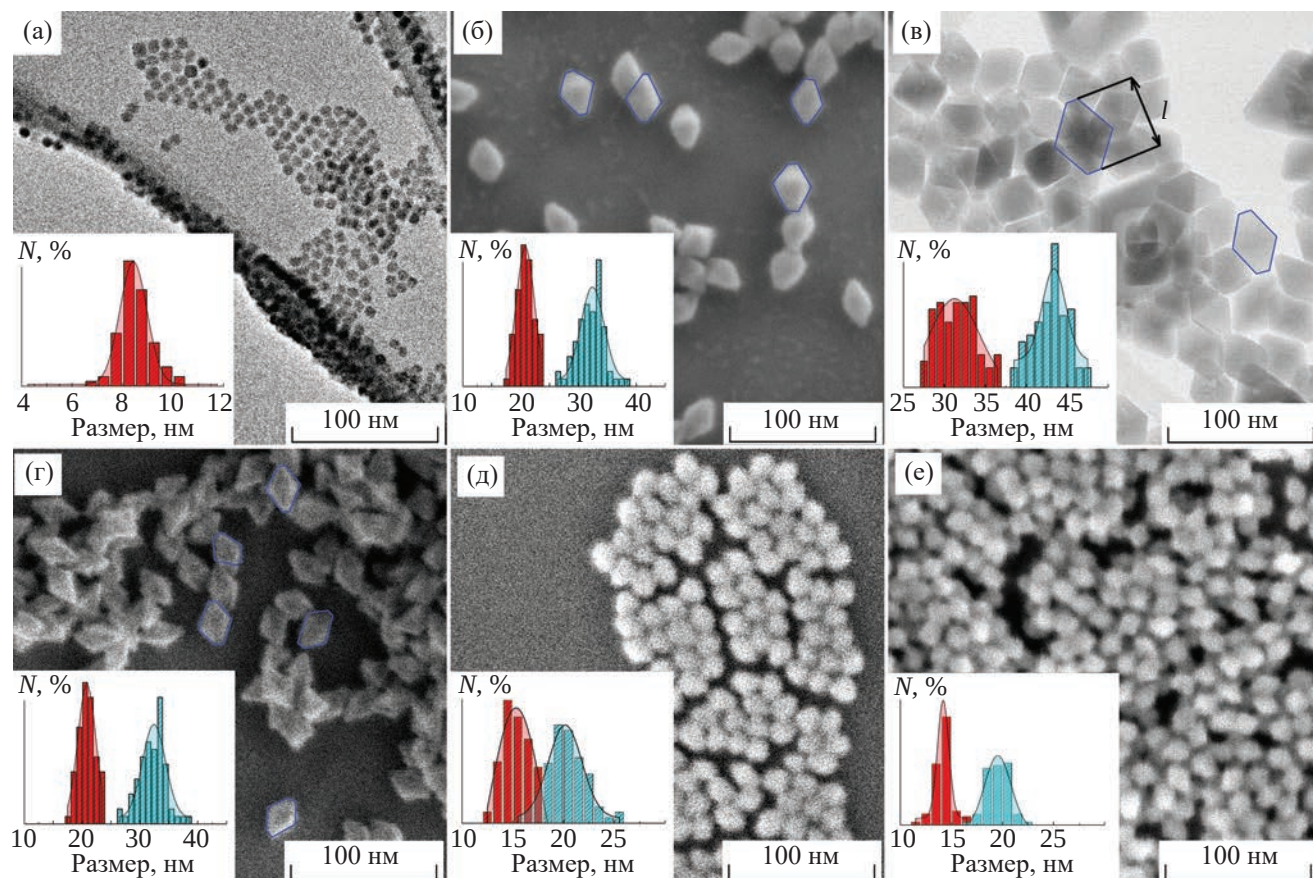


Рис. 3. СЭМ- и ПЭМ-изображения НЧ LiRF_4 с соответствующими гистограммами размерного распределения, полученных при различном соотношении прекурсоров: а – 1:1:4, б – 1.75:1:4, в – 2.5:1:4, и катионном составе матрицы: $R = \text{Y}$ (г), Yb (д), Lu (е).

LiRF_4 на основе тяжелых РЗЭ, вероятно, вызвана их более низкой скоростью роста. Это наблюдение требует дополнительного изучения.

Оптимизация методики гетерогенной кристаллизации НЧ LiRF_4 . Для синтеза эквивалентных по размерам НЧ LiRF_4 и последующего объективного сравнения и ФЛ-характеристик по ряду $R = \text{Y} - \text{Yb} - \text{Lu}$ был применен метод гетерогенной кристаллизации с использованием ультрамелких неактивированных затравок LiYF_4 (диаметром до 6 нм), выращенных методом высокотемпературного соосаждения при $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-) = 1:1:4$ в течение 15 мин (рис. 4а). Последовательное нанесение эпитаксиальных оболочек на затравки осуществляли методом термического разложения трифторацетатных прекурсоров, соотношение трифторацетатов $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+})$ в реакционной смеси было фиксированным и составляло 1:1. Суммарное соотношение количества прекурсоров, использованных для нанесения оболочки, и нанозатравок LiYF_4 $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ варьировалось в диапазоне от 5:1 до 160:1. Рентгенограммы полученных многослойных структур (рис. 4а) индицируются в пр. гр. $I4_1/a$,

дополнительных фаз не наблюдается. Увеличение степени кристалличности полученных НЧ и возрастание ОКР после нанесения оболочек подтверждают успешное эпитаксиальное наращивание на исходные затравки. Зависимость ОКР частиц от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (рис. 4б) аппроксимируется формулой

$$\text{ОКР} = 28.81 - 20.46 \cdot e^{-0.22 \left(\frac{n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}} \right)}. \quad (3)$$

Используя полученную зависимость ОКР частиц от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, были подобраны условия для синтеза двух серий однофазных НЧ LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), легированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, со структурой затравка/ядро/оболочка с ориентировочными значениями ОКР 15 и 30 нм соответственно (рис. 5а). Близкие значения ОКР частиц в двух сериях экспериментов (табл. 2) подтверждают достоверность полученной эмпирической зависимости (3). Таким образом, использование ультрамаленьких затравок нивелирует влияние природы катиона R^{3+} на размерность

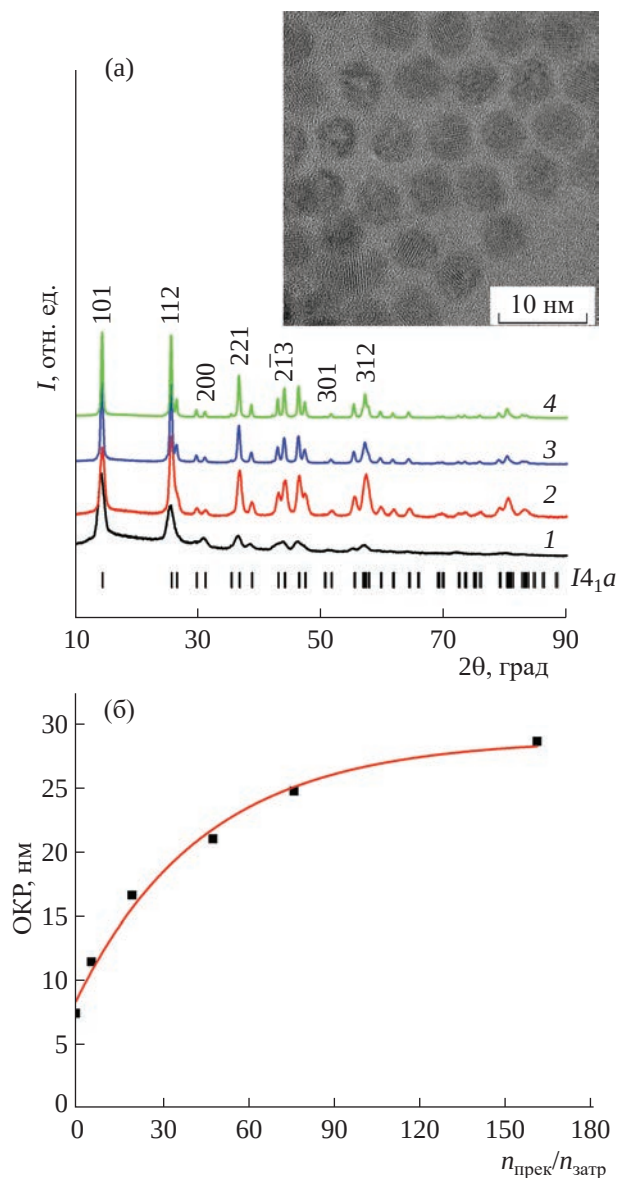


Рис. 4. Рентгенограммы нанозатравок LiYF₄ (1) и структур, полученных после нанесения одной (2), трех (3) и пяти (4) эпитаксиальных оболочек LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (а); ПЭМ-изображение затравок LiYF₄ приведено во вставке. Зависимость размерности НЧ LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (б).

НЧ LiRF₄ и позволяет прогнозировать их габаритные характеристики. По данным СЭМ (рис. 5б, 5в) синтезированные НЧ имеют ромбическую форму со средними размерами диагоналей 19 и 60 нм для соотношений $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, равных 20 и 160. Толщина инертных оболочек достигала 2.5 и 13 нм соответственно. Значительное различие значений ОКР и результатов СЭМ-анализа для НЧ, полученных методами при больших соотношениях $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, объясняется значительными отклонениями формы частиц от сферической.

Получение образцов сравнения β -NaYF₄, легированных РЗЭ. Необходимым условием для корректного сравнения спектроскопических характеристик НЧ на основе разных матриц является эквивалентность их объемов и удельного содержания активных ионов. Расчет объемов НЧ тетрагональной и гексагональной сингонии проводили исходя из их равновесной геометрической формы (тетрагональная бипирамида и правильная шестигранная призма) по формулам

$$V(\text{LiRF}_4) = \frac{2a^2h}{3}, \quad (4)$$

$$V(\text{NaYF}_4) = \frac{3\sqrt{3}a^2h}{3}, \quad (5)$$

где a и h – ребро основания и высота бипирамиды/шестигранной призмы соответственно.

Объемы НЧ LiRF₄ со структурой затравка/ядро/оболочка со средними размерами 20×15 нм² ($n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}} = 20$) и 58×38 нм² ($n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}} = 160$) составили ~1500 и 27500 нм³, что идентично гексагональным НЧ β -NaYF₄ с латеральными размерами $2a$, равными 14 и 38 нм соответственно (при $h = 1.2a$). В процессе синтеза были получены монодисперсные сферические и частично ограниченные НЧ β -NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@NaYF₄ и β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaYF₄ (пр. гр. $P6_3/m$) со структурой ядро/оболочка и средними размерами, идентичными рассчитанным (рис. 5г, 5д).

Спектрально-люминесцентные свойства. Полученные при ИК-возбуждении спектры ФЛ НЧ LiRF₄ ($R = \text{Y, Yb, Lu}$) и β -NaYF₄, легированных парами ионов Yb³⁺/Tm³⁺ и Yb³⁺/Er³⁺, показаны на рис. 6. Наблюдаемые полосы соответствуют характеристическим энергетическим 4f-переходам в ионах Tm³⁺ и Er³⁺. Для литиевых матриц наблюдается более выраженное расщепление спектральных полос по сравнению с гексагональными НЧ, что объясняется различной локальной симметрией активных центров S_4 в тетрагональной матрице относительно C_{3h} в β -NaYF₄ и частичной структурной разупорядоченностью последней [32].

Из серии образцов LiYF₄@LiRF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@LiYF₄ наиболее интенсивная антистоксовая ФЛ наблюдается для $R = \text{Yb}$. Она превышает показатели НЧ с $R = \text{Y}$ и Lu в 4 раза для УФ- ($\lambda = 362$ нм) и в 7 раз для синей ($\lambda = 450$ нм) областей спектра (рис. 6а). Это является следствием увеличения сечения поглощения ИК-излучения НЧ из-за высокого содержания ионов Yb³⁺ в ядре и более высокой плотности накачки высокоэнергетических уровней в ионах Tm³⁺ [45]. Интенсивность полос ФЛ НЧ LiYF₄@LiYF₄:Tm³⁺@LiYF₄ в УФ- и синем диапазонах превосходят аналогичные показатели НЧ β -NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@NaYF₄ в 2.5

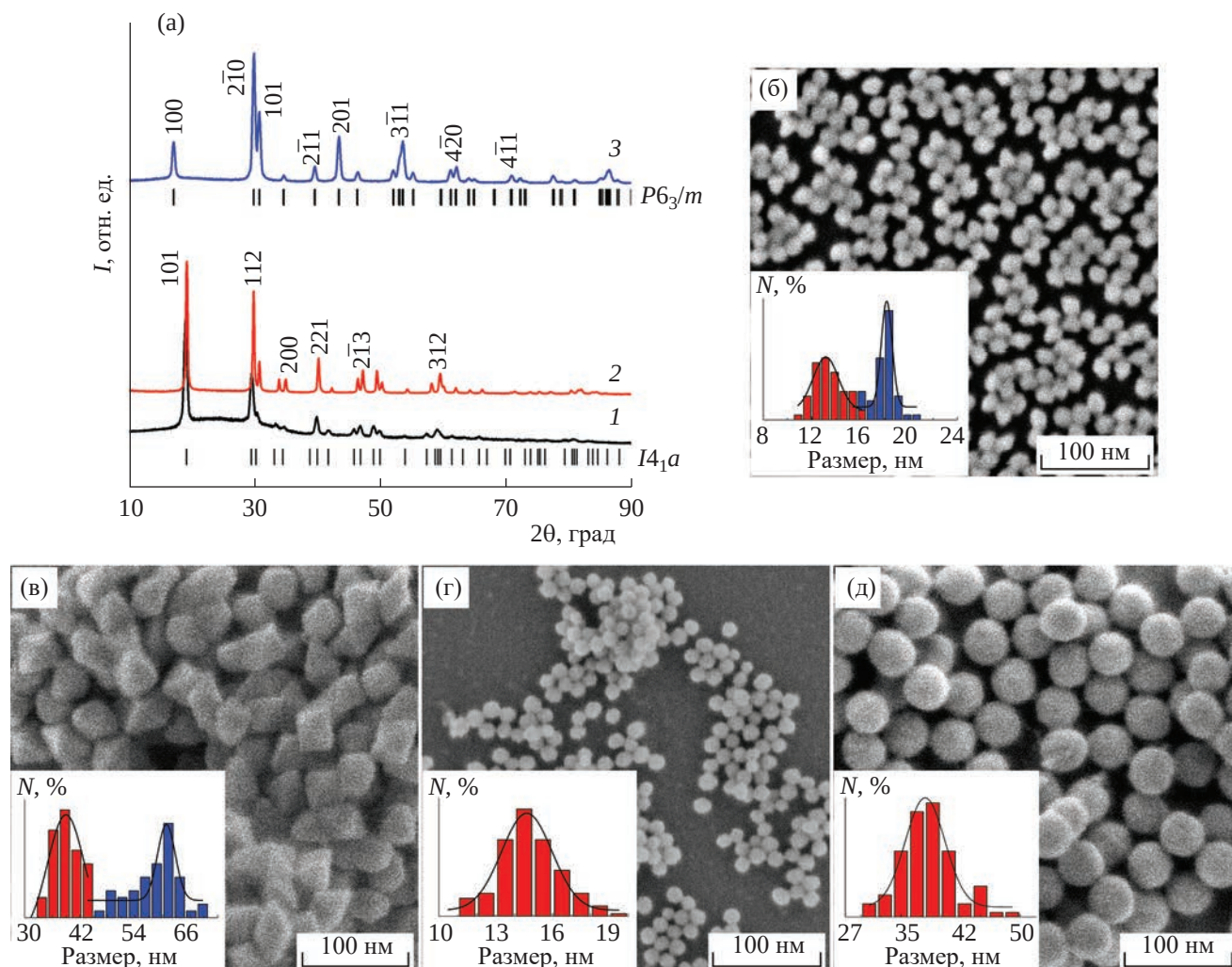


Рис. 5. Рентгенограммы НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ ($n_{\text{спрек}}:n_{\text{затр}} = 20$) (1), $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ ($n_{\text{спрек}}:n_{\text{затр}} = 160$) (2) со структурой затравка/ядро/оболочка и реперных НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (а). СЭМ-изображения НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ (б), $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ (в), $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (г), $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (д) с соответствующими гистограммами размерного распределения.

и 1.5 раза соответственно, что, вероятно, связано с большей эффективностью заселения высоколежащих энергетических уровней ионов Tm^{3+} в матрице LiYbF_4 .

Для НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ наиболее интенсивная ФЛ в зеленом (520–550 нм) и ИК- (1500–1550 нм) диапазонах наблюдается для $R = \text{Lu}$, что превосходит аналогичные характеристики для НЧ с $R = \text{Y}$ и Yb в 3 и 1.1 раза соответственно (рис. 6б). Вероятно, данный факт объясняется повышением эффективности процессов передачи энергии между активными ионами Yb^{3+} и Er^{3+} вследствие уменьшения межатомных расстояний в матрицах LiRF_4 на основе тяжелых РЗЭ. Для НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYbF}_4:\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ наблюдается многократный рост интенсивности красной полосы (630–675 нм), что вызвано

тушением антистоксовой ФЛ вследствие активизации кросс-релаксационных процессов между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} [46, 47].

НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ демонстрируют более низкую интенсивность антистоксовой ФЛ по сравнению с НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (рис. 6б), что, вероятно, связано с большими межатомными расстояниями между активными ионами R^{3+} в тетрагональных матрицах относительно гексагональных соединений. Это негативно сказывается на эффективности процессов безызлучательного переноса энергии между активными ионами и вероятности заселения высокоэнергетических состояний ионов Er^{3+} . С другой стороны, интенсивность стоксовой ФЛ (1500–1550 нм) НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ и $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ сопоставима между

Таблица 2. Рентгенографические параметры НЧ LiRF₄ со структурой затравка/ядро/оболочка и образцов сравнения β-NaYF₄, легированных парами ионов Yb³⁺/Tm³⁺ и Yb³⁺/Er³⁺

Состав активного ядра	$n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$	Пр. гр.	Параметры решетки a/c , Å	ОКР d , нм	l , нм
LiYF ₄ :Yb/Tm	20	$I4_1/a$	5.1595(1), 10.7035(4)	15	19
LiYbF ₄ :Tm			5.1291(1), 10.5746(6)	15	20
LiLuF ₄ :Yb/Tm			5.1239(1), 10.5547(7)	14	19
LiYF ₄ :Yb/Er	160		5.1630(1), 10.7157(2)	29	57
LiYbF ₄ :Er			5.1341(1), 10.5899(2)	29	59
LiLuF ₄ :Yb/Er			5.1259(1), 10.5552(3)	30	58
β-NaYF ₄ :Yb/Tm		$P6_3/m$	5.9653(1), 3.5096(1)	16	15
β-NaYF ₄ :Yb/Er			5.9687(2), 3.5093(1)	35	39

собой, что, возможно, связано с ростом заселенности промежуточного состояния ⁴*I*_{11/2} ионов Er³⁺ в матрицах LiRF₄ вследствие меньшей эффективности антистоксового преобразования энергии и интенсификации процессов его безызлучательного распада ⁴*I*_{11/2} → ⁴*I*_{13/2}.

ВЫВОДЫ

НЧ на основе матрицы LiRF₄ (*R* = Y, Yb, Lu), легированные ионами Yb³⁺/Er³⁺ и Yb³⁺/Tm³⁺, в размерном диапазоне от 6 до 60 нм были получены методом высокотемпературного соосаждения

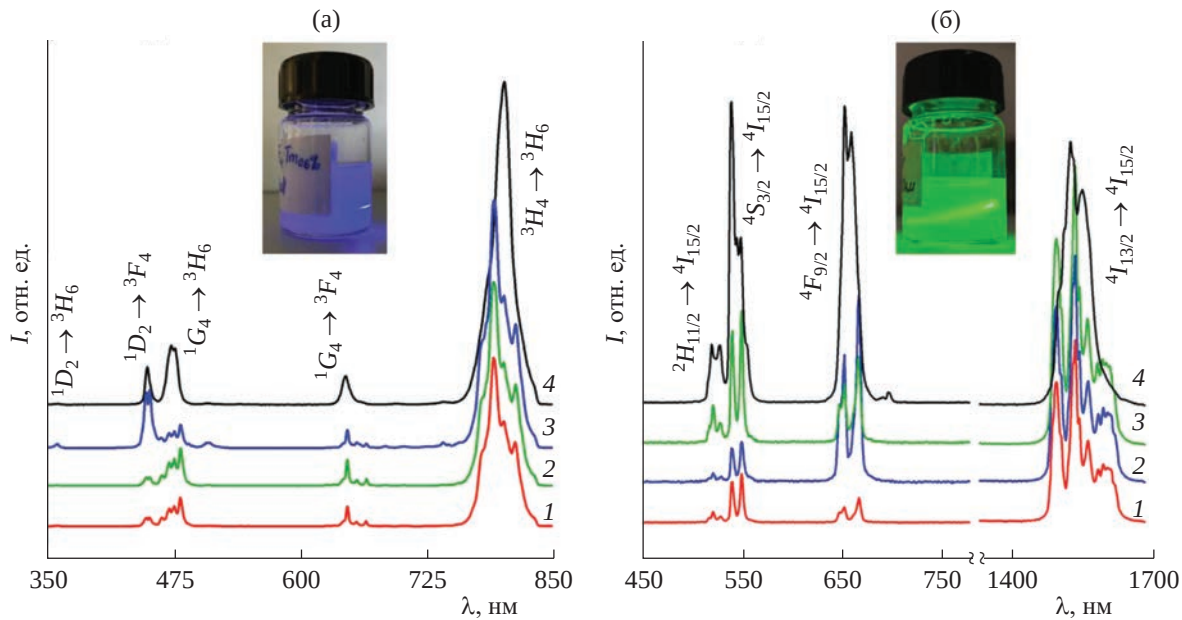


Рис. 6. Спектры ФЛ НЧ LiYF₄ (1), LiYbF₄ (2), LiLuF₄ (3), β-NaYF₄ (4), легированных ионами Yb³⁺/Tm³⁺ (а) и Yb³⁺/Er³⁺ (б). Внешний вид и наблюдаемая ФЛ коллоидов НЧ LiYF₄@LiYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@LiYF₄ и LiYF₄@LiLuF₄:Yb³⁺/Er³⁺@LiLuF₄, полученных при возбуждении излучением λ = 975 нм, показаны по вставкам.

ацетатных прекурсоров и комплексно охарактеризованы методами РФА, электронной микроскопии, флуоресцентной спектроскопии. Установлено, что увеличение содержания источника ионов лития в реакционной смеси позволяет получать частицы большего размера. Варьирование катионного состава матрицы LiRF_4 приводит к замедлению кинетики их роста и уменьшению размеров НЧ по ряду $R = \text{Y}-\text{Yb}-\text{Lu}$ при прочих равных условиях.

Оптимизированный метод гетерогенной кристаллизации НЧ LiRF_4 с использованием нанозатравок позволяет целенаправленно контролировать размерные характеристики соединений LiRF_4 вне зависимости от качественного состава матрицы.

НЧ $\text{LiYF}_4@(\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+})/\text{LiYF}_4$ демонстрируют более эффективное антистоксовое преобразование ИК-квантов в излучение коротковолнового диапазона по сравнению с НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$. Интенсивность стоксовой ФЛ ($\lambda = 1530$ нм) НЧ $\text{LiYF}_4@(\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+})/\text{LiYF}_4$ сопоставима с показателями гексагональных соединений $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$. Полученные спектроскопические данные и преимущества в технологичности синтеза позволяют рассматривать изученные наноматериалы в качестве альтернативы активно применяемым НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$, что открывает потенциальные возможности для их практического применения. Определение квантового выхода, изучение кинетики ФЛ, оптимизация легирующего состава матриц LiRF_4 являются целями дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность И.О. Горячуку за помощь в получении спектроскопических данных и их интерпретации.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части характеризации полученных образцов с использованием оборудования Центра коллективных исследований ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, оптимизация методики синтеза наночастиц проводилась в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект № 99004620).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Combes C.M., Dorenbos P., Van Eijk C.W. et al. // *J. Luminescence*. 1997. V. 71. № 1. P. 65. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00118-4)
- Каминский А.А., Ляшенко А.И., Исаев Н.П. и др. // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. № 3. С. 195.
- Loiko P., Souillard R., Guillemot L. et al. // *IEEE J. Quantum Electron.* 2019. V. 55. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JQE.2019.2943477>
- Yokota Y., Yamaji A., Kawaguchi N. et al. // *Phys. Status Solidi*. C. 2012. V. 9. № 12. P. 2279. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200290>
- Kamada K., Hishinuma K., Kurosawa S. et al. // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.019>
- Qiu Z., Wang S., Wang W., Wu S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 26. P. 29835. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07765>
- Vasyliev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 13. P. 14460. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
- Romanova I.V., Tagirov M.S. // *Magnetic Resonance in Solids*. Electronic J. 2019. V. 21. № 4. P. 13. <https://doi.org/10.26907/mrsej-19412>
- Zelmon D.E., Erdman E.C., Stevens K.T. et al. // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. № 4. P. 834. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000834>
- Khaydukov E.V., Mironova K.E., Semchishen V.A. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 35103. <https://doi.org/10.1038/srep35103>
- Hao S., Shang Y., Li D. et al. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 20. P. 6711. <https://doi.org/10.1039/C7NR01008G>
- Zheng K., Han S., Zeng X. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 30. P. 1801726. <https://doi.org/10.1002/adma.201801726>
- Guo Q., Wu J., Yang Y. et al. // *J. Power Sources*. 2019. V. 426. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.039>
- Zhou Y., Wu S., Wang F. et al. // *Chemosphere*. 2020. V. 238. P. 124648. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124648>
- Каримов Д.Н., Демина П.А., Кошелев А.В. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2020. Т. 15. № 6. С. 699. <https://doi.org/10.1134/S1992722320060114>
- Huang R., Liu S., Huang J. et al. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 9. P. 4812. <https://doi.org/10.1039/D0NR09068A>
- Yang Y., Huang J., Wei W. et al. // *Nature Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 3149. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30713-w>
- Федоров П.П. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792.
- Mai H.X., Zhang Y.W., Si R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 19. P. 6426. <https://doi.org/10.1021/ja060212h>
- Naccache R., Yu Q., Capobianco J.A. // *Adv. Opt. Mater.* 2015. V. 3. № 4. P. 482. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>
- Wang J., Deng R., MacDonald M.A. et al. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1038/NMAT3804>

22. *Rojas-Gutierrez P.A., DeWolf C., Capobianco J.A.* // Part. Part. Syst. Charact. 2016. V. 33. № 12. P. 865.
<https://doi.org/10.1002/ppsc.201600218>
23. *Cheng T., Marin R., Skripka A., Vetrone F.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 40. P. 12890.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07086>
24. *Wang J., Wang F., Xu J. et al.* // C.R. Chim. 2010. V. 13. № 6–7. P. 731.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.03.021>
25. *Liu S., An Z., Huang J., Zhou B.* // Nano Res. 2023. V. 16. № 1. P. 1626.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-5121-9>
26. *Kaczmarek A.M., Suta M., Rijckaert H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 10. P. 3589.
<https://doi.org/10.1039/d0tc05865c>
27. *Zhang X., Wang M., Ding J. et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 24. P. 8357.
<https://doi.org/10.1039/c2ce26159f>
28. *He E., Zheng H., Gao W. et al.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 9. P. 3505.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.046>
29. *Chen B., Wang F.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 5. P. 1067.
<https://doi.org/10.1039/C9QI01358J>
30. *Zhang L., Wang Z., Lu Z. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 6. P. 4710.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8641>
31. *Jiang X., Cao C., Feng W. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. № 1. P. 87.
<https://doi.org/10.1039/c5tb02023a>
32. *Carl F., Birk L., Grauel B. et al.* // Nano Res. 2021. V. 14. P. 797.
<https://doi.org/10.1007/s12274-020-3116-y>
33. *Gao W., Zheng H., He E. et al.* // J. Luminescence. 2014. V. 152. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.046>
34. *Li W., He Q., Xu J. et al.* // J. Luminescence. 2020. V. 227. P. 117396.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117396>
35. *Zou Q., Huang P., Zheng W. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. № 19. P. 6521.
<https://doi.org/10.1039/C7NR02124K>
36. *Liu J., Rijckaert H., Zeng M. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 17. P. 1707365.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201707365>
37. *Dong J., Zhang J., Han Q. et al.* // J. Luminescence. 2019. V. 207. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.041>
38. *Wang F., Deng R., Liu X.* // Nat. Protoc. 2014. V. 9. № 7. P. 1634.
<https://doi.org/10.1038/nprot.2014.111>
39. *Boyer J.C., Cuccia L.A., Capobianco J.A.* // Nano Lett. 2007. V. 7. № 3. P. 847.
<https://doi.org/10.1021/nl070235+>
40. *Koshelev A.V., Arkharova N.A., Khaydukov K.V. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. № 5. P. 599.
<https://doi.org/10.3390/cryst12050599>
41. *Wang F., Han Y., Lim C.S. et al.* // Nature. 2010. V. 463. № 7284. P. 1061.
<https://doi.org/10.1038/nature08777>
42. *Liu Q., Sun Y., Yang T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 43. P. 17122.
<https://doi.org/10.1021/ja207078s>
43. *Damasco J.A., Chen G., Shao W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 16. P. 13884.
<https://doi.org/10.1021/am503288d>
44. *Huang X.* // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 7. P. 2165.
<https://doi.org/10.1364/OME.6.002165>
45. *Alyatkin S., Asharchuk I., Khaydukov K. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 28. № 3. P. 035401.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/3/035401>
46. *Gao D., Zhang X., Chong B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 6. P. 4288.
<https://doi.org/10.1039/C6CP06402G>
47. *Schroter A., Märkl S., Weitzel N., Hirsch T.* // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 26. P. 2113065.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202113065>

SYNTHESIS FEATURES OF LiRF_4 ($R = \text{Er-Lu}$) NANOPARTICLES BY THE HIGH-TEMPERATURE CO-PRECIPIATION METHOD AND THEIR PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES

© 2024 A. V. Koshelev^{1,*}, V. V. Artemov¹, N. A. Arkharova¹,
Mir Saeed Seyed Dorraji², D. N. Karimov¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

* Correspondence to: avkoshelev03@gmail.com

Nanoparticles of LiRF_4 ($R = \text{Y, Yb, Lu}$), activated with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions, were obtained by the high-temperature co-precipitation method. The influence of the precursor molar ratio and the cationic composition of matrices on their dimensionality and morphology was studied. A method for the heterogeneous crystallization of these compounds using LiYF_4 nanoseeds was optimized, which opens up opportunities for controlled synthesis of LiRF_4 nanoparticles with controllable characteristics. Among the studied objects, $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ nanoparticles demonstrate the most intense anti-Stokes photoluminescence in the UV ($\lambda = 362 \text{ nm}$) and blue ($\lambda = 450 \text{ nm}$) ranges, exceeding similar indicators for $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$ particles. $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ nanoparticles are the most efficient converters of IR radiation in the $\lambda = 1530 \text{ nm}$ range among the investigated isostructural matrices and exhibit similar spectral-luminescent properties to the $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_3^{3+}/\text{Er}_3^{3+}/\text{NaYF}_4$ compound with an equivalent degree of codoping. The obtained results allow considering $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ and $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ nanoparticles as a real alternative to the most widely used phosphors based on the hexagonal matrix $\beta\text{-NaYF}_4$ for photonics and biotechnology applications.

КРИСТАЛЛЫ ЛИНЕЙНЫХ АЦЕНОВ: ОСОБЕННОСТИ ПАРОФАЗНОГО РОСТА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А.А. Кулишов^{1,*}, Г.А. Юрасик¹, М.С. Лясникова¹, А.С. Лесников¹, В.А. Постников^{1,**}

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: adakyla1255@gmail.com

** E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Представлены результаты исследований кристаллизации антрацена, тетрацена и пентацена в условиях парового физического транспорта в ростовых системах с одно- и двузонным тепловыми полями. Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследованы особенности фазового поведения и термостабильность соединений с целью установления тепловых режимов возгонки веществ, обеспечивающих рост кристаллов без ущерба от химической деградации. Для ростовых систем с одно- и двузонным тепловыми полями определены условия для выращивания кристаллов сантиметрового масштаба (0.2–2 см). На основе выращенных кристаллов пентацена изготовлена серия полевых транзисторов в геометрии с верхними электродами стока/истока и верхним затвором и исследованы их электрические характеристики.

DOI: 10.31857/S0023476124020171, EDN: YSDOQY

ВВЕДЕНИЕ

Линейные ацены — полициклические ароматические углеводороды, состоящие из линейно сопряженных бензольных колец с общим членом гомологического ряда $C_{4n+2}H_{2n+4}$. Это одно из наиболее известных семейств сопряженных молекул для применения в органической электронике и фотонике. Низшие ацены — нафталин и антрацен — представляют большой интерес в качестве растворов и кристаллов как сцинтилляционные детекторы [1, 2]. Кристаллы тетрацена и пентацена являются эффективными органическими полупроводниками дырочного типа, которые применяются в качестве активных слоев при изготовлении полевых и светоизлучающих транзисторов [3–8]. Молекулярное строение линейных аценов характеризуется сравнительно простой жесткой формой с ромбической симметрией D_{2h} , а элементарная ячейка кристалла моноклинного (нафталин, антрацен, $P2_1/a$) или триклинного (тетрацен, пентацен, $P\bar{1}$) типа содержит всего две молекулы, что делает их привлекательными для теоретического моделирования свойств [9–11].

При условии хорошей растворимости соединения, что реализуется для низших аценов, предпочтение отдается методам выращивания из

растворов в силу простоты их реализации, а также возможностей масштабирования, управления и контроля. Однако по мере увеличения числа сопряженных бензольных колец в молекуле растворимость соединения снижается по экспоненциальному закону, что значительно осложняет применение растворных методов для выращивания кристаллов тетрацена и пентацена [12]. Тогда для получения масштабных монокристаллов плохо растворимых соединений лучше всего подходят методы выращивания в условиях парового физического транспорта (ПФТ) [13]. В сравнении с растворными методами, в условиях ПФТ кристаллы формируются быстрее и с существенно более низким содержанием примесей. При этом паровые методы выращивания органических кристаллов предъявляют к используемому материалу важное требование: устойчивость соединения к температурам, при которых осуществляется его возгонка, обеспечивающая достаточный для роста кристаллов уровень давления насыщенных паров.

Для выращивания органических кристаллов в условиях ПФТ наиболее распространенным (классическим) вариантом ростовой установки является однозонная печь с градиентным тепловым полем, которое создается с помощью неравномерного шага нагревательной спирали [14, 15].

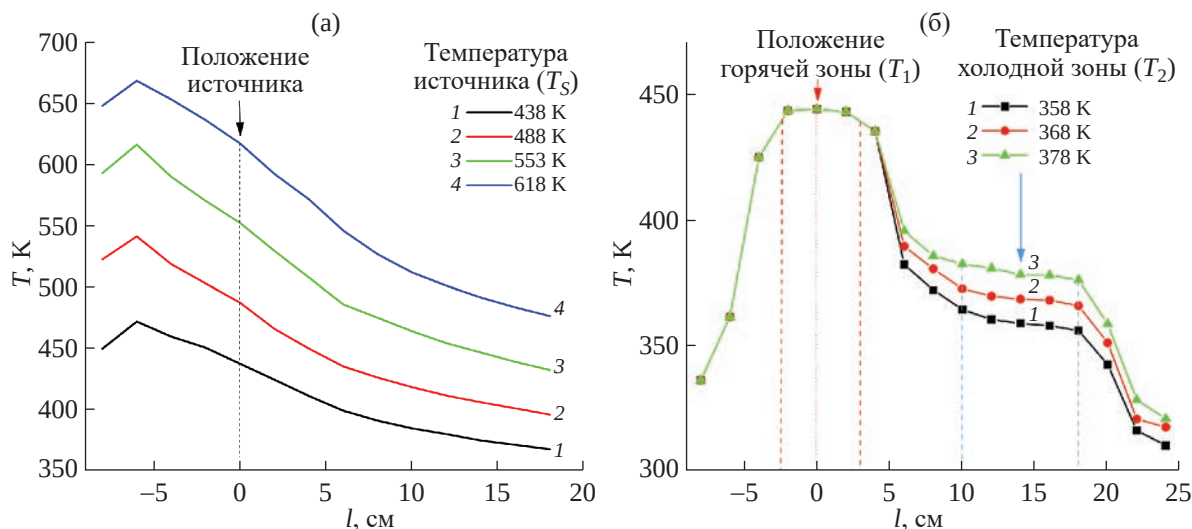


Рис. 1. Профили температурного поля внутри ростовой печи с одной (а) и двумя (б) тепловыми зонами.

По такой схеме были получены пластинчатые монокристаллы тетрацена и пентацена размером от 0.2 до 2 см [16–20]. Варианты ростовых установок с несколькими температурными зонами, формирующими ступенчатый профиль теплового поля для выращивания органических кристаллов, в литературе встречаются значительно реже. Например, в [21, 22] представлены результаты исследования органических монокристаллов, выращенных в ростовой печи с двумя температурными зонами. Отметим, что применение двузонной ростовой системы позволяет более точно задавать температурное поле внутри ростовой трубки, что является преимуществом перед классическим однозонным способом выращивания кристаллов. Однако в целом закономерности кристаллизации органических соединений в условиях однозонного и двузонного тепловых полей в настоящее время остаются мало изученными.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей роста кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена в условиях ПФТ при использовании ростовых печей с однозонным и двузонным тепловыми полями. На основе выращенных монокристаллов пентацена изготовлены образцы органических полевых транзисторов (ОПТ) и исследованы их электрические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для исследований использовали антрацен (99%) и тетрацен (98%) производства Sigma-Aldrich, а также пентацен (99.999%) производства TCI. В качестве инертного газа для продувки ростовой трубы в процессе роста кристаллов использовали аргон (99.9999%, НИИ КМ, Москва).

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Для уточнения температурного диапазона стабильности и характера возгонки исходного кристаллического материала исследовали тепловые свойства методом синхронного термического анализа в диапазоне температур от 293 до 773 К с использованием алюминевых открытых тиглей. Одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили в потоке аргона (70 мл/мин) при нагревании и охлаждении со скоростью 10 К/мин. Антрацен и пентацен исследовали в исходном мелкокристаллическом состоянии, тетрацен — в виде однократно перекристаллизованных из пара тонкопленочных кристаллов. Масса навесок не превышала 1 мг.

Рост кристаллов. Для исследования роста кристаллов методом ПФТ были задействованы два типа горизонтальных ростовых печей: классическая с одной тепловой зоной, в которой задается градиент температурного поля [13, 15] (рис. 1а); с двумя тепловыми зонами, внутри каждой из которых задается квазиоднородное тепловое поле [20] (рис. 1б). В двузонной ростовой печи горячая зона, или зона испарения (зона 1), используется для возгонки вещества, а холодная (зона 2) — для осаждения кристаллов и задания температурного градиента (рис. 1б). Для каждой зоны использовали отдельную печь сопротивления с независимым управлением по температуре. Ростовую кварцевую трубку диаметром 19 мм, в которой происходило испарение вещества и осаждение кристаллов, помещали внутрь ростовой печи. В ходе экспериментов через ростовую трубку продували инертный газ с расходом ~ 0.2 л/ч. Рост кристаллов происходил

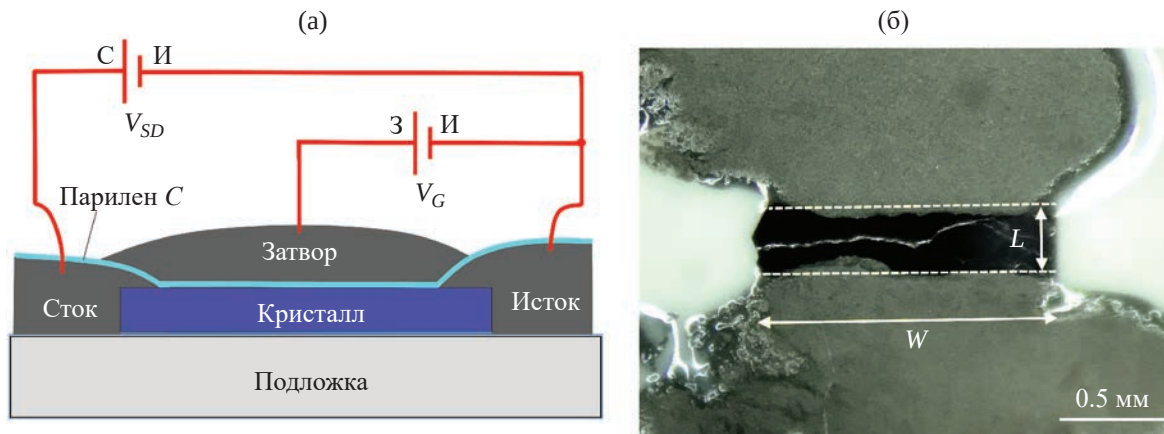


Рис. 2. Схема устройства ОПТ (а), оптическое изображение ОПТ на основе монокристалла пентацена перед нанесением электрода затвора (б).

на поверхности кварцевой ростовой трубки или на Al-фольге, выполняющей роль подложки.

Для антрацена и тетрацена проведены исследования влияния температуры на характер кристаллизации в однозонной ростовой печи. Для роста антрацена температуру источника (T_S) задавали в интервале 403–443 К с шагом в 5 К, а также при 453, 473 и 493 К. Для тетрацена проведены исследования при температурах T_S в интервале 493–573 К с шагом в 20 К. При каждой температуре проводили по три эксперимента. Период роста кристаллов антрацена и тетрацена во всех экспериментах составлял 5 ч. После завершения ростового эксперимента проводили анализ распределения кристаллов на Al-фольге в привязке к профилю теплового поля внутри ростовой трубки при разных температурах T_S внутри источника (рис. 1а). В отдельном эксперименте кристаллы тетрацена длиной до 5 мм были выращены за 72 ч при $T_S = 488$ К [13].

При использовании двузонной ростовой печи для антрацена температура зоны 1 (T_1) составляла 433 К, а температуру зоны 2 (T_2) изменяли в интервале от 373 до 403 К с шагом 10 К. При исследовании кристаллизации тетрацена температура зоны испарения также была неизменной: $T_1 = 533$ К, а температуру холодной зоны T_2 изменяли от 453 до 473 К с шагом 10 К. Период роста кристаллов антрацена и тетрацена во всех опытах составлял $\tau = 15$ ч.

Исследование роста кристаллов пентацена (99.995%, Sigma Aldrich) в одно- и двузонном тепловых полях подробно описано в [20]. В настоящей работе описано исследование роста кристаллов пентацена в условиях двузонного теплового поля с фиксированной температурой горячей зоны $T_1 = 553$ К и с температурами холодной зоны $T_2 = 513$ и 493 К с использованием коммерческого материала от другого производителя (TCI) без предварительной очистки.

Микроскопия. Форму кристаллов и микроморфологию их поверхности исследовали с помощью люминесцентного микроскопа BX 61 (Olympus, Япония), конфокального микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) и атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) в контактный режим [23]. Полученные АСМ-топограммы обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion [24].

Электрические свойства. Исследования электрических свойств выращенных монокристаллов пентацена проводили методом ОПТ в геометрии с верхними контактами и верхним затвором, используя в качестве подзатворного диэлектрика осажденный в вакууме методом парового химического транспорта полимер парилена-С [25, 26] (рис. 2а). В качестве подложки использовали предметное стекло с нанесенным адгезивом для закрепления кристалла. Для электродов стока и истока использовали проводящую пасту на основе графита, которую наносили на кристалл сверху, после чего образец высушивали в течение 1 ч в вакуумном сушильном шкафу при 80°C. На поверхность кристалла с нанесенными электродами при давлении $\sim 10^{-3}$ торр осаждали слой подзатворного диэлектрика (парилена-С) толщиной ~ 0.9 мкм с помощью установки нанесения полимерных покрытий УСП5-23А “Майя” (Лаборатория вакуумного оборудования, Россия). На сформированный слой полимера в области каналов транзисторов описанным выше способом наносили контакт затвора на основе проводящей графитовой пасты. Толщину пленки парилена-С на подложке определяли методом АСМ. Передаточные и выходные вольт-амперные характеристики (ВАХ) устройств ОПТ исследовали с помощью источника-измерителя 2612В (Keithley, США) на зондовой станции LA150DC (Semiprobe, США). Подвижность носителей заряда μ в режиме

насыщения определяли на основе полученных при измерении передаточных зависимостей значений тока I_{SD} между истоком и стоком от напряжения на затворе V_G по стандартной методике [20, 27] с помощью выражения

$$\mu = \frac{2L}{C_S W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{SD}}}{\partial V_G} \right)^2, \quad (1)$$

где W и L — ширина и длина канала транзистора соответственно (рис. 2б), C_S — электроемкость затвора со слоем подзатворного диэлектрика, отнесенная к единице площади поверхности. Для изготовленной серии устройств ОПТ из трех штук отношение W/L изменяли в пределах 3.6–15 (рис. 2б). Величину удельной электроемкости определяли по формуле $C_S = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / d_p = 2.9 \text{ нФ/м}^2$, где $d_p = 0.9 \text{ мкм}$ и $\varepsilon = 2.9$ — толщина и диэлектрическая проницаемость парилена-С [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДСК и ТГА. Образец антрацена в кристаллическом состоянии теряет 5% от исходной массы при температуре $T_{5\%} = 437 \text{ К}$ (рис. 3). При дальнейшем нагреве процессы испарения вещества протекают интенсивнее вплоть до плавления, эндотермический пик которого на кривой ДСК соответствует 490 К [28]. В данном случае интенсивная эндотермическая реакция вызвана параллельно текущими процессами плавления и испарения, которая завершается при 494 К, когда весь образец полностью улетучивается. Таким образом, антрацен полностью испаряется при переходе из кристаллического в жидкое состояние, при этом химической деградации соединения не наблюдается.

Образец тетрацена теряет 5% массы при $T_{5\%} = 500 \text{ К}$ (рис. 3). При дальнейшем нагреве испарение значительно интенсифицируется, достигая максимума при 563 К, и полностью завершается при 570 К. В тигле остается около 8% от исходной массы образца — остаток деградировавшего вещества. При исследовании теплового поведения кристаллов тетрацена в закрытом тигле были зафиксированы полиморфный переход и температура плавления при $T_p = 583 \text{ К}$ и $T_m = 616 \text{ К}$ соответственно [12], что немного отличается от данных, полученных в открытом тигле [29]. Таким образом, при прогреве в открытом тигле малой навески все вещество полностью испаряется до достижения температуры полиморфного перехода.

5% массы образца пентацена улетучивается при $T_{5\%} = 620 \text{ К}$. При 645 К на кривой ДСК наблюдается небольшой эндотермический пик, а при 683 и 693 К отмечаются более крупные эндотермический и экзотермический пики соответственно (рис. 3). Интенсивное испарение вещества

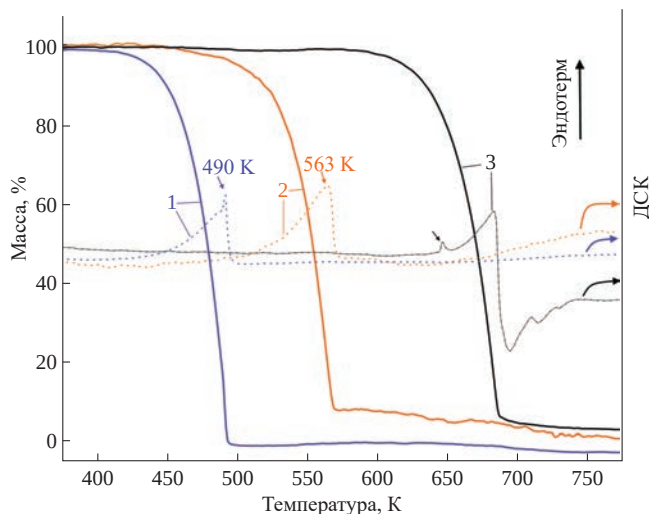


Рис. 3. Кривые ТГА (сплошные) и ДСК (пунктир) антрацена (1), тетрацена (2) и пентацена (3).

прекращается при 688 К, и при 750 К в тигле остается чуть менее 4% от исходной массы образца. Подобная картина при анализе пентацена методом ДСК наблюдалась в [29] и [20]. Согласно [29] при 635 К происходит значительная интенсификация процесса химической деградации материала, которая начинает проявляться уже при 563 К [20]. Из-за проблемы деградации температура плавления пентацена в литературе зафиксирована нечетко. Тем не менее, опираясь на данные [20] и результаты настоящего исследования, можно предположить, что наблюдаемый малый эндотермический пик при 645 К соответствует плавлению вещества, которое осложнено одновременно происходящими процессами испарения и деградации.

Основываясь на представленных выше результатах, можно дать рекомендации для выращивания кристаллов исследуемых аценов. Возгонку антрацена можно осуществлять от порога $T_{5\%} = 437 \text{ К}$ вплоть до температуры плавления $T_m = 490 \text{ К}$. Для тетрацена нижний порог температуры для возгонки вещества $T_{5\%} = 500 \text{ К}$, однако из-за склонности к термической деградации вещества желательно не перегревать его выше 563 К. Для пентацена пороговая температура $T_{5\%} = 620 \text{ К}$ является опасной из-за разложения соединения, поэтому верхнюю температурную границу для возгонки вещества необходимо поддерживать не выше 563 К, что, к сожалению, неизбежно приведет к значительному удлинению ростового цикла.

Рост кристаллов. Однозонное тепловое поле. На первом этапе исследования процессов роста кристаллов был проведен ряд экспериментов в однозонной установке с градиентным температурным полем.

Линейные размеры кристаллов антрацена увеличиваются с ростом температуры T_S в районе

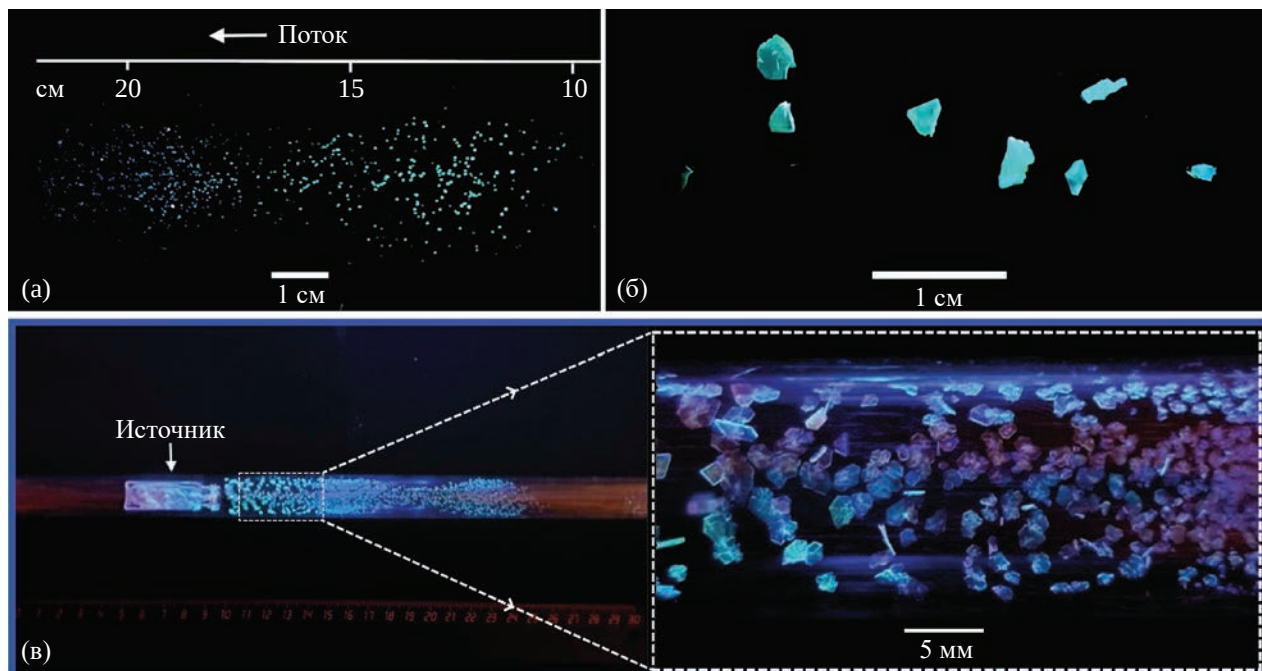


Рис. 4. Кристаллы антрацена, осажденные при разных температурах источника (съемка при УФ-освещении) на Al-фольге при $T_s = 403$ К (а) и $T_s = 443$ К (б); распределение осажденных кристаллов антрацена на поверхности кварцевой трубки после ростового цикла при $T_s = 433$ К (выделенная пунктиром область справа – увеличенное изображение зоны осаждения кристаллов вблизи источника) (в).

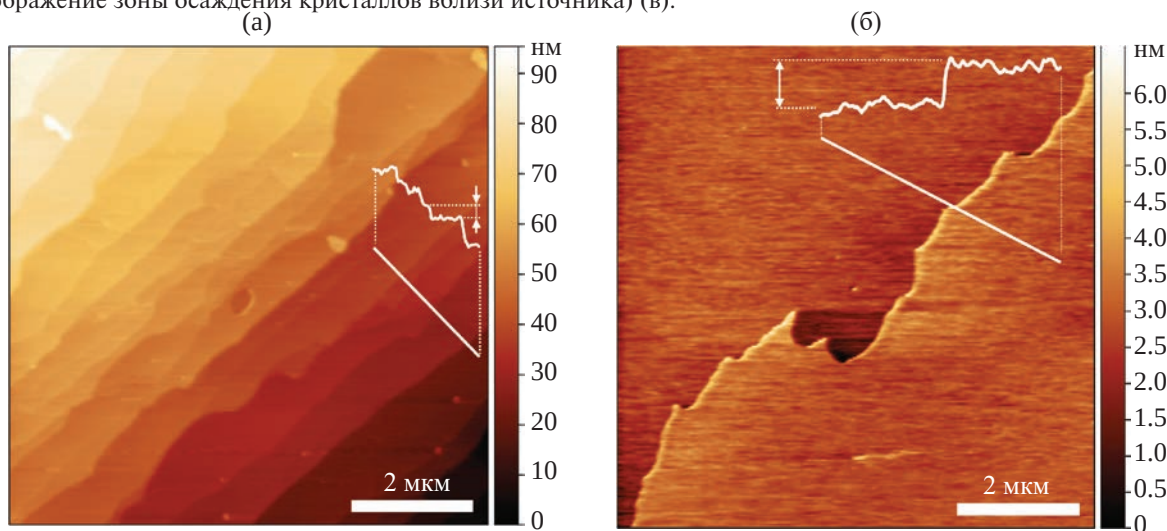


Рис. 5. Топографические АСМ-изображения поверхности развитой грани кристаллов антрацена: а – участок поверхности со ступенями роста высотой 6–8 нм; б – участок поверхности с элементарной ступенью роста высотой ~1 нм. На изображениях показаны профили ступеней роста высотой ~3 (а) и ~1 нм (б).

источника с веществом и в то же время снижается плотность кристаллов в зоне осаждения. В качестве примера на рис. 4а, 4б приведены фотографии кристаллов антрацена, осажденных на фольгу при температуре источника 403 и 443 К соответственно. При использовании фольги при $T_s = 403$ К осаждение кристаллов антрацена начинается на расстоянии $l \approx 10$ см от источника с веществом

(рис. 4а), а по мере увеличения температуры T_s начало зоны осаждения кристаллов отодвигается дальше от источника с веществом.

Для получения наглядной картины осаждения из пара были проведены опыты по выращиванию кристаллов на поверхности ростовой кварцевой трубы. При этом картина осаждения кристаллов



Рис. 6. Изображения кристаллов тетрацена, выращенных при разных температурах источника T_S : 513 (а), 533 (б) и 553 К (в).

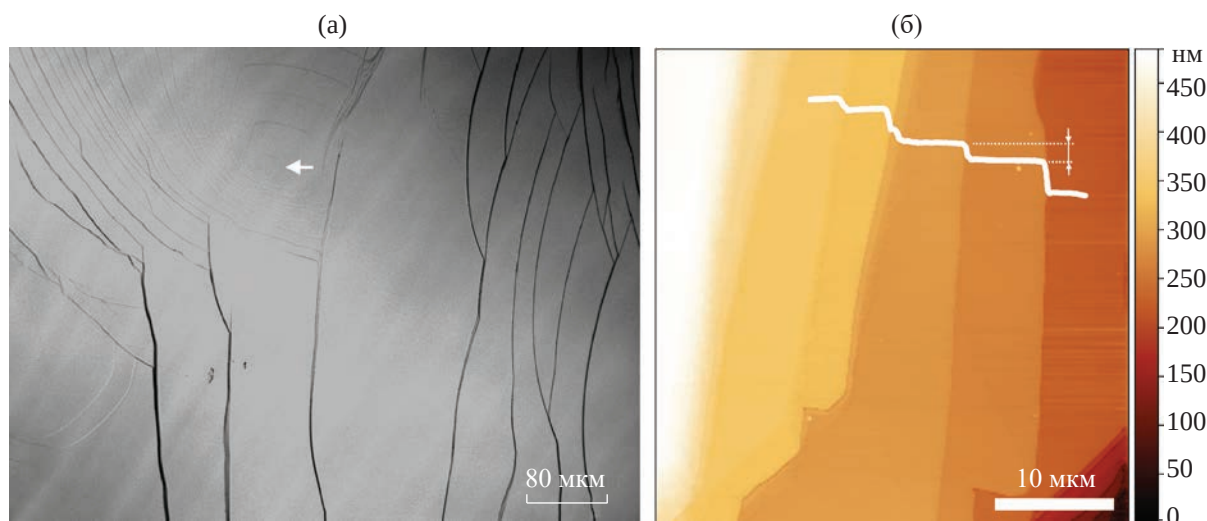


Рис. 7. Конфокальное (а) и топографическое АСМ-изображения (б) участков поверхности кристалла тетрацена, выращенного при $T_S = 488$ К. На АСМ-изображении показан профиль поверхности с отмеченной ступенью высотой ~ 18 нм.

претерпевает значительное изменение по сравнению с осаждением кристаллов на фольгу: рост наиболее крупных кристаллов с наименьшей плотностью осаждения наблюдается рядом с источником — на расстоянии 2–7 см (рис. 4в), что связано с более сильным взаимодействием осаждающихся кристаллов с поверхностью кварцевой трубки. В этой ростовой области за период $\tau = 5$ ч формируются хорошо ограниченные кристаллы, достигающие в длину 5 мм (рис. 4в, справа). По мере отдаления от источника в область более низких температур плотность осажженных кристаллов значительно увеличивается, а их линейные размеры уменьшаются.

На рис. 5 приведены топографические АСМ-изображения участков поверхности кристалла антрацена размером ~ 5 мм, выращенного при $T_S = 453$ К. На большей части гладкой поверхности кристалла наблюдаются ступени роста высотой от

3 до 12 нм (рис. 5а). На некоторых участках поверхности обнаружены ступени роста высотой ~ 1 нм (рис. 5б), что соответствует высоте мономолекулярного слоя $d_{001} = 0.92$ нм [13].

При кристаллизации тетрацена наблюдается похожая картина (рис. 6). Отличительными чертами кристаллизации тетрацена являются образование сростков кристаллов и форма кристаллов в виде изогнутых пленок (рис. 6а, 6б). Наиболее крупные кристаллы тетрацена длиной до 2 мм были получены при температурах $T_S = 553$ и 573 К (рис. 6в).

На поверхности развитой грани кристалла тетрацена, выращенного при $T_S = 488$ К в течение 72 ч (кристалл длиной ~ 4 мм и толщиной 100 ± 10 мкм), наблюдаются макроступени роста высотой в сотни нанометров, а также дислокационный холмик роста, вершина которого отмечена стрелкой (рис. 7а). На топографическом АСМ-изображении участка поверхности террасы между

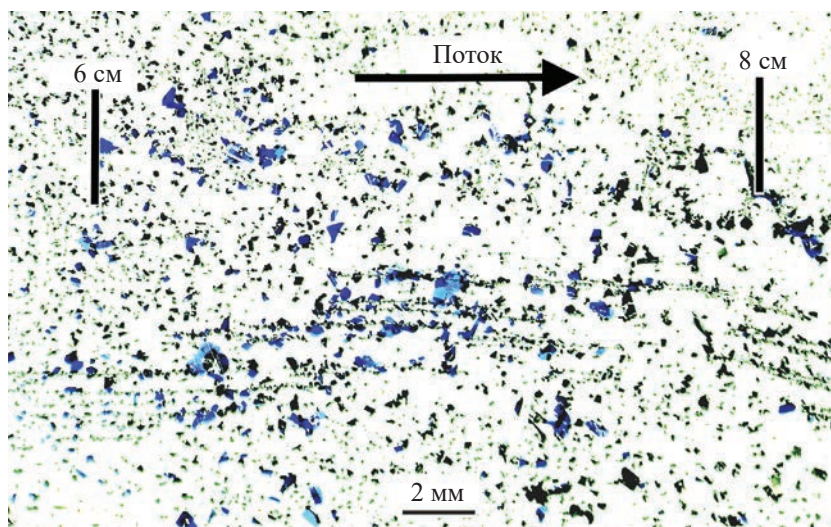


Рис. 8. Кристаллы пентацена, осажденные на фольгу ($T_S = 563$ К). Вверху указаны расстояния от центра источника с веществом.

двумя макроступенями (рис. 7б) наблюдаются ступени роста с наименьшей высотой ~ 18 нм, что составляет 15 мономолекулярных слоев толщиной $d_{001} = 1.22$ нм [13].

Для пентацена при $T_S = 563$ К осаждение кристаллов на фольгу происходило гораздо ближе к источнику, чем для антрацена и тетрацена (рис. 8) [20]. Наблюдалось обильное осаждение микрокристаллов пентацена с существенно более высокой плотностью, чем при кристаллизации антрацена и тетрацена. Среди множества микрокристаллов можно было наблюдать тонкие синие пластинчатые кристаллы пентацена длиной до 3 мм (рис. 8).

Как для антрацена, так и для тетрацена наблюдается волнообразное распределение количества кристаллов в зоне роста (рис. 4а, 4в). Были построены графики распределения средней плотности $\langle n_S \rangle$ осажденных на подложку кристаллов антрацена (рис. 9а) и тетрацена (рис. 9б) по температуре в зоне роста при разных значениях T_S . Величину $\langle n_S \rangle$ оценивали путем подсчета кристаллов на участке, соответствующем определенному температурному интервалу, полученные значения для каждого интервала усредняли по результатам трех опытов. В зоне роста определяются, как правило, два выраженных максимума $\langle n_S \rangle$, которые слегка смещаются в сторону более высокой температуры по мере увеличения T_S . В области первого максимума (1 на рис. 9) формируются наиболее крупные кристаллы.

В ростовых экспериментах наблюдался значительный разброс кристаллов по линейным размерам. Для оценки кинетических характеристик роста кристаллов определяли средние линейные размеры пяти самых крупных кристаллов в каждом опыте. На экспериментальной зависимости

средней длины $\langle L \rangle$ кристаллов антрацена от температуры источника (рис. 10а) наблюдается максимум в диапазоне значений T_S от 443 до 463 К. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией Гаусса с максимумом при 449 К: $\langle L \rangle = 2.26 \cdot \exp\{-0.5((T_S - 449)/28.8)^2\}$ мм ($R^2 = 0.96$). На рис. 10а правая ось ординат соответствует средней скорости роста кристаллов $\langle r \rangle = f(T_S)$, которая связана со средней длиной кристалла линейно: $\langle r \rangle = \langle L \rangle / \tau$ ($\tau = 5$ ч – период роста). Таким образом, в условиях однозонного теплового поля используемой ростовой печи с точки зрения максимальных значений скорости роста и линейных размеров кристаллов антрацена оптимальным условиям соответствует диапазон температур T_S от 443 до 463 К, при котором средняя скорость роста кристаллов вдоль развитой грани максимальна: $\langle r \rangle \approx 400$ мкм/ч.

Для кристаллов тетрацена экспериментально полученные данные зависимости $\langle L \rangle$ и $\langle r \rangle$ от температуры T_S интерполируются степенной функцией: $\langle L \rangle = 0.223 + 1.876(T_S - 440)^{4.21}$ мм ($R^2 = 0.99$) (рис. 10б). В исследуемом интервале температур максимальные средняя длина и скорость роста кристаллов тетрацена достигаются в крайней точке интервала (573 К). Поэтому можно предположить, что увеличение температуры T_S повлечет за собой увеличение скорости роста и линейных размеров кристаллов. С другой стороны, судя по представленным выше результатам и данным [12], при нагреве кристаллов тетрацена выше 563 К значительно возрастает вероятность химической деградации соединения. Таким образом, в условиях однозонного теплового поля для выращивания крупных кристаллов тетрацена наиболее благоприятным является температурный интервал $T_S = 540\text{--}560$ К.

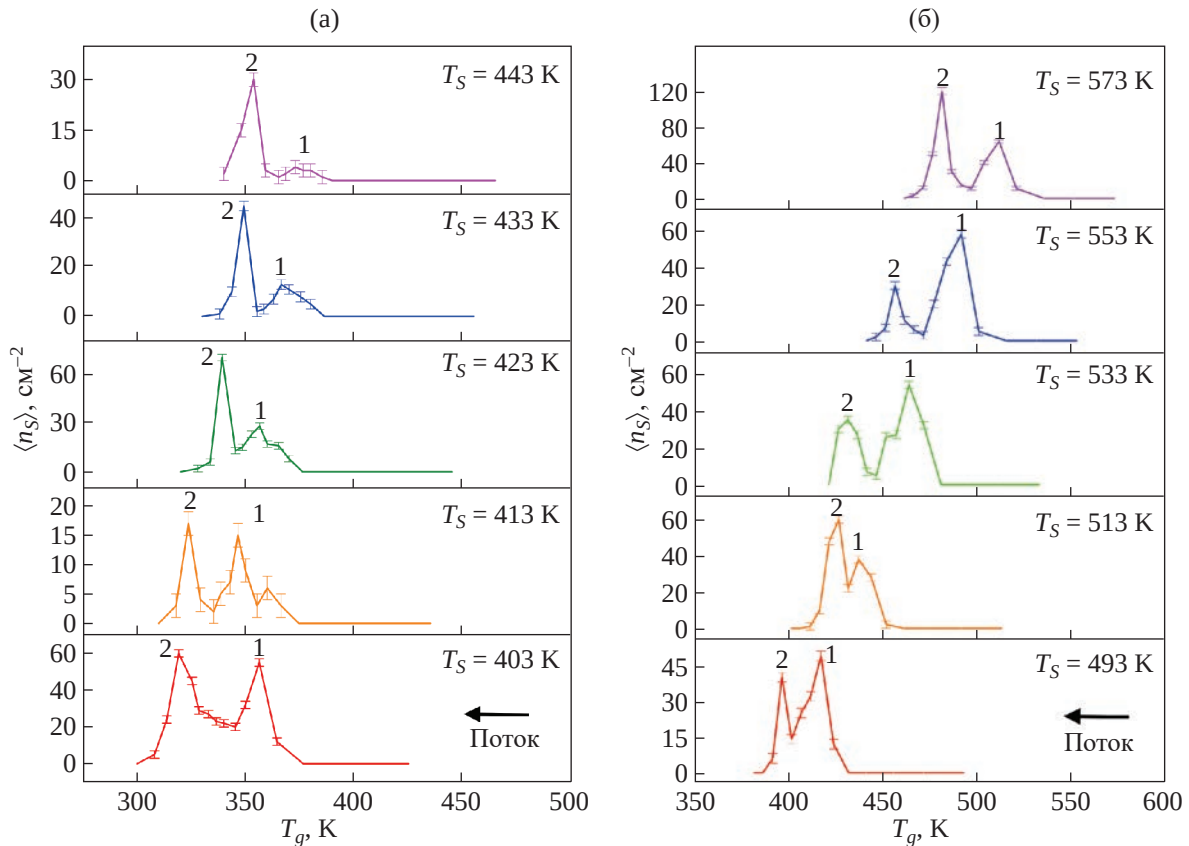


Рис. 9. Распределение средней плотности кристаллов антрацена (а) и тетрацена (б) в градиентном тепловом поле при разных температурах источника. Максимумы 1 и 2 характеризуют области осаждения наиболее крупных и мелких кристаллов соответственно.

Для объяснения волнообразного распределения осажденных кристаллов в однозонном тепловом поле (рис. 9) рассмотрим представленную на рис. 11 схематическую PT -диаграмму с изображением областей фазовых состояний вблизи линии фазового равновесия кристалл–пар (сплошная кривая). Точка 1 на линии фазового равновесия соответствует положению источника с веществом при температуре T_s . Движущей силой кристаллизации является разность химических потенциалов $\Delta\mu$ паровой (μ_v) и кристаллической (μ_c) фаз. На линии фазового равновесия $\Delta\mu = 0$, а для пересыщенного пара максимум величины $|\Delta\mu|$ определяет границу метастабильности паровых состояний (пунктирная кривая на рис. 11). Изменение величины $\Delta\mu$ с изменением давления P и температуры T определяется термодинамическим выражением [30]:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \left(\frac{\partial\mu_v}{\partial P} - \frac{\partial\mu_c}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial\mu_v}{\partial T} - \frac{\partial\mu_c}{\partial T} \right) \Delta T = \\ &= (\Omega_v - \Omega_c) \Delta P + (S_v - S_c) \Delta T, \end{aligned} \quad (2)$$

где Ω_v и Ω_c – удельный объем, приходящийся на одну молекулу в паре и кристалле соответственно,

S_v и S_c – энтропия паровой и кристаллической фаз соответственно.

Рассмотрим путь кристаллизации при возгонке и сублимации вещества в ростовой трубе. В точке 1 паровая фаза находится в равновесии с кристаллами, а при смещении в более холодную область ростовой трубы постепенно пересыщается. На фазовой диаграмме смещение пара в сторону меньших температур происходит квазиизобарически ($\Delta P \approx 0$), что соответствует горизонтальному участку 1–2 траектории (рис. 11). При некотором переохлаждении $\Delta T_1 = T_s - T_{m1}$ паровая фаза достигает граничного метастабильного состояния, в котором образование кристаллов становится неизбежным. В этом случае величину движущей силы кристаллизации, согласно (2), можно определить следующим образом:

$$\Delta\mu \approx \Delta H_s \Delta T_1 / T_s, \quad (3)$$

где $\Delta H_s = T_s \cdot (S_v - S_c)$ – энтальпия сублимации при температуре T_s . При массовой кристаллизации давление пересыщенного пара резко понижается и приближается к равновесному значению

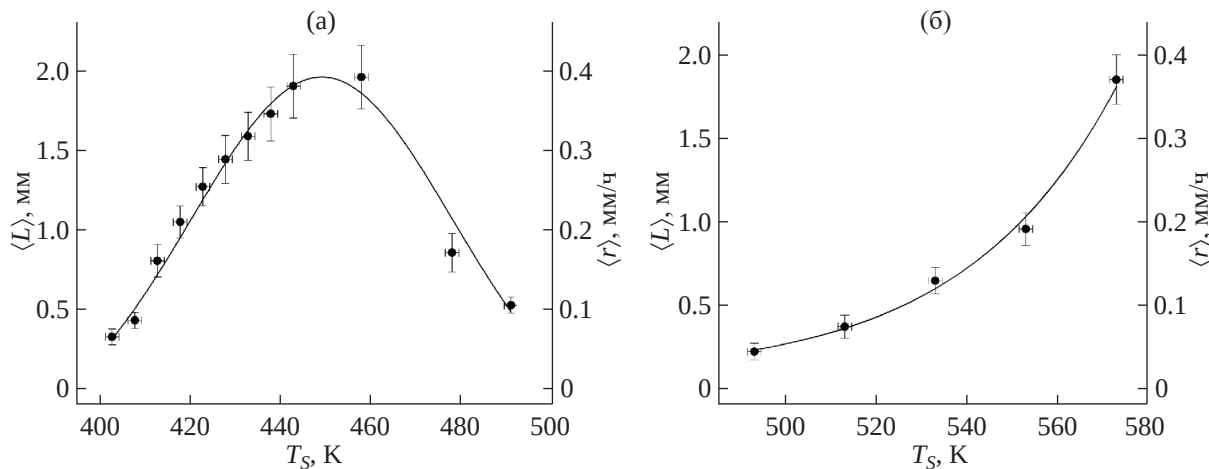


Рис. 10. Зависимость от температуры источника усредненных значений длины $\langle L \rangle$ и скорости роста $\langle r \rangle$ кристаллов антрацена (а) и тетрацена (б) в однозонном тепловом поле.

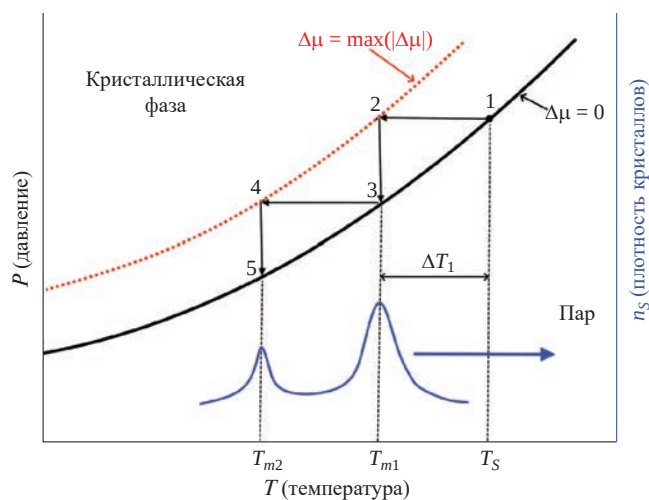


Рис. 11. Схематическая фазовая диаграмма для объяснения особенностей кристаллизации кристаллов из пара в градиентном поле температуры; сплошная кривая — линия фазового равновесия кристалл–пар, пунктирная — граница области метастабильности пересыщенного пара, черные стрелки указывают путь кристаллизации.

3 квазиизотермически (вертикальный участок 2–3 траектории). Окрестность точки 3 на фазовой плоскости соответствует области локализации первого максимума плотности n_S кристаллов в зоне роста (рис. 9). Именно здесь происходит формирование наиболее крупных кристаллов. На основе (2) для величины снижения давления насыщенного пара в окрестности точки 3 можно записать неравенство

$$\Delta P \leq -\frac{\Delta H_S \Delta T_1}{(\Omega_v - \Omega_c) T_S}. \quad (3)$$

Далее ситуация повторяется: при переходе из точки 3 в точку 4 по изобаре пар, пересыщаясь, вновь достигает границы метастабильной области относительно равновесного состояния при температуре T_{m2} , при которой наблюдается второй максимум плотности осаждаемых кристаллов, а давление снижается до очередного равновесного значения (точка 5).

Таким образом, на фазовой диаграмме путь кристаллизации вещества можно упрощенно представить в виде каскада ступеней, каждая из которых характеризует образование и рост кристаллов в некоторой области значений температуры и давления пересыщенного пара. Определяя температуру, соответствующую первому максимуму плотности осаждаемых на подложку кристаллов, можно установить ширину метастабильной области пересыщенного пара, переохлажденного относительно соответствующей равновесной температуры T_S , а также определить благоприятные условия для выращивания наиболее крупных кристаллов. Граничные переохлаждения ΔT_1 пересыщенного пара антрацена (рис. 12а) и тетрацена (рис. 12б) были установлены по данным о распределении средней плотности кристаллов (рис. 9).

Для рассматриваемых температурных диапазонов граничное переохлаждение при увеличении T_S в случае антрацена растет и выходит на насыщение при $\Delta T_1 = 64$ К, а для тетрацена — снижается с выходом на насыщение при $\Delta T_1 = 61$ К. Таким образом, с ростом температуры источника T_S ширина области метастабильности ΔT_1 переохлажденных состояний насыщенного пара как антрацена, так и тетрацена выходит на постоянное значение в интервале 60–65 К.

Двухзонное тепловое поле. В данных условиях роста характер кристаллизации исследуемых

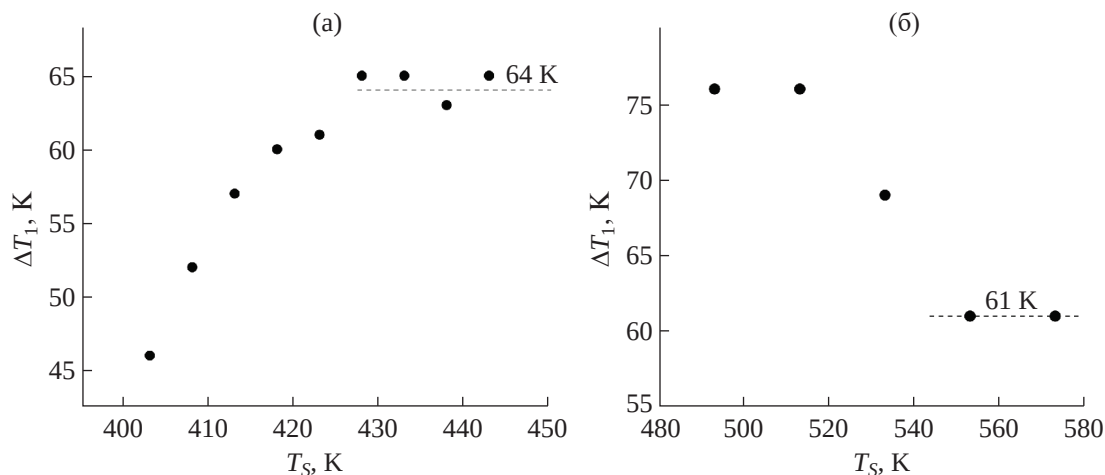


Рис. 12. Переохлаждение пара ($\Delta T_1 = T_s - T_{m1}$) над скоплением крупных кристаллов антрацена (а) и тетрацена (б) как функция температуры источника.

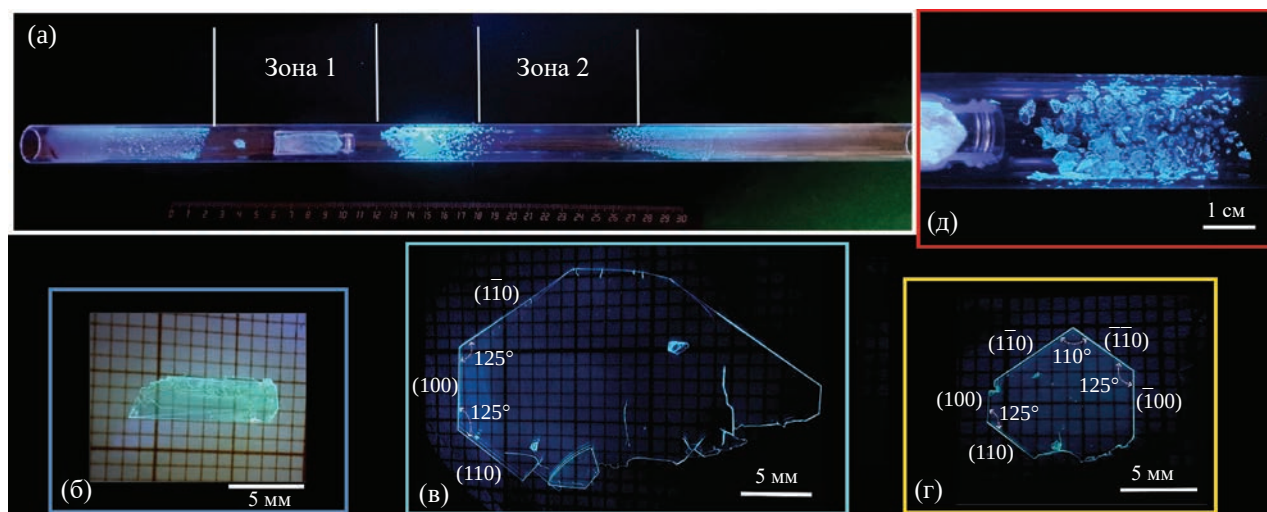


Рис. 13. Распределение кристаллов антрацена в ростовой кварцевой трубе после экспериментального цикла в двухзонном тепловом поле ($T_1 = 433$, $T_2 = 373$ К) (а); наиболее крупные кристаллы антрацена, выращенные при $T_2 = 373$ (б), $T_2 = 383$ (в) и $T_2 = 393$ К (г); изображение области осаждения наиболее крупных кристаллов между двумя зонами при 403 К (д). Фотографии сделаны при УФ-освещении.

соединений существенно отличается от наблюдаемого в однозонном тепловом поле: интенсивный рост кристаллов происходит на участках резкой смены теплового режима: за пределами зон 1 и 2 (рис. 13а) [20]. Крупные кристаллы формируются в переходной области между зонами 1 и 2.

Более подробно была исследована кристаллизация антрацена (рис. 13а). При равных периодах роста с изменением температуры холодной зоны T_2 изменяются средние размеры кристаллов, осаждаемых в промежуточной области. При $T_2 = 373$ К в промежуточной области в основном образуются удлинённые кристаллы (рис. 13б).

С ростом температуры T_2 у плоских кристаллов четче оформлены боковые грани (рис. 13в, 13г). Рост наиболее крупных кристаллов наблюдали при $T_2 = 383$ К (рис. 13в): был получен кристалл, длина которого превышала 20 мм. При $T_2 = 393$ К наблюдается тенденция к формированию более утолщённых огранённых кристаллов (рис. 13г). Внутренние углы между боковыми гранями кристаллов зачастую близки к 110° и 125° , что соответствует кристаллографической ориентации боковых граней параллельно плоскостям (100), (110), (110), (100), (110) и (110) [31] (рис. 13в, 13г). При $T_2 = 403$ К кристаллы антрацена с меньшими линейными размерами и наиболее высокой плотностью осаждения

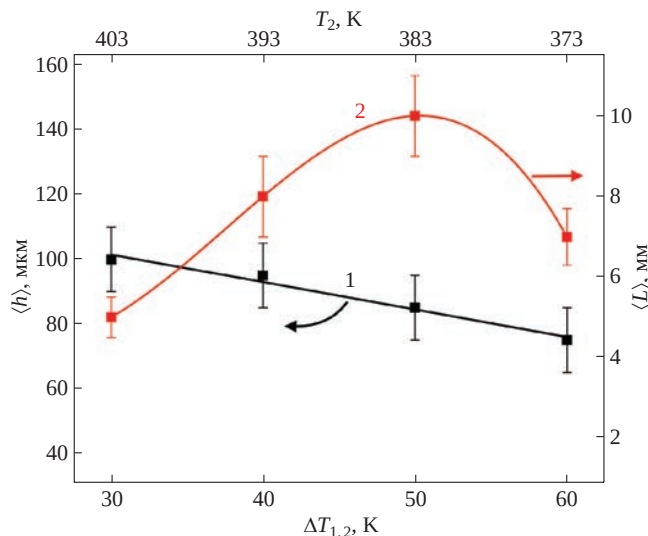


Рис. 14. Зависимость усредненных значений толщины $\langle h \rangle$ (1) и длины $\langle L \rangle$ (2) кристаллов антрацена от перепада температур $\Delta T_{1,2}$ между зонами ($T_1 = 433$ К).

образуются вблизи источника с веществом (рис. 13д).

Средняя толщина $\langle h \rangle$ и длина $\langle L \rangle$ наиболее крупных образцов кристаллов антрацена зависят от величины перепада температур $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ между холодной и горячей зонами (рис. 14). В исследуемом диапазоне температур величина $\langle h \rangle$ убывает линейно с ростом $\Delta T_{1,2}$, а для величины $\langle L \rangle$ наблюдается максимум при $\Delta T_{1,2} = 50$ К.

Подобная картина осаждения и роста кристаллов в двузонном тепловом поле наблюдается для тетрацена и пентацена [20]. В качестве примера на рис. 15а представлено изображение ростовой кварцевой трубки с осажденными кристаллами тетрацена после цикла роста. Наиболее крупные кристаллы формируются на участке между зонами 1 и 2 (рис. 15б), а за внешними границами этих тепловых зон формируются более мелкие кристаллы с высокой плотностью осаждения (рис. 15в). Самый крупный монокристалл, выращенный при $T_2 = 463$ К, имеет длину 4.5 мм и толщину ~70 мкм, его боковые грани хорошо выражены (рис. 15г). Поверхность развитой грани у данного кристалла гладкая (рис. 15д). При выращивании кристаллов тетрацена в диапазоне температур холодной зоны от 453 до 473 К особых изменений в характере осаждения кристаллов и их морфологии не выявлено.

Ранее было установлено, что при выращивании кристаллов пентацена в двузонном тепловом поле при $T_1 = 563$ К с изменением температуры холодной зоны T_2 изменяются форма и толщина кристаллов: формирование наиболее крупных и тонких кристаллов наблюдалось при минимальной температуре холодной зоны $T_2 = 493$ К, а по

мере увеличения температуры T_2 (или уменьшения $\Delta T_{1,2}$) средние размеры развитой грани кристаллов уменьшались, но при этом наблюдалось утолщение кристаллов и более четкое оформление их боковых граней [20]. В настоящей работе с целью снизить вероятность деградации вещества с образованием окси-производного — 5,14-пентацендинона, которое отдельно кристаллизуется в более холодной области в виде коричневых игольчатых кристаллов [20], рост кристаллов пентацена осуществляли при $T_1 = 553$ К. Проведенные исследования показали, что обнаруженные ранее закономерности кристаллизации пентацена воспроизводятся. Например, при $T_2 = 493$ К также отмечался рост наиболее крупного из выращенных в данных условиях кристалла представлены на рис. 16а (во время извлечения из трубы тонкий кристалл раскололся). Развитая грань у кристаллов гладкая (рис. 16б). При $T_2 = 513$ К формировались менее крупные, но более толстые кристаллы пентацена, что позволяло их перемещать с одной поверхности на другую (рис. 16в). У данных кристаллов поверхность более рельефная (рис. 16г).

Судя по наблюдаемым особенностям морфологического развития кристаллов пентацена в условиях двузонного теплового поля, можно предположить, что при перепадах температур между тепловыми зонами $\Delta T_{1,2} \geq 60$ К начинает проявляться зародышевый 2D-механизм послойного роста, благодаря которому для поверхности развитой грани характерно наличие шероховатости на уровне толщин нескольких мономолекулярных слоев. В пользу этого свидетельствует топографическое АСМ-изображение (рис. 17) участка поверхности фрагмента кристалла, приведенного на рис. 16а. На поверхности наблюдаются островки двух видов: более крупные шириной в несколько микрометров и высотой 1.5–2.5 нм и узкие шириной 0.5–1 мкм и высотой до 20 нм (яркие точки). Толщина мономолекулярного слоя для развитой грани кристалла пентацена $d_{001} \approx 1.4$ нм [20]. Таким образом, наблюдаемые островки (рис. 17) содержат от одного до 15 мономолекулярных слоев, за счет разрастания которых в ширину происходит формирование развитой грани кристалла.

При $\Delta T_{1,2} < 60$ К, по всей видимости, превалирует дислокационный механизм послойного роста кристаллов, в силу чего скорость их роста в толщину значительно увеличивается, а развитая грань становится более рельефной за счет развития макроступеней и ростовых холмиков (рис. 16г).

Относительно причины отсутствия роста кристаллов внутри квазиоднородного теплового поля холодной зоны, находящегося при температуре T_2 , можно привести следующее соображение. Паровая фаза внутри холодной зоны находится в состоянии некоторого постоянного пересыщения

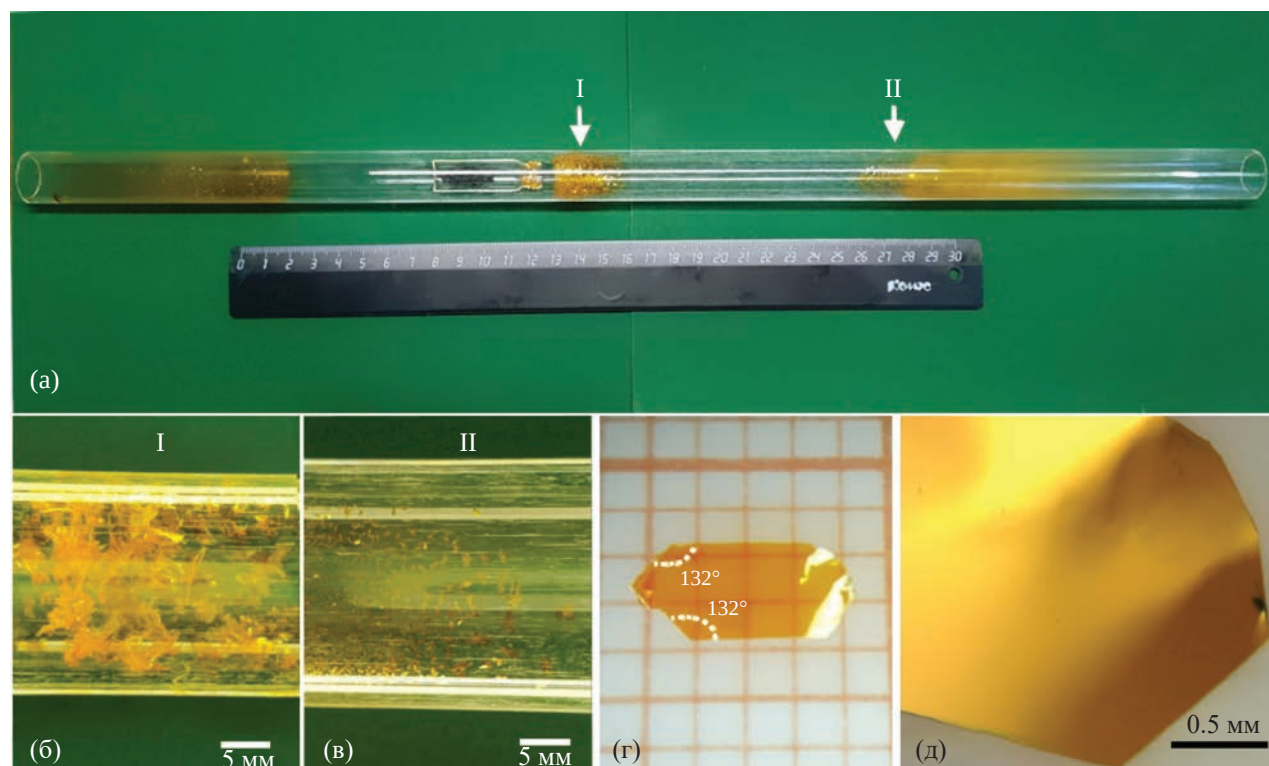


Рис. 15. Распределение кристаллов тетрацена в ростовой трубе после экспериментального цикла в двузонном тепловом поле ($T_1 = 533$, $T_2 = 463$ K) (а); б, в — увеличенные изображения участков ростовой трубы в окрестностях, отмеченных стрелками I и II соответственно на верхней фотографии; г — самый крупный из полученных кристаллов тетрацена; д — увеличенное изображение участка края кристалла, представленного на рис. г.

с переохлаждением ΔT_x относительно равновесной температуры и при постоянном давлении. Это состояние можно охарактеризовать как относительно устойчивое метастабильное с $\Delta\mu = \text{const}$ (рис. 11), из которого можно выйти путем изменения P и T . По этой причине образования и роста кристаллов внутри однородного поля температуры холодной зоны не наблюдается. В противоположность этому, интенсивные ростовые процессы происходят в переходных областях, где имеет место перепад температур. Таким образом, главная роль холодной квазиизотермической зоны в ростовой трубе заключается в создании градиента температуры в переходной области, варьируя который можно подбирать условия роста кристаллов.

Электрические свойства кристаллов пентацена. Для серии устройств ОПТ на основе монокристаллов пентацена установлены средние значения дырочной подвижности и порогового напряжения: $\langle\mu\rangle = (13 \pm 8) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, $\langle V_T \rangle = 7 \pm 1$ В. Для образца ОПТ (рис. 2а) с максимальной дырочной подвижностью $\mu_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ($V_T = 8$ В) приведены передаточные (рис. 18а) и выходные (рис. 18б) ВАХ. Несмотря на сравнительно невысокое значение величины μ , стоит отметить высокое качество выходных характеристик (рис. 18б)

в сравнении с характеристиками устройств ОПТ, изготовленных в геометрии с нижним затвором и верхними электродами стока и истока, нанесенными в виде тонкопленочных золотых контактов вакуумным термическим осаждением [20]. Видно, что гистерезис выходных характеристик практически отсутствует. Выходные ВАХ имеют линейный вид вблизи нулевого напряжения на стоке, что свидетельствует о хорошем омическом контакте полупроводника и графитовых электродов. Таким образом, использование в качестве электродов пасты на основе углерода, характеризующегося более высоким химическим сродством к кристаллам пентацена, чем золото, и подзатворного диэлектрика на основе парилена-С обеспечивает лучшие контактные свойства и более качественные ВАХ полевых транзисторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный комплекс исследований кристаллизации антрацена, тетрацена и пентацена методом ПФТ при использовании ростовых систем с одно- и двузонными температурными полями позволил определить условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба (0.2–2 см). Для

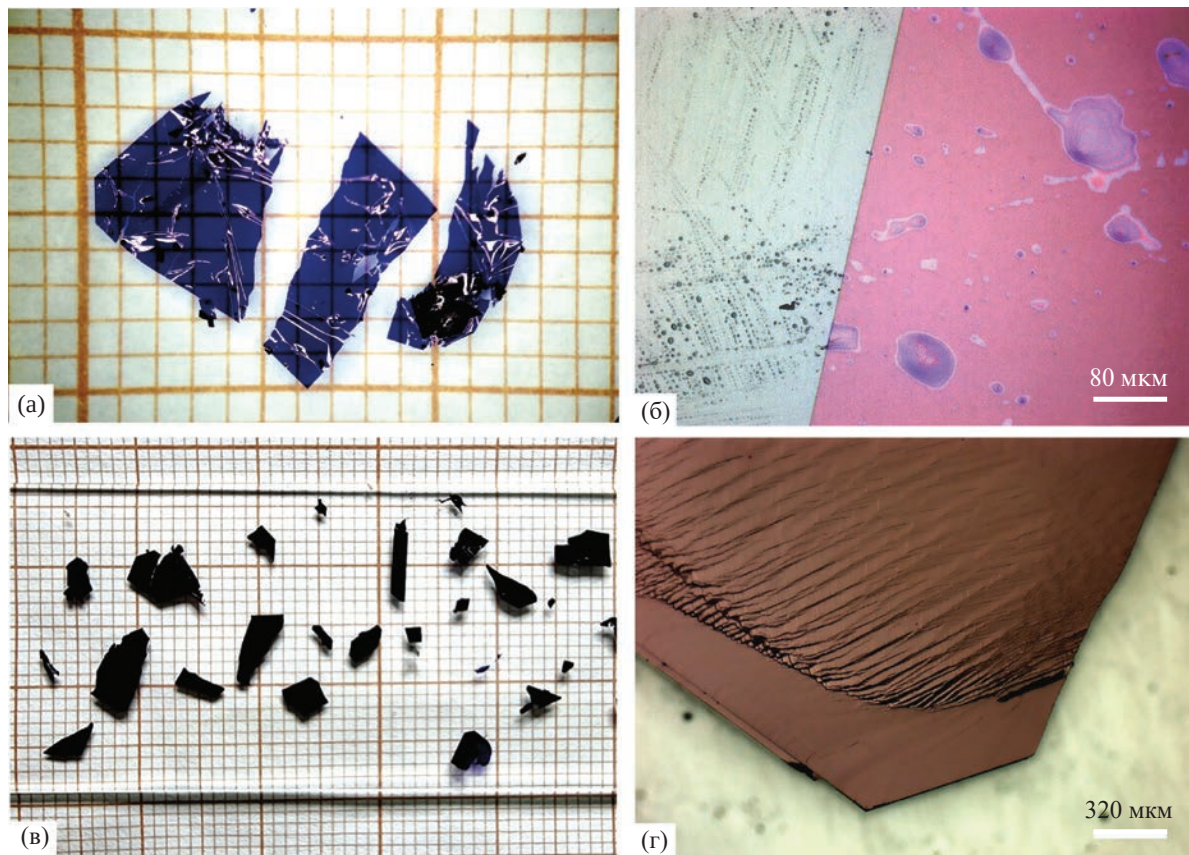


Рис. 16. Кристаллы пентацена, выращенные в двузонном тепловом поле при $T_1 = 553$ К: фрагменты кристалла, выращенного при $T_2 = 493$ К в течение 72 ч (а) и увеличенное изображение его края (б); кристаллы, выращенные при $T_2 = 513$ К в течение 120 ч (в) и увеличенное изображения краевого участка одного из кристаллов (г).

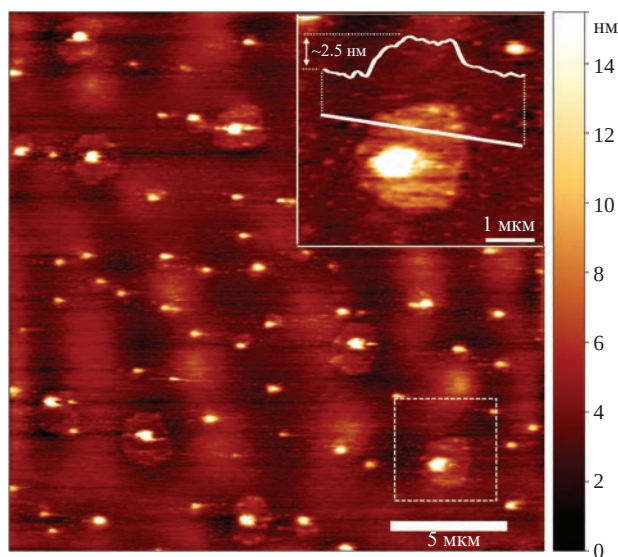


Рис. 17. Топографическое АСМ-изображение участка поверхности кристалла пентацена, выращенного при $T_2 = 493$ К. На вставке сверху — увеличенное изображение выделенной внизу пунктиром области с островком высотой ~ 2.5 нм.

однозонного поля с градиентом температуры путь кристаллизации вещества на фазовой диаграмме имеет траекторию в виде каскада ступеней, каждая из которых характеризует образование и рост кристаллов в некоторой области значений температуры и давления пересыщенного пара. По характеру осаждения кристаллов в зоне с градиентом температуры можно установить ширину метастабильной области пересыщенного пара, переохлажденного относительно соответствующей равновесной температуры. Было показано, что при выращивании органических монокристаллов методом ПФТ для увеличения скорости роста и размера кристаллов использование ростовой системы с двузонным тепловым полем более эффективно в сравнении с классическим вариантом системы с однозонным полем температур. Установлено, что использование двузонной ростовой системы позволяет оказывать влияние на размеры и форму кристаллов, а также на морфологию поверхности путем задания перепада температур $\Delta T_{1,2}$ между зонами. Исследования показали, что кристаллы преимущественно осаждаются на участках со значительным градиентом температуры (между горячей и холодной зонами и за

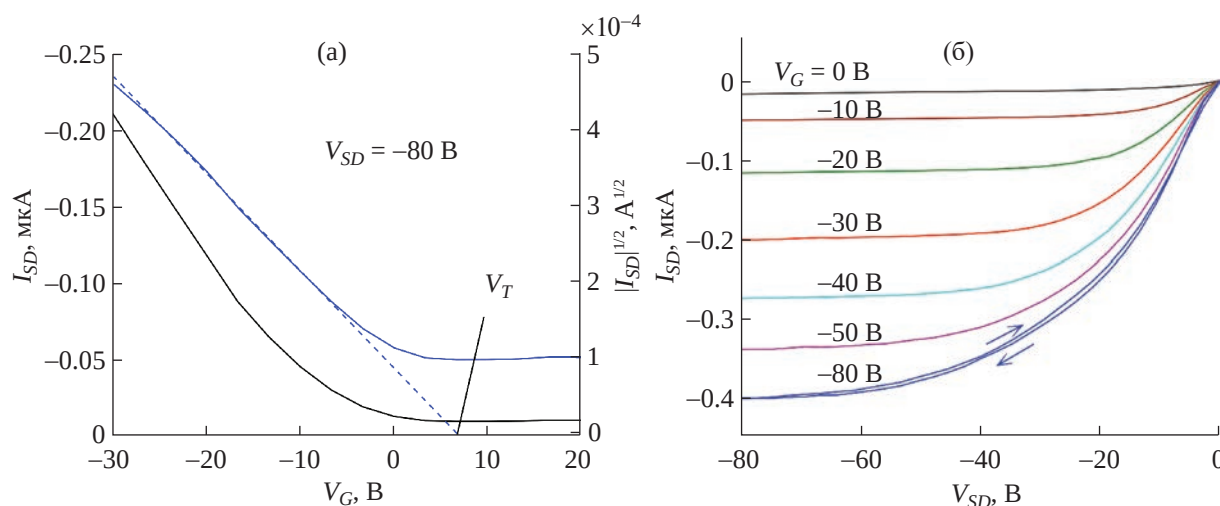


Рис. 18. Передаточные (а) и выходные (б) вольт-амперные характеристики ОПТ на основе монокристалла пентацена.

их внешними пределами), а внутри холодной зоны, где температурное поле квазиоднородно, кристаллизация не наблюдается, поскольку давление насыщенных паров практически не изменяется. По всей видимости, для пентацена при перепаде температур между зонами $\Delta T_{1,2} < 60$ К послойный рост кристаллов в основном происходит по дислокационно-му механизму, а при $\Delta T_{1,2} \geq 60$ К начинает реализовываться 2D-механизм послойного роста кристалла, что приводит к формированию крупных и одновременно тонких (несколько микрон) монокристаллических пленок с гладкой поверхностью.

На основе выращенных монокристаллов пентацена размером от 2 до 5 мм изготовлены ОПТ с архитектурой “верхние контакты—верхний затвор” с подзатворным диэлектриком на основе парилена-С. Изготовленные ОПТ проявляют полупроводниковые свойства дырочного типа. Полученные ВАХ показали, что использование графитовых электродов обеспечивает хорошие омические контакты с кристаллами пентацена. Величина подвижности носителей заряда, по-видимому, ограничена высокой шероховатостью поверхности использованных кристаллов, которая обуславливает наличие большого количества ловушек в приповерхностном транспортном слое.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”. Приобретение, выращивание и исследование электрических свойств кристаллов пентацена как опорного органического полупроводника, используемого в качестве стандарта сравнения, было выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 с.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. Butko V.Y., Chi X., Ramirez A.P. // Solid State Commun. 2003. V. 128. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.08.041>
4. Takahashi T., Takenobu T., Takeya J., Iwasa Y. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 1623. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700046>
5. Yu X., Kalihari V., Frisbie C.D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2724895>
6. Bittle E.G., Biacchi A.J., Fredin L.A. et al. // Commun. Phys. 2019. V. 2. P. 29. <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0129-5>
7. Dong J., Yu P., Arabi S.A. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 1. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/27/275202>
8. Kim H.S., Kim S., Koo J.Y., Choi H.C. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 1911. <https://doi.org/10.1039/d0tc04698a>
9. Давыдов А.С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев: Издательство Академии наук УССР, 1951. 176 с.
10. Ambrosio F., Wiktor J., Landi A., Peluso A. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. V. 14. P. 3343. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c00191>
11. Кулишов А.А. Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 2022.

13. Kulishov A.A., Yurasik G.A., Grebenev V.V., Postnikov V.A. // *Crystallography Reports*. 2022. V. 67. P. 1001.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522060153>
14. Постников В.А., Кулишов А.А., Юрасик Г.А., Лебедев-Степанов П.В. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. С. 652.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122040130>
15. Laudise R., Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T. // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 187. P. 449.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00034-7)
16. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
17. Lidberg R.L. "Time-of-Flight Investigation of Charge Carrier Mobilities in Oligoacene Single Crystals" PhD Thesis. University of Minnesota, 2017.
18. Roberson L.B., Kowalik J., Tolbert L.M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 3069.
<https://doi.org/10.1021/ja044586r>
19. Jo S., Takenaga M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 078002.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.078002>
20. Jo S., Kajiwaru K., Takenaga M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. V. 53. P. 115506.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.115506>
21. Postnikov V.A., Kulishov A.A., Yurasik G.A. et al. // *Crystals*. 2023. V. 13. P. 999.
<https://doi.org/10.3390/cryst13070999>
22. Park C., Park J.E., Choi H.C. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 2353.
<https://doi.org/10.1021/ar5000874>
23. Courté M., Ye J., Jiang H. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 19855.
<https://doi.org/10.1039/d0cp03109g>
24. Постников В.А., Сорокина Н.И., Кулишов А.А. и др. // *Кристаллография*. 2023. Т. 68. С. 120.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123010228>
25. Nečas D., Klapetek P. *Gwiddion*: 2.59.
26. De Boer R.W.I., Gershenson M.E., Morpurgo A.F., Podgorov V. // *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 2004. V. 201. P. 1302.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200404336>
27. Kahouli A. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 064103.
<https://doi.org/10.1063/1.4752022>
28. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 49. P. 1210.
<https://doi.org/10.1063/1.97417>
29. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
30. Fulem M., Laštovka V., Straka M. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 2175.
<https://doi.org/10.1021/jc800382b>
31. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. *Современная кристаллография*. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
32. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // *Кристаллография*. 2021. Т. 66. С. 494.
<https://doi.org/10.31857/s0023476121030206>

CRYSTALS OF LINEAR ACENES: FEATURES OF VAPOR PHASE GROWTH AND SOME PROPERTIES

© 2024 A. A. Kulishov*, G. A. Yurasik, M. S. Lyasnikova, A. S. Lesnikov, V. A. Postnikov**

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

* Correspondence to: adakyla1255@gmail.com

** Correspondence to: postva@yandex.ru

The results of the crystallization studies of anthracene, tetracene, and pentacene under conditions of vapor phase transport in growth systems with single- and two-zone thermal fields are presented. The features of the phase behavior and thermal stability of the compounds were studied by using the methods of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis to establish the heating regimes of substances ensuring crystal growth without damage from chemical degradation. Conditions for growing crystals of centimeter scale (0.2–2 cm) were determined for growth systems with single- and two-zone thermal fields. Based on the grown pentacene crystals, a series of field-effect transistors with top drain/source electrodes and top gate were fabricated and their electrical characteristics were studied.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.54

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ИАГ:Се

© 2024 г. В. А. Федоров^{1,*}, Е. В. Антонов¹, И. Д. Веневцев², В. М. Каневский¹, Б. В. Набатов¹, Е. С. Салтанова^{1,3}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Выполнен анализ люминесцентных и сцинтилляционных характеристик кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов, активированных ионами церия, выращенных из расплавов в вакууме. Исследованы спектры поглощения, рентгенолюминесценции (РЛ), кинетики спада (затухания) РЛ и световыхода сцинтилляций в широком диапазоне концентраций активатора (от 0.0036 до 1.175 ат. % замещения иттрия в *c*-позициях структуры граната). Установлено эффективное тушение собственной люминесценции антиузельных и вакансионных дефектов кристалла-основы в УФ-области при увеличении концентрации активатора. Определена оптимальная концентрация активатора с целью увеличения интенсивности РЛ и величины световыхода сцинтилляций ионов Ce^{3+} , а также с учетом технологических особенностей выращивания методом горизонтальной направленной кристаллизации в вакууме оптически совершенных монокристаллов с высокой концентрацией ионов Ce^{3+} . Исследованы зависимости кинетики РЛ от концентрации активатора. Показана возможность получения кристаллов с величиной световыхода до 25000 фот/МэВ.

DOI: 10.31857/S0023476124020187, EDN: YSCMVD

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы иттрий-алюминиевых гранатов, активированные ионами Ce^{3+} (ИАГ:Се), относятся к известному классу синтетических гранатов с общей формулой $\text{Ln}_1\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}_2^{3+}$ (где $\text{Ln}_1 = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}$ или их комбинация, $\text{Ln}_2 = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Yb}$ и др. или их комбинация). Кристаллы ИАГ, активированные ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} и др., ранее интенсивно исследовались в качестве материалов для лазеров [1]. В последнее время кристаллы гранатов, активированные ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , привлекают внимание исследователей в качестве “быстрых”, эффективных и технологичных материалов для различных сцинтилляционных применений [2]. Кристаллы ИАГ:Се выращивают, как правило, из высокотемпературных расплавов в иридиевых тиглях методом Чохральского. Данный метод позволяет получать достаточно крупные кристаллы, которые, однако, обладают структурными неоднородностями, образующимися в результате роста

различных граней на выпуклой поверхности раздела фаз. Грани формируются на тех участках фазовой границы, которые параллельны кристаллографическим плоскостям. В кристаллах гранатов образуются грани тетрагонтриоктаэдра {211} и ромбододекаэдра {110} [3]. Рост граней может приводить к образованию существенных напряжений и неоднородности распределения активатора по сечению кристалла.

Альтернативным методом получения крупных совершенных монокристаллов ИАГ является метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) [4]. В методе ГНК кристаллизация осуществляется в одноразовых молибденовых контейнерах плоской геометрии в вакууме или контролируемой атмосфере. Для метода ГНК рост граней не характерен за счет более плоской границы раздела фаз. Метод позволяет выращивать крупные совершенные монокристаллы плоской геометрии при относительно низкой себестоимости. Однако плоская геометрия контейнера с высокой площадью

Таблица 1. Концентрация ионов Ce^{3+} для двух серий образцов

Образец	Концентрация ионов Ce^{3+} , ат. %
Метод ГНК	
1	0.0036
2	0.0059
3	0.0084
4	0.0149
5	0.0256
6	0.100
Спонтанная кристаллизация	
7	0.015
8	0.051
9	0.159
10	0.263
11	0.466
12	0.824
13	1.175

расплава определяет и ряд особенностей метода, основной из которых является нарушение стехиометрии расплава в процессе кристаллизации. Последнее обстоятельство особенно существенно при проведении кристаллизационных процессов в вакууме. Вполне естественно, что характер и концентрация локальных (точечных) дефектов структуры (например, вакансий в анионной и катионной подрешетке) могут существенно отличаться от кристаллов, выращенных иными методами. Для технологии выращивания кристаллов ИАГ:Се также актуальна задача определения оптимальной концентрации Се в связи с низким коэффициентом распределения церия ($K \sim 0.1$) при кристаллизации из расплава [5] и, соответственно, с трудностями выращивания совершенных кристаллов с высокой концентрацией.

Для кристаллов ИАГ при кристаллизации методом ГНК характерно преимущественное испарение алюминия и кислорода, приводящее к образованию F -центров с поглощением в УФ-области спектра (200–240 нм) [6, 7]. К другим типам дефектов синтетических кристаллов алюмогранатов, активно изучаемым в последние годы, относятся так называемые дефекты замещения (anti-site defects), когда часть катионов, например Y в ИАГ, занимают октаэдрические позиции алюминия в кристаллической решетке. Впервые такие нарушения идеальной структуры ИАГ были рассмотрены в [8], причем концентрация дефектов замещения может быть сравнима с концентрацией активатора (0.25 ат. % для Y_{Al} и 0.5 ат. % для Lu_{Al}).

Формирование упомянутых выше и иных дефектов кристаллической структуры в значительной степени зависит от метода и технологических условий выращивания [6, 9]. Высокая температура выращивания кристаллов гранатов из расплавов способствует формированию дефектов замещения, тогда как в керамиках и пленках гранатов, синтезированных по иным технологиям и при существенно меньших температурах, такие дефекты незначительны или полностью отсутствуют [10, 11]. Дефекты замещения активно исследуются при анализе свойств характеристик сцинтилляционных кристаллов гранатов, активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , поскольку оказывают влияние на эффективность и кинетику сцинтилляций [12–15].

Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-кинетических и сцинтилляционных характеристик образцов кристаллов ИАГ:Се с широким диапазоном концентраций активатора: до 1.175 ат. % замещения Y в c -позициях структуры граната. Образцы кристаллов были получены в вакууме методом ГНК и при спонтанной кристаллизации расплавов в молибденовых ячейках. В прикладном аспекте исследования направлены на оптимизацию технологических условий выращивания кристаллов гранатов методом ГНК, предназначенных, в частности, для сцинтилляционных экранов рентгеновских томографов высокого пространственного разрешения.

Для кристаллов ИАГ:Се, в которых коэффициент распределения церия при кристаллизации из расплава $K \sim 0.1$, актуальна задача достижения высокой концентрации Ce^{3+} и равномерности его распределения по длине кристалла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы монокристаллов гранатов для исследований с диапазоном концентраций активатора от 0.0036 до 1.175 ат. % замещения ионов Y^{3+} в c -позициях структуры граната получены по двум различным методикам (табл. 1). Образцы 1–6 изготовлены из монокристаллов ИАГ:Се, выращенных методом ГНК в вакууме. Образцы 7–13 получали путем кристаллизации расплавов с содержанием церия 2–3 ат. % в молибденовых ячейках без перемещения контейнера и использования затравок, в условиях интенсивного охлаждения и высоких градиентов температуры. Образцы кристаллов граната 7–12 являлись монокристаллами. Оптический контроль совершенства кристаллов проводили на полированных образцах в поляризованном свете в скрещенных поляроидах. Образец 13 с максимальной концентрацией церия имел блочную структуру. Фазовый состав полученных кристаллов контролировали на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600. На дифрактометре проводили съемку плоских порошковых образцов

в стандартной геометрии по схеме Брэгга—Брентано. При исследовании использовали образцы кристаллов, измельченные в порошок в сапфировой ступке. Все синтезированные образцы по составу соответствовали фазе граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и не содержали примесных фаз, за исключением образца с концентрацией Се 1.175 ат. %, для которого на дифрактограмме наблюдались слабые пики фазы корунда Al_2O_3 . Образцы для спектрально-люминесцентных исследований изготавливали в виде полированных пластин различной толщины. Образцы 7–13 содержали незначительное количество газовых включений, не влияющих на проведение спектральных исследований. Концентрацию активатора (ионов Ce^{3+}) определяли предварительно с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Orbis EDAX и более точно по спектральной методике, рассмотренной в [16]. Спектры поглощения снимали в диапазоне 200–1100 нм при помощи двухлучевых спектрофотометров SPECORD200 PLUS и Cary 5000. В абсорбционных измерениях, необходимых для определения показателей поглощения кристаллов, использовали также спектрофотометр SPECORD M 40 с рабочим диапазоном 200–900 нм.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) проводили в геометрии “на отражение” под непрерывным возбуждением рентгеновским источником с вольфрамовым анодом и бериллиевым окном (40 кВ, 10 мА). Для регистрации оптического излучения использовали монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимали в диапазоне 200–650 нм с корректировкой установки по спектральной чувствительности. Стандартные условия экспериментов позволили выполнить сравнительные измерения интенсивности РЛ образцов различной геометрии и состава.

Исследования затухания РЛ проводили при импульсном рентгеновском возбуждении методом времякоррелированного однофотонного счета на установке, описанной в [17]. Для возбуждения РЛ использовали импульсную рентгеновскую трубку РТИ2-0.05 с анодным напряжением до 30 кВ, длительностью импульса на половине максимума менее 1 нс и средним током в импульсе ~0.5 А. Для регистрации излучения использовали высокоскоростной фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R3235-01 и многоканальный временной анализатор. Установка позволяла проводить измерения кинетики люминесценции с полным временным окном от 200 нс до 100 мкс и предельным временным разрешением 70 пс.

Измерение световыходов проводили на оригинальной лабораторной установке, собранной по схеме сцинтилляционного гамма-спектрометра. Для облучения сцинтиллятора использовали образцовый спектрометрический гамма-источник

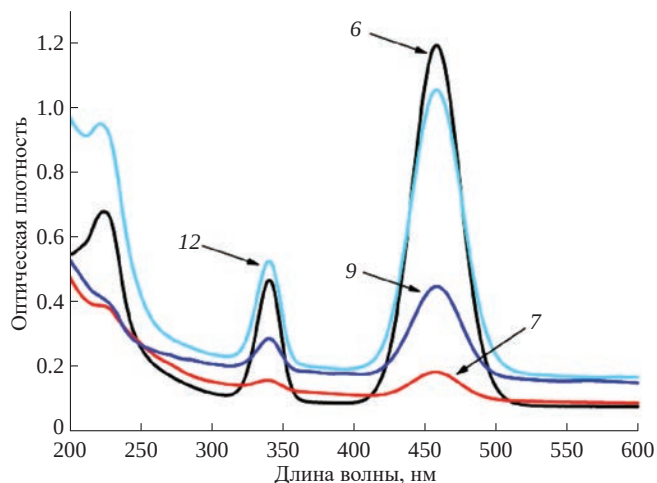


Рис. 1. Спектры поглощения образцов кристаллов ИАГ:Се толщиной d : 6 — $d = 690$, 7 — $d = 443$, 9 — $d = 37$, 12 — $d = 65$ мкм. Номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 1.

на изотопе Cs^{137} с энергией γ -квантов 662 кэВ. Калибровку установки осуществляли по эталонному кристаллу NaI:Tl. Для получения абсолютного значения световыхода также использовали данные о спектре излучения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы зависимости ряда основных параметров сцинтилляционных кристаллов ИАГ:Се от концентрации активатора. Для удобства рассмотрения полученных результатов в табл. 1 даны номера образцов и значения концентрации Ce^{3+} , измеренные по спектральной методике [16]. Примеры спектров поглощения образцов из двух групп кристаллов приведены на рис. 1. В связи с большим диапазоном концентраций церия в абсорбционных экспериментах использовали образцы различной толщины. Особо тонкие образцы прикрепляли на водном иммерсионном слое к сапфировым подложкам.

Спектры РЛ двух серий образцов показаны на рис. 2.

Общая структура спектров РЛ одинакова для всех образцов. В спектрах регистрируются следующие компоненты: две широкие полосы в УФ- (240–360 нм) и желтой (500–640 нм) областях спектра, а также набор узких полос в диапазоне 360–460 нм.

Полоса излучения в УФ-области — люминесценция основы. Согласно данным [18, 19] она соответствует люминесценции экситонов, локализованных на дефектах замещения Y_{Al} . Широкая полоса в желтой области спектра — люминесценция ионов Ce^{3+} [20]. Узкие полосы в области 360–460 нм скорее всего связаны с люминесценцией

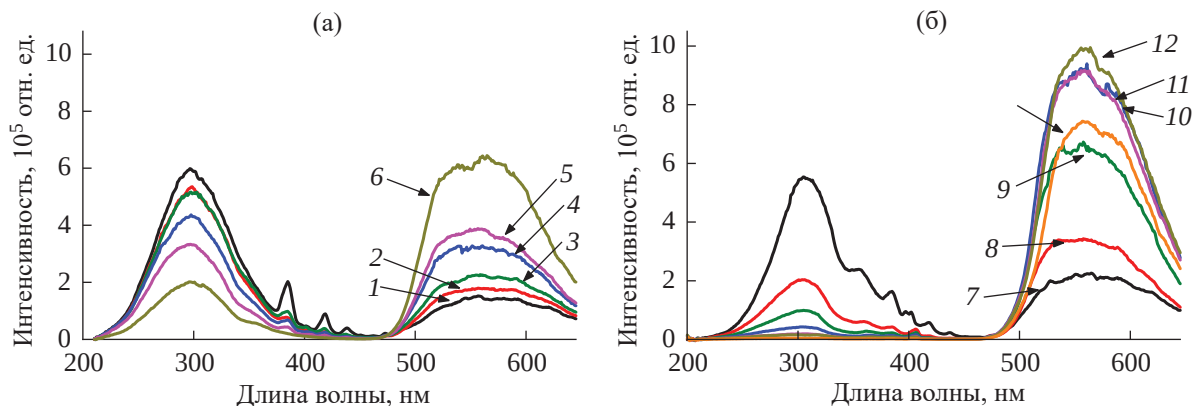


Рис. 2. Спектры РЛ кристаллов ИАГ:Се. Номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 1.

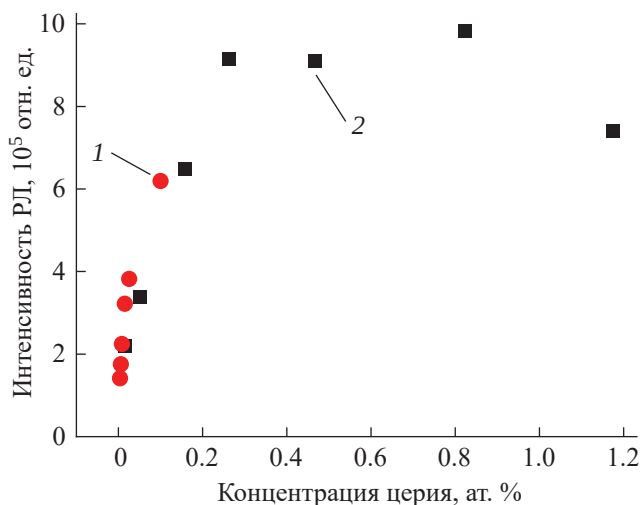


Рис. 3. Зависимость интенсивности РЛ кристаллов ИАГ:Се на длине волны $\lambda = 560$ нм кристаллов от концентрации активатора: 1 – кристаллы, выращенные методом ГНК, 2 – кристаллы, полученные при спонтанной кристаллизации.

неконтролируемых примесей, которые не проявляются в спектрах поглощения, но люминесцируют при возбуждении рентгеновским источником. Состав и содержание примесей зависит от условий синтеза и чистоты используемых исходных оксидов. Для кристаллов, выращенных методом ГНК (образцы 1–6), это люминесценция, соответствующая переходам $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ примеси ионов Tb^{3+} . Как видно из спектров, наличие примесей не влияет на общий характер взаимодействия дефектов основы с ионами активатора. В силу низкой концентрации примесей их влиянием на световыход и процессы переноса энергии можно пренебречь.

С ростом концентрации ионов церия монотонно уменьшается интенсивность люминесценции

дефектов основы в диапазоне $\sim 220\text{--}380$ нм и растет интенсивность люминесценции ионов Ce^{3+} , при этом у образцов 12 и 13 люминесценция основы почти полностью отсутствует. Характер изменений в спектрах несколько нарушается для образца 13 с максимальной концентрацией ионов Ce^{3+} , в котором интенсивность люминесценции ниже, чем в образцах 10–12.

По данным спектров РЛ построена зависимость интенсивности в максимуме полосы люминесценции церия ($\lambda = 560$ нм) от концентрации ионов Ce^{3+} (рис. 3).

Люминесценция основы (и примесей) с ростом концентрации церия значительно уменьшается. Практически полное тушение люминесценции основы наблюдается у кристаллов 11–13 с концентрацией ионов $Ce^{3+} \sim 0.4$ ат. % и более. Представленная на рис. 3 зависимость не является монотонной. Наибольшая интенсивность люминесценции церия наблюдается для образцов 11 и 12. У образца 13 с концентрацией ионов $Ce^{3+} \sim 1.2$ ат. % интенсивность люминесценции заметно ниже, что может свидетельствовать о начале концентрационного тушения. Результаты измерений и обработки спектров РЛ свидетельствуют об эффективной передаче энергии возбуждения от дефектов основы ионам церия при концентрации последнего более 0.26 ат. % (по замещению ионов Y^{3+} в c -позициях структуры ИАГ).

В практических задачах применения “быстрых” сцинтилляторов весьма важным параметром является уровень и длительность медленных компонент в кинетике затухания сцинтилляций.

Зависимости интенсивности РЛ образцов ИАГ:Се от времени для двух концентрационных серий кристаллов представлены на рис. 4.

Для всех кристаллов кривые затухания РЛ не являются экспоненциальными. Анализ кривых затухания РЛ показывает, что они достаточно точно аппроксимируются суммой трех экспонент:

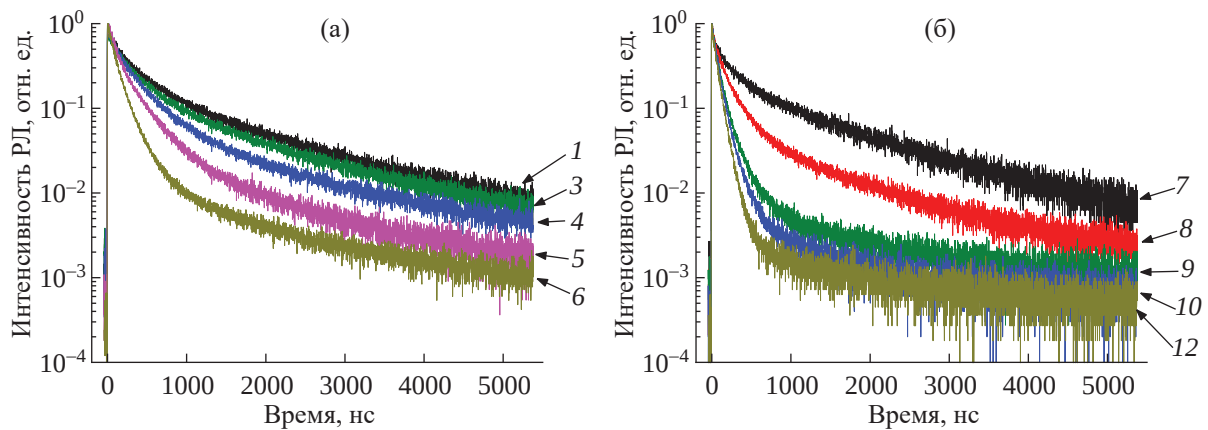


Рис. 4. Зависимости интенсивности РЛ на длине волны $\lambda = 560$ нм образцов ИАГ:Се от времени. Номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 1.

$$I = I_0 + I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + I_3 e^{-t/\tau_3},$$

где I_0 — интенсивность фона, I_1 , I_2 и I_3 — начальные интенсивности компонент, τ_1 , τ_2 и τ_3 — постоянные затухания соответствующих компонент.

Результаты разложения зависимостей по алгоритму Левенберга—Марквардта даны в табл. 2. Значения относительной интегральной интенсивности вычисляли по формуле $v_i = I_i \tau_i / (I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 + I_3 \tau_3)$.

Компонента с $\tau = 68$ – 80 нс, очевидно, принадлежит люминесценции ионов Ce^{3+} , компонента с $\tau = 190$ (320) нс также, по-видимому, принадлежит ионам Ce^{3+} , ассоциированным с экситонами, локализованными на дефектах замещения и F^+ -центрах [13, 21]. Наиболее медленная компонента имеет время спада 1.35 и 1.09 мкс у образцов 1–5 и 6–13 соответственно и является либо излучением основы, либо послесвечением люминесценции церия, вызванным присутствующими в составе примесями [22, 23].

На рис. 5 представлены зависимости интегральной интенсивности компонент РЛ от концентрации ионов Ce^{3+} (образцы 7–13), построенные по данным табл. 2. С увеличением концентрации ионов Ce^{3+} наблюдаются рост интегрального вклада быстрой компоненты с $\tau = 68$ нс и уменьшение вклада РЛ основы. При концентрации Ce^{3+} более 0.3 ат. % наблюдается практически полное тушение РЛ основы. Для промежуточной компоненты с $\tau = 190$ – 320 нс (табл. 2, рис. 5б) наблюдается та же тенденция, за исключением области очень малых концентраций ионов Ce^{3+} (менее 0.046 ат. %). Рост вклада промежуточной компоненты в области малых концентраций можно связать с резким ростом количества дефектов, участвующих в процессе возбуждения РЛ ионов Ce^{3+} . При концентрации Ce^{3+} более 0.42 ат. %

Таблица 2. Интегральная интенсивность компонент РЛ образцов ИАГ:Се

Образец	Относительная интегральная интенсивность компонент РЛ образцов ИАГ:Се, %		
	$\tau_1 = 81$ нс	$\tau_2 = 320$ нс	$\tau_3 = 1350$ нс
1	5	32	63
2	11	39	50
3	5	38	56
4	9	53	38
5	25	60	15
	$\tau_1 = 68$ нс	$\tau_2 = 190$ нс	$\tau_3 = 1090$ нс
6	26	58	16
7	4	18	78
8	14	44	42
9	56	36	8
10	72	24	4
11	86	12	2
12	88	9	3
13	93	3	5

вклад этой компоненты в кинетику РЛ не превышает 12%. Проведенные измерения показывают, что по быстродействию монокристаллы с относительно высокой концентрацией Ce^{3+} не уступают прозрачной керамике, исследованной в [24].

Для выяснения механизмов тушения РЛ дефектов кристалла-основы необходимо проведение дополнительных специальных исследований, не относящихся к задачам данной работы. Очевидным является механизм реабсорбции излучения основы

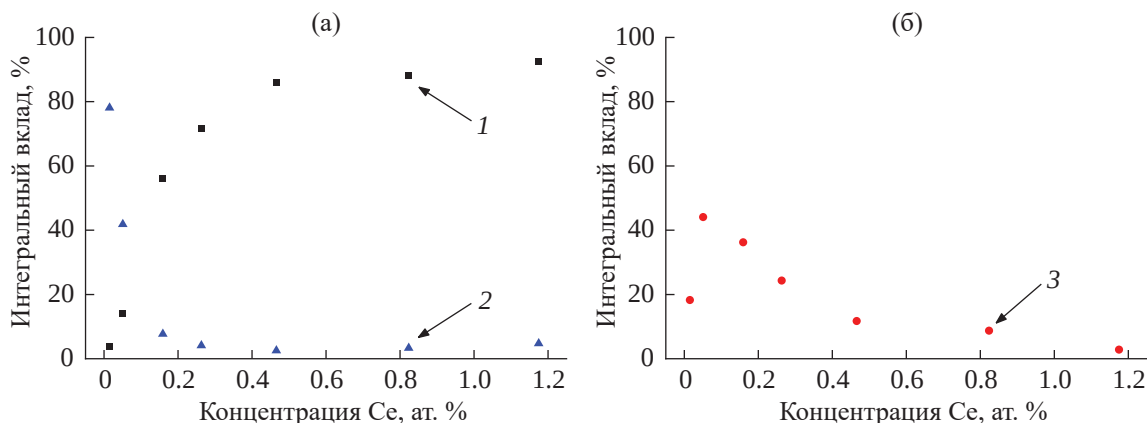


Рис. 5. Зависимость интегрального вклада различных компонент кинетики РЛ образцов ИАГ:Се от концентрации церия: 1 – компонента 68 нс, 2 – компонента 1090 нс, 3 – промежуточная компонента (190 нс).

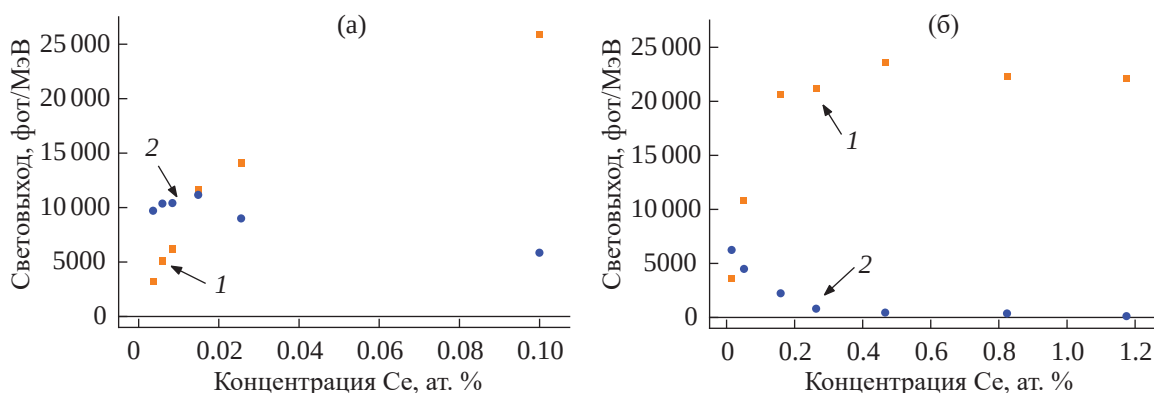


Рис. 6. Зависимость световыхода сцинтилляций кристаллов ИАГ:Се от концентрации активатора: 1 – световыход ионов Ce^{3+} , 2 – световыход основы; а – кристаллы, выращенные методом ГНК, б – кристаллы, полученные при спонтанной кристаллизации.

ионами Ce^{3+} за счет полосы с максимумом 346 нм в их спектре поглощения, соответствующей переходу $^2F_{5/2} \rightarrow 2E(5d)$. Реабсорбция проявляется наличием соответствующего “провала” в спектре люминесценции основы.

Световыход сцинтилляций ионов Ce^{3+} (рис. 6) напрямую зависит от эффективности переноса к ним энергии. При возбуждении люминесценции рентгеновским излучением происходит генерация большого числа электронно-дырочных пар. Перенос энергии возможен напрямую на церий посредством последовательного захвата дырки с образованием иона Ce^{4+} и электрона с образованием возбужденного иона Ce^{3+} . При наличии в решетке за счет зарядовой компенсации ионов Ce^{4+} эффективность захвата электронов повышается, причем эффект значителен даже при концентрациях церия $\sim 10^{-4}$ ат. % по отношению к редкоземельному катиону [12].

Конкурентным данному процессу является перенос энергии от экситонов к собственным

люминесцентным центрам ИАГ:Се, возможный благодаря наличию у церия двух широких полос поглощения [13, 14]. Очевидно, что на эффективность обоих процессов существенно влияет концентрация дефектов замещения и ионов активатора. Увеличение содержания церия приводит к повышению световыхода, однако при слишком больших концентрациях начинается концентрационное тушение, обусловленное реабсорбцией излучения Ce^{3+} [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава методом Багдасарова (ГНК) выращены монокристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированные церием, а также получена концентрационная серия кристаллов путем спонтанной кристаллизации в молибденовых ячейках расплавов ИАГ с высоким (до 3 ат. %) содержанием Ce^{3+} в условиях интенсивного охлаждения и высоких градиентов температуры. Вторая методика

позволила получить монокристаллические образцы с концентрацией ионов Ce^{3+} до 1.2 ат. % замещения Y в структуре граната. Проведено сравнительное исследование спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных характеристик концентрационных серий образцов монокристаллов граната.

Установлено “тушение” РЛ дефектов кристалла-основы с максимумом в области 300 нм при увеличении содержания ионов Ce^{3+} , особенно эффективное при концентрации более 0.26 ат. %. Получены зависимости относительного интегрального вклада различных компонент кинетик спада РЛ и световых сцинтилляций от концентрации ионов церия. Установлено, что при концентрации Ce^{3+} более 0.4 ат. % в кинетике основной является компонента с $\tau_1 = 68$ нс, соответствующая собственной люминесценции ионов Ce^{3+} в области 480–650 нм. При этом в образцах кристаллов ИАГ:Се с концентрацией Се более 0.45 ат. % почти полностью отсутствует медленная компонента ($\tau_3 = 1090$ нс) и существенно ослаблен вклад промежуточной компоненты с $\tau_2 = 190$ нс. Зависимость световых сцинтилляций коррелирует с результатами для кинетик спада РЛ. Вклад излучения церия растет с увеличением концентрации, достигая максимума после 0.3 ат. %. Интенсивность РЛ ведет себя несколько иначе. После 0.8 ат. % церия она уменьшается, что может свидетельствовать о наличии концентрационного тушения. Концентрация Ce^{3+} в диапазоне 0.4–0.6 ат. % является оптимальной для монокристаллов ИАГ:Се с точки зрения быстродействия и сцинтилляционной эффективности. Полученные данные имеют важное значение в контексте совершенствования процесса выращивания методом ГНК кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов, активированных ионами церия в условиях вакуума. Результаты работы расширяют понимание процессов передачи энергии от дефектов кристалла-основы ионам Ce^{3+} и содержат информацию, необходимую для оптимизации технологических аспектов данного метода.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части получения и обработки кристаллических образцов, анализа их фазового состава и проведения рентгено-флуоресцентных измерений концентрации активатора, а также частично при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения № 075-15-2021-1362 (продолжение) от 12.10.2021 г. в части выращивания монокристаллов, исследования спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. Laser Crystals. Springer-Verlag, 1990. 456 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3_6
2. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. Switzerland: Springer, 2017. 408 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-45522-8_1
3. Петросян А.Г. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. Каминского А.А. М.: Наука, 1986. 235 с.
4. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
5. Zhao G., Zeng X., Xia J. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. P. 290.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01017-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01017-0)
6. Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1542.
7. Нусжанковский С.В., Данько А.Я., Зеленская О.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 20. С. 77.
8. Ashurov M.Kh., Voronko Yu.K., Osiko V.V., Sobol A.A. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 42. P. 101.
9. Zorenko Y., Zorenko T., Gorbenko V.V. et al. // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 8. P. 1314.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.007>
10. Zorenko Y. // Phys. Status Solidi. C. 2005. V. 2. № 1. P. 375.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200460275>
11. Shiran N., Gektin A., Gridin S. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. № 3. P. 871.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2797545>
12. Khanin V.M., Vrabel I.I., Polozkov R.G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 37. P. 22725.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05169>
13. Zorenko Yu., Zych E., Voloshinovskii A. // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 1845.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.11.026>
14. Pankratov V., Grigorjeva L., Millers D., Chudoba T. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. № 4–5. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.046>
15. Waetzig K., Kunzer M., Kinski I. // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 19. P. 2318.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2014.229>
16. Кварталов В.Б., Федоров В.А., Бутахин А.В., Каневский В.М. // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 7. С. 70.
17. Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. № 6. P. 2340.
<https://doi.org/10.1109/23.983264>
18. Zorenko Y., Zorenko T., Gorbenko V.V. et al. // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 8. P. 1314.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.007>
19. Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2007. V. 244. P. 2180.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>
20. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 2077.
<https://doi.org/10.1021/cm8030768>

21. Zorenko Y., Gorbenko V., Mihokova E. et al. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 521.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.045>
22. Khanin V., Venevtsev I., Spoor S. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 72. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.040>
23. Zorenko Y., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2007. V. 244. № 6. P. 2180.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>
24. Бутащин А.В., Веневцев И.Д., Федоров В.А. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 4. С. 594.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123600234>

INFLUENCE OF ACTIVATOR CONCENTRATION ON SPECTRAL-LUMINESCENCE AND SCINTILLATION PROPERTIES OF YAG:Ce CRYSTALS

© 2024 V. A. Fedorov^{1*}, E. V. Antonov¹, I. D. Venevtsev²,
V. M. Kanevsky¹, B. V. Nabatov¹, E. S. Saltanova^{1,3}

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia*

²*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia*

*Correspondence to: fedorov-metrology@yandex.ru

The luminescence and scintillation properties of YAG:Ce crystals grown from the melts in vacuum has been analysed. We have investigated absorption spectra, X-ray excited luminescence (XRL), XRL decay kinetics and scintillation light yield in a wide range of activator concentrations (from 0.0036 at. % to 1.175 at. % substitution of Y in the c-positions of garnet structure). The effective quenching of the intrinsic luminescence of antisite and vacancy defects of the crystal in the UV region with increasing activator concentration has been determined. The optimal concentration of the activator has been determined in order to increase the XRL intensity and the light output of scintillations of Ce³⁺ ions, taking into account the technological peculiarities of growing optically perfect single crystals with high concentration of Ce³⁺ ions by using the method of horizontal directional crystallisation in vacuum. The relations between the XRL kinetics and the activator concentration have been investigated. It has showed the possibility to obtain crystals with photon yield up to 25,000 ph/MeV.

ФЛЮОРИТОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КОНГРУЭНТНОГО ХАРАКТЕРА ПЛАВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ $PbF_2-CdF_2-RF_3$

© 2024 г. И. И. Бучинская^{1,*}, П. П. Федоров²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

*E-mail: buchinskayii@gmail.com

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

После доработки 13.01.2024 г.

Принята к публикации 13.01.2024 г.

На основе термодинамико-топологического анализа определены составы конгруэнтного характера плавления в системах $MF_2-M'F_2-RF_3$ ($M \neq M' = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, R =$ редкоземельные элементы, РЗЭ). Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены кристаллы флюоритового твердого раствора в системах $PbF_2-CdF_2-RF_3$ ($R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Исследованы их фазовый состав и распределение компонентов по длине кристаллической були. Кристаллы конгруэнтно-плавящихся твердых растворов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) выращены впервые. В кристаллах с $R = Ho, Er, Tm$ и Yb обнаружены следы низкотемпературного превращения – фазы, изоструктурной соединению Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$), в которой позиции Y занимают соответствующие катионы R, а позиции Pb могут быть частично замещены катионами Cd. Кристаллы с $R = Tb$ и Lu имеют высокую степень однородности и пригодны для оптических исследований.

DOI: 10.31857/S0023476124020194, EDN: YRZKEG

ВВЕДЕНИЕ

Дифториды металлов MF_2 , легированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ, R), имеют важное практическое значение в различных областях науки и техники: лазерные среды [1–3], сцинтилляторы [4–7], люминофоры [8–10], материалы оптической памяти [11], оптические термометры [12–14], материалы для коротковолновой фотолитографии [15], фтор-ионные твердые электролиты [16–24] и радиаторы черенковского излучения [25].

Твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ имеют частично разупорядоченную кристаллическую структуру. Этим обусловлены основные отличия их физических свойств от свойств упорядоченных кристаллов. Основным преимуществом твердых растворов является возможность плавного варьирования их свойств в зависимости от состава, при этом сохраняется высокая изоморфная емкость структурного типа флюорита по отношению к большому числу катионов, особенно к катионам РЗЭ активаторного типа.

В связи с исчерпанием возможностей одинарных и большинства двойных систем как источников новых материалов, требуется переход к многокомпонентным системам. Если предположить, что число практически значимых неорганических

фторидов составляет около трех десятков (фториды трехвалентных Ln, Y, Sc, In, Bi; двухвалентных Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; одновалентных Li, Na, Rb, K; а также четырехвалентных Zr и Hf), то они могут составлять около 400 двойных систем, более 3 тыс. тройных и более 20 тыс. четверных систем. Очевидно, что экспериментальное исследование такого количества систем невозможно. Поэтому актуальны разработка и применение методов прогнозирования и быстрого изучения фазовых равновесий в тройных и многокомпонентных системах.

При увеличении количества компонентов возрастают трудности получения кристаллов оптического качества, так как в большинстве своем твердые растворы плавятся инконгруэнтно. Это приводит к неоднородности состава по длине (коэффициенты распределения примесей отличны от единицы) и диаметру кристалла (концентрационное переохлаждение на фронте кристаллизации). По эмпирическому правилу Багдасарова [26] при увеличении числа компонентов на единицу скорость кристаллизации, необходимая для получения качественного кристалла, уменьшается на порядок [27]. Поэтому особый интерес вызывают многокомпонентные твердые растворы с конгруэнтным характером плавления, которым отвечают

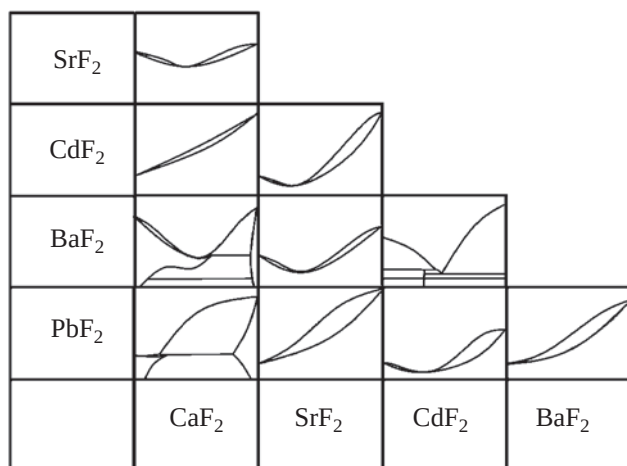


Рис. 1. Блок-схема диаграмм состояния бинарных систем, образованных флюоритовыми дифторидами щелочноземельных металлов, MF_2-MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Cd, Ba, Pb}$).

стационарные точки на диаграммах состояния и на которые это правило не распространяется.

Вопросы существования стационарных точек в двойных и многокомпонентных системах детально проработаны для равновесия жидкость–пар, так как этого требовали процессы дистилляции и ректификации [28, 29]. Термодинамико-топологический подход позволяет провести полную аналогию между равновесиями жидкость–пар и жидкость–твердое для твердых растворов [27, 30–32]. В системах $MF_2-M'_2F_2$ ($M \neq M' = \text{Ca, Sr, Cd, Ba, Pb}$) при изоморфном замещении образуются твердые растворы $M_{1-x}M'_x F_2$ флюоритовой структуры. Они удовлетворительно описываются моделью регулярных растворов. При условии, что теплота смешения компонентов в твердой фазе больше, чем в жидкой, эта модель дает общее решение в виде стационарной точки минимума на линиях ликвидуса и солидуса (аналога положительного азеотропа для равновесия жидкость–пар). Из схемы на рис. 1 можно видеть, что точка температурного минимума реализуется в четырех таких системах, а именно $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$, $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2$, $\text{CdF}_2\text{--SrF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$. Образованные ими две тройные системы $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--SrF}_2$ и $\text{CdF}_2\text{--SrF}_2\text{--CaF}_2$ интересны тем, что состоят из сплошного поля флюоритового твердого раствора. Флюоритовый твердый раствор в системе $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--SrF}_2$ был исследован в [33]. К сожалению, тройной минимум в этой системе не реализуется. Перспективной с точки зрения однородности выращиваемых монокристаллов можно считать область твердых растворов в системе $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2\text{--CaF}_2$, хотя она ограничена [34].

При гетеровалентном изоморфизме в системах $MF_2\text{--}RF_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Cd, Ba, Pb}$) образуются

обширные области флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_x F_{2+x}$ со стационарными точками типа максимумов на кривых плавления [35–37], аналогичных отрицательному азеотропу для равновесия жидкость–пар. Во многих системах $MF_2\text{--}RF_3$ происходит термическая стабилизация (повышение температуры плавления) нестехиометрических флюоритовых фаз за счет повышения плотности упаковки структуры по сравнению с чистым компонентом MF_2 . С повышением температуры дефектность (и энтропия взаимодействия) твердых растворов возрастает, также возрастают электростатические взаимодействия, приводящие к образованию ассоциаций разнозаряженных дефектов [38, 39]. С другой стороны, повышение дефектности и кластеризации приводит к образованию упорядоченных фаз в субсолидусной области твердых растворов, что ограничивает возможности получения или эксплуатации кристаллов.

В тройных системах типа $MF_2\text{--}M'_2F_2\text{--}RF_3$ возможно существование трех типов стационарных точек: минимумов — устойчивых узлов, в которых сходятся линии кристаллизации; максимумов — неустойчивых узлов, от которых линии кристаллизации берут начало; и седел, вблизи которых линии кристаллизации ведут себя гиперболически (кроме двух линий — сепаратрис, проходящих через седловинную точку). На практике тройные минимумы и максимумы в исследованных системах не реализуются, а существование седел вероятно при наличии одного минимума и одного или двух максимумов в двойных ограничивающих системах.

Применение математического метода топологического анализа к реальным химическим системам позволяет качественно спрогнозировать ход кристаллизационных линий (нарисовать фазовый портрет системы). Этот метод, дополненный термодинамическими ограничениями, назван термодинамико-топологическим, а его применение позволяет значительно сократить количество систем, пригодных для поиска стационарных точек.

Твердые растворы с тремя типами стационарных точек схематически показаны на рис. 2. Все виды кристаллизационных поверхностей в трехкомпонентных системах рассмотрены в [27].

Термодинамико-топологический анализ уже был ранее успешно применен для прогнозирования стационарных точек в тройных и одной четверной системах. Седловинные точки хорошо известны для равновесия жидкость–пар, но практически не были известны для равновесия твердое–жидкость до проведения работ [27, 40]. Теоретически спрогнозировано и экспериментально (посредством дифференциально-термического анализа (ДТА) и направленной кристаллизации) подтверждено существование большого количества седловинных точек, образующихся при наличии

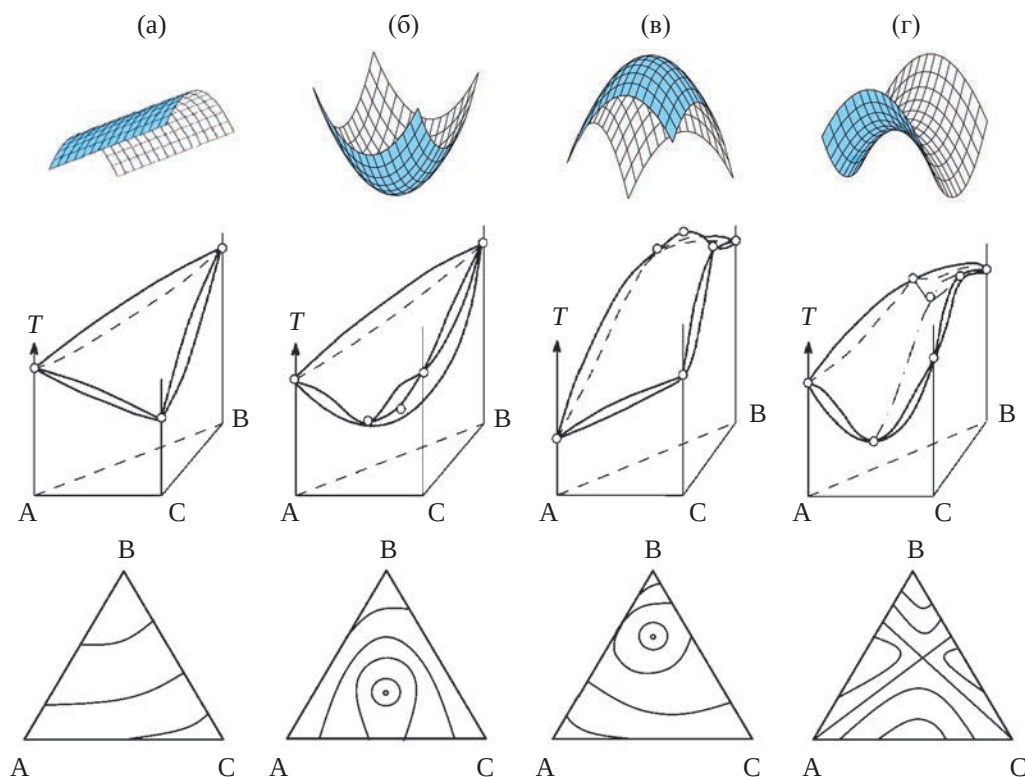


Рис. 2. Основные типы диаграмм состояния жидкость–твёрдое вещество для тройных систем с непрерывными твёрдыми и жидкими растворами: в отсутствие конгруэнтных точек на поверхностях плавления (а) и при их наличии – максимум (б), минимум (в) и седло (г). В верхнем ряду схематически показаны формы поверхностей, в среднем – общий вид T – x -диаграмм, в нижнем – проекции поверхности ликвидуса (линии – изотермы).

в ограничивающих двойных системах одного минимума и двух максимумов.

Седловинные точки были обнаружены в нескольких рядах систем MF_2 – MF_2 – RF_3 : в CaF_2 – SrF_2 – RF_3 экспериментально найдены для $R = La, Nd, Yb$ и спрогнозированы для ряда остальных R (рис. 3а), в SrF_2 – BaF_2 – RF_3 экспериментально найдены для La и Yb и спрогнозированы для ряда R , кроме Lu (рис. 3б), в PbF_2 – CdF_2 – RF_3 найдены для $R = Er, Lu$ и спрогнозированы для $R = Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Y$ [27, 40, 41]. В последнем ряду систем координаты седловинных точек не были точно определены. Два исследованных методом ДТА разреза – $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ – ErF_3 и $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ – LuF_3 [40, 41] – практически являются квазибинарными. Это позволяет сделать вывод, что координаты седловинных точек достаточно хорошо локализованы для этих двух систем и в остальных тройных системах лежат на разрезе $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ – RF_3 . В качестве первого приближения их координаты можно определить как пересечение этого разреза и прямой, соединяющей максимумы в системах PbF_2 – RF_3 ($R = Tb$ – Lu) [36] с соответствующими максимумами в системах CdF_2 – RF_3 ($R = Tb$ – Er) или вершиной RF_3 ($R = Tm, Yb, Lu$) [37]. Однако если

экстраполировать их положение в соответствии с системами с ErF_3 и LuF_3 , можно сделать вывод, что седловинные точки сдвинуты в область больших концентраций RF_3 , а радиус кривизны дуг, пересекающих прямую $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ – RF_3 , увеличивается от Tb к Lu . Определенные в таком приближении положения седловинных точек показаны на рис. 3в.

На основе обнаруженных в системах CaF_2 – SrF_2 – RF_3 и SrF_2 – BaF_2 – RF_3 стационарных седловинных точек были выращены монокристаллы высокой степени однородности [41, 42]. В табл. 1 (столбцы 2, 3) приведены некоторые параметры конгруэнтно-плавящихся кристаллов из этих систем. Жирным шрифтом выделены составы неокрашенных кристаллов. Остальные кристаллы имеют полосы поглощения в соответствующих областях спектра, что неприемлемо для оптических применений. Видно, что не так много найдется неокрашенных кристаллов с конгруэнтным характером плавления, которые можно рекомендовать для оптических матриц.

Несмотря на то что фториды свинца и кадмия токсичны, они востребованы как компоненты функциональных материалов [11, 43–48] из-за своих уникальных физических свойств (высокие плотность и показатель преломления, особенности

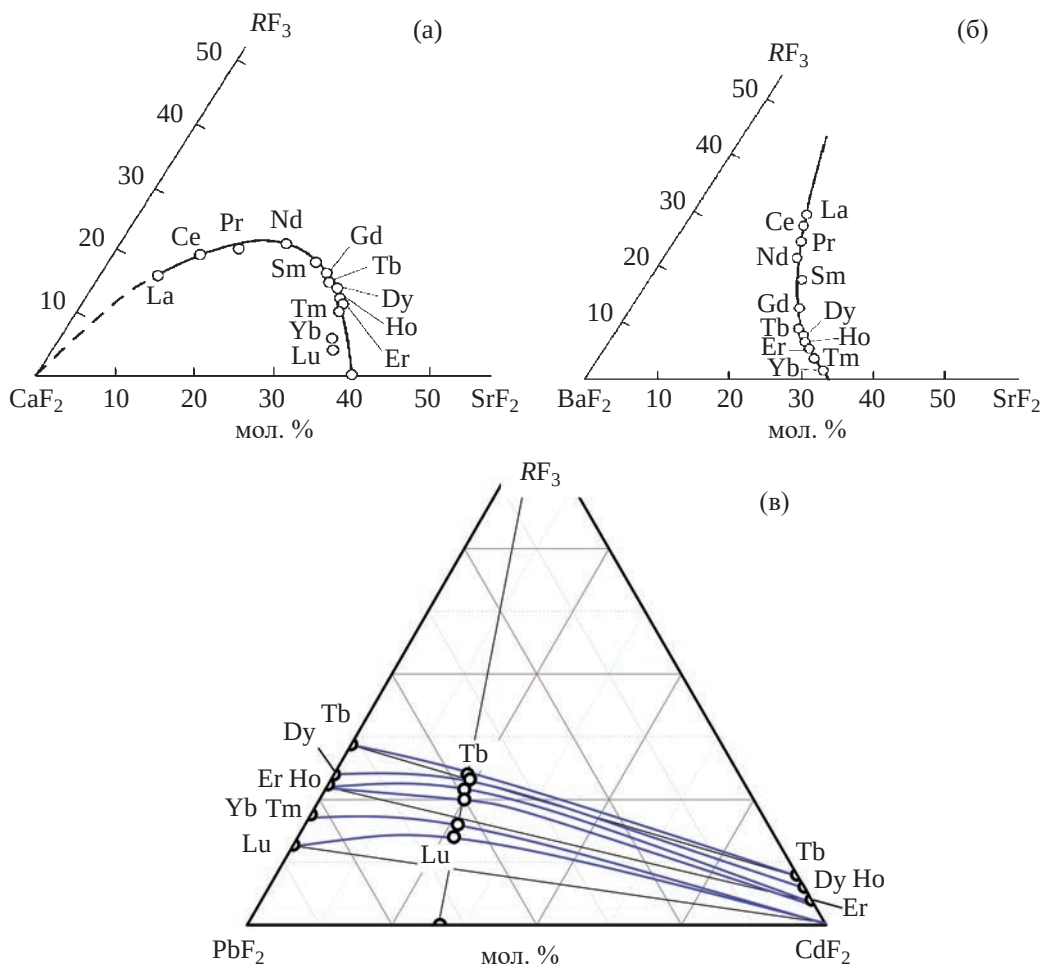


Рис. 3. Составы седловинных точек на концентрационных треугольниках для рядов систем $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ (а), $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ (б) и $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--RF}_3$ (в).

зонной структуры). К тому же твердый раствор состава минимума $\text{Cd}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{F}_2$ является одним из лучших фтор-ионных проводников [23, 24], а также радиатором черенковского излучения [25]. Не исключено, что тройные конгруэнтные кристаллы будут иметь улучшенные характеристики электропроводности. Таким образом, новые кристаллические материалы могут представлять интерес для разных областей физики твердого тела.

Практическая цель настоящей работы — выращивание кристаллов из собственного расплава тройных флюоритовых твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--RF}_3$ с $R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu , составы которых обозначены выше (рис. 2в) и приведены в табл. 1 (столбец 4), а также последующая оценка их однородности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы выращивали из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации

в двухзонной печи сопротивления в графитовом тепловом узле во фторирующей атмосфере (смесь $\text{He} + \text{CF}_4$). Методика детально изложена в [49–51]. В качестве исходных реактивов были взяты коммерческие порошки PbF_2 , CdF_2 и RF_3 (99.99%, Химкрафт, г. Калининград, Россия), которые предварительно сушили в вакууме в течение 2 ч при 150°C , затем переплавляли и очищали методом направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере. Градиент температуры в зоне роста составлял ~ 80 град/см, скорость вытягивания тигля ~ 6 мм/ч, скорость охлаждения кристалла 100 град/ч. В процессе кристаллизации использовали многоячейные графитовые тигли открытого типа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение). Регистрацию в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ\text{--}120^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017). Параметры элементарных ячеек в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ рассчитывали с помощью программы DICVOL-91 [52]

Таблица 1. Данные для конгруэнтно плавящихся кристаллов твердых растворов на основе дифторидов щелочноземельных металлов

<i>R</i>	Состав, <i>M</i> , г/моль; <i>a</i> , Å; ρ, г/см ³		
La	Ca_{0.77}Sr_{0.07}La_{0.16}F_{2.16} 100.28; 5.569; 3.86	Sr_{0.16}Ba_{0.54}La_{0.30}F_{2.30} 173.55; 6.037; 5.24	
Ce	Ca_{0.70}Sr_{0.11}Ce_{0.19}F_{2.19} 105.94; 5.592; 4.02	Sr_{0.17}Ba_{0.555}Ce_{0.275}F_{2.275} 172.87; 6.031; 5.24	
Pr	Ca_{0.65}Sr_{0.15}Pr_{0.20}F_{2.20} 109.19; 5.595; 4.14	Sr_{0.185}Ba_{0.565}Pr_{0.25}F_{2.25} 171.77; —; —	
Nd	Ca_{0.58}Sr_{0.21}Nd_{0.21}F_{2.21} 113.93; 5.592; 4.33	Sr_{0.20}Ba_{0.58}Nd_{0.22}F_{2.22} 171.08; —; —	
Sm	Ca_{0.56}Sr_{0.26}Sm_{0.18}F_{2.18} 113.72; —; —	Sr_{0.22}Ba_{0.60}Sm_{0.18}F_{2.18} 170.15; —; —	
Gd	Ca_{0.56}Sr_{0.28}Gd_{0.16}F_{2.16} 113.18; 5.597; 4.29	Sr_{0.23}Ba_{0.64}Gd_{0.13}F_{2.13} 168.95; 6.037; 5.10	
Tb	Ca_{0.56}Sr_{0.295}Tb_{0.145}F_{2.145} 112.09; 5.588; 4.27	Sr_{0.26}Ba_{0.65}Tb_{0.09}F_{2.09} 166.05; 6.045; 4.99	Pb_{0.536}Cd_{0.264}Tb_{0.20}F_{0.20} 214.32; 5.7367(3); 7.54
Dy	Ca_{0.555}Sr_{0.305}Dy_{0.14}F_{2.14} 112.38; —; —	Sr_{0.27}Ba_{0.67}Dy_{0.07}F_{2.07} 165.00; —; —	Pb_{0.469}Cd_{0.231}Dy_{0.30}F_{0.30} 215.59; —; —
Ho	Ca_{0.56}Sr_{0.32}Ho_{0.12}F_{2.12} 110.56; 5.593; 4.18	Sr_{0.28}Ba_{0.66}Ho_{0.06}F_{2.06} 164.20; 6.049; 4.93	Pb_{0.469}Cd_{0.231}Ho_{0.30}F_{0.30} 216.32; 5.7002(1); 7.755
Er	Ca_{0.56}Sr_{0.325}Er_{0.115}F_{2.115} 107.08; 5.578; 4.22	Sr_{0.29}Ba_{0.66}Er_{0.05}F_{2.05} 163.35; 6.050; 4.90	Pb_{0.469}Cd_{0.231}Er_{0.30}F_{0.30} 217.02; 5.6951(1); 7.80
Tm	Ca_{0.57}Sr_{0.33}Tm_{0.10}F_{2.10} 108.56; 5.581; 4.15	Sr_{0.30}Ba_{0.66}Tm_{0.04}F_{2.04} 162.44; 6.066; 4.83	Pb_{0.47}Cd_{0.24}Tm_{0.29}F_{0.29} 216.86; 5.6973(5); 7.79
Yb	Ca_{0.60}Sr_{0.34}Yb_{0.06}F_{2.06} 103.36; 5.571; 3.96	Sr_{0.325}Ba_{0.645}Yb_{0.03}F_{2.03} 160.81; 6.0435; 4.84	Pb_{0.49}Cd_{0.24}Yb_{0.27}F_{0.27} 218.35; 5.6981(2); 7.84
Lu	Ca_{0.61}Sr_{0.35}Lu_{0.04}F_{2.04} 100.88; —; —		Pb_{0.50}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{0.25} 218.19; 5.6928(2); 7.85

Примечание. *M* — молекулярная масса, *a* — параметр элементарной ячейки, ρ — рентгеновская плотность.

и уточняли полнопрофильным анализом по Ле Бэйлю с использованием программы Jana2006 [53].

Элементный состав образцов, вырезанных из кристаллических буль, контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на микроанализаторе Orbis (EDAX, США).

Однородность образцов исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Л-213М (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работа с фторидами свинца и кадмия затруднена из-за их токсичности, высокой летучести и меньшей химической стойкости по сравнению с другими дифторидами. Даже из-за небольших потерь PbF₂ и CdF₂ в процессе кристаллизации может происходить сдвиг состава кристалла в сторону RF₃. Для выращивания кристаллов нелетучих неорганических фторидов с близкими температурами плавления допустимо использовать многоячеистый

тигель. В данном случае температуры плавления конгруэнтных составов с *R* = Tb, Ho, Er, Tm, Yb и Lu находятся в диапазоне ~830–1000°C. Поэтому было выполнено несколько ростовых экспериментов с разными группами составов. Из-за трудоемкости эксперимента не использовали индивидуальные тигли и индивидуальные условия кристаллизации для каждого состава. Чтобы минимизировать потери и предотвратить изменение состава кристаллизацию осуществляли под избыточным давлением инертного газа 45–50 кПа. В результате нескольких серий экспериментов выращены кристаллические були диаметром 5 и 10 мм и длиной от 15 до 50 мм, примеры которых приведены на рис. 4. Из них были вырезаны продольные и поперечные пластины и отполированы для оптического просмотра.

Для исследования распределения компонентов по длине слитков использовали метод РФЛА, так как он является неразрушающим и достаточно хорошо определяет тяжелые элементы. Состав

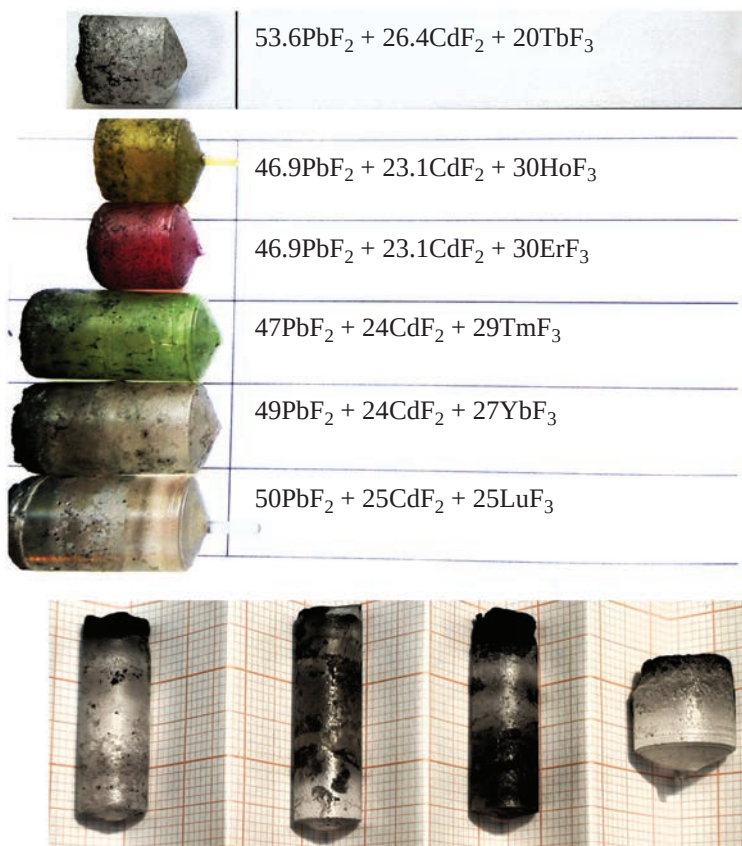


Рис. 4. Пример кристаллических буль “as grown”.

определяли с шагом 2 мм по продольному спилу кристаллической були.

Продольная однородность. Полученные результаты показаны на рис. 5. Максимальную однородность демонстрирует кристалл $Pb_{0.50}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{0.25}$. Значительный однородный участок у кристалла $Pb_{0.536}Cd_{0.264}Tb_{0.20}F_{0.20}$. Из-за непропорционального испарения компонентов к концу кристаллической були наблюдается смещение состава в сторону RF_3 независимо от коэффициентов распределения. Более неоднородные кристаллы являются и более напряженными, поэтому легко трескаются при обработке.

Поперечная однородность многокомпонентных кристаллов обусловлена устойчивостью фронта кристаллизации к концентрационному переохлаждению. Потеря устойчивости приводит к образованию ячеистой субструктуры в кристаллах [54]. Критерий устойчивости фронта кристаллизации в бинарных системах выражается обобщенным критерием Тиллера:

$$GD/V \geq m\Delta x, (1)$$

где G — градиент температуры, V — скорость затвердевания, D — коэффициент диффузии, m — тангенс

угла наклона ликвидуса, Δx — скачок концентрации на границе раздела жидкость—твердое. Этот критерий выводится из граничного условия на границе раздела кристалл—расплав, а также применен к нестационарным процессам. Для подавления концентрационного переохлаждения соотношение GD/V должно превышать некоторое критическое значение; т.е. необходимо снизить скорости затвердевания и (или) увеличить температурные градиенты, что возможно лишь до определенного предела. Введение функции устойчивости для тройных систем по аналогии с двойными невозможно, так как диффузионная траектория, выравнивающая концентрации в расплаве после их скачка на границе жидкость—твердое в результате $k_i \neq 1$, не совпадает с конодой постулируемого равновесия на этой границе. Однако общая схема возникновения концентрационного переохлаждения в трехкомпонентных твердых растворах такая же, как в двухкомпонентных.

В условиях данного эксперимента для кристаллов, выращенных при скорости опускания тигля $V = 6$ мм/ч и $G = 80$ град/см, ячеистая субструктура в оптическом микроскопе не фиксируется. При переходе к скорости $V = 11$ мм/ч появляется слабая визуальная неоднородность.

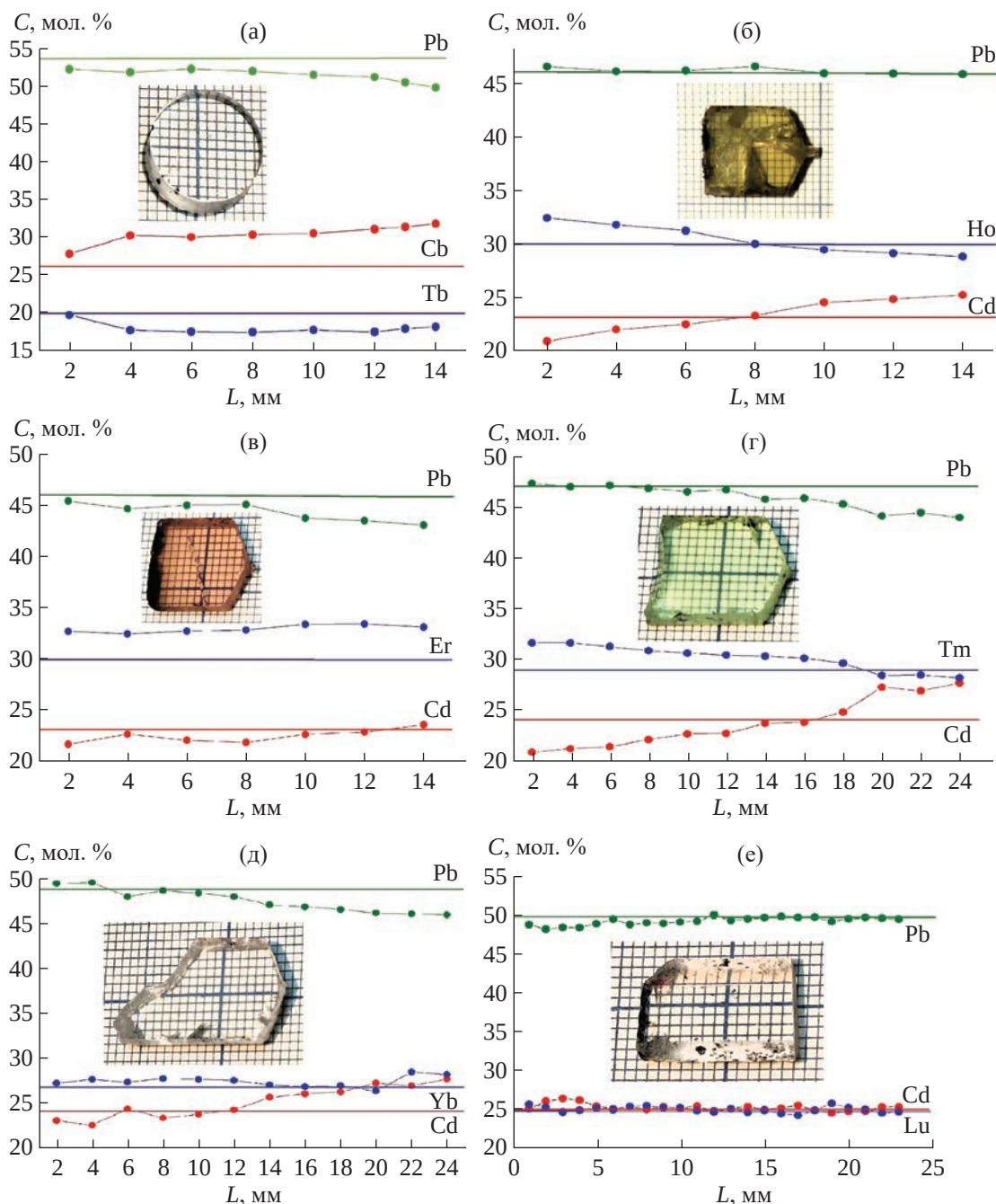


Рис. 5. Распределение катионов по длине кристаллических булей для $R = \text{Tb}$ (а), Ho (б), Er (в), Tm (г), Yb (д) и Lu (е). На вставках показаны примеры пластин, вырезанных из кристаллов и просветленных для оптического просмотра.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что выбранные составы близки к седловинным точкам, отвечающим конгруэнтному плавлению твердых растворов сложного состава.

Образцы, вырезанные из средних частей кристаллов, исследовали с помощью РФА, дифрактограммы приведены на рис. 6а. Основной фазой во всех образцах является кубическая, проиндициро-

ванная в пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В образцах с $R = \text{Ho}$, Er , Tm , Yb фиксируются следы примесной фазы, которая, по всей вероятности, образуется в результате частичного распада твердого раствора при охлаждении. При гетеровалентном изоморфном замещении M^{2+} на R^{3+} увеличивается концентрация структурных дефектов, которые при низких температурах формируют упорядоченные фазы. Примесная фаза

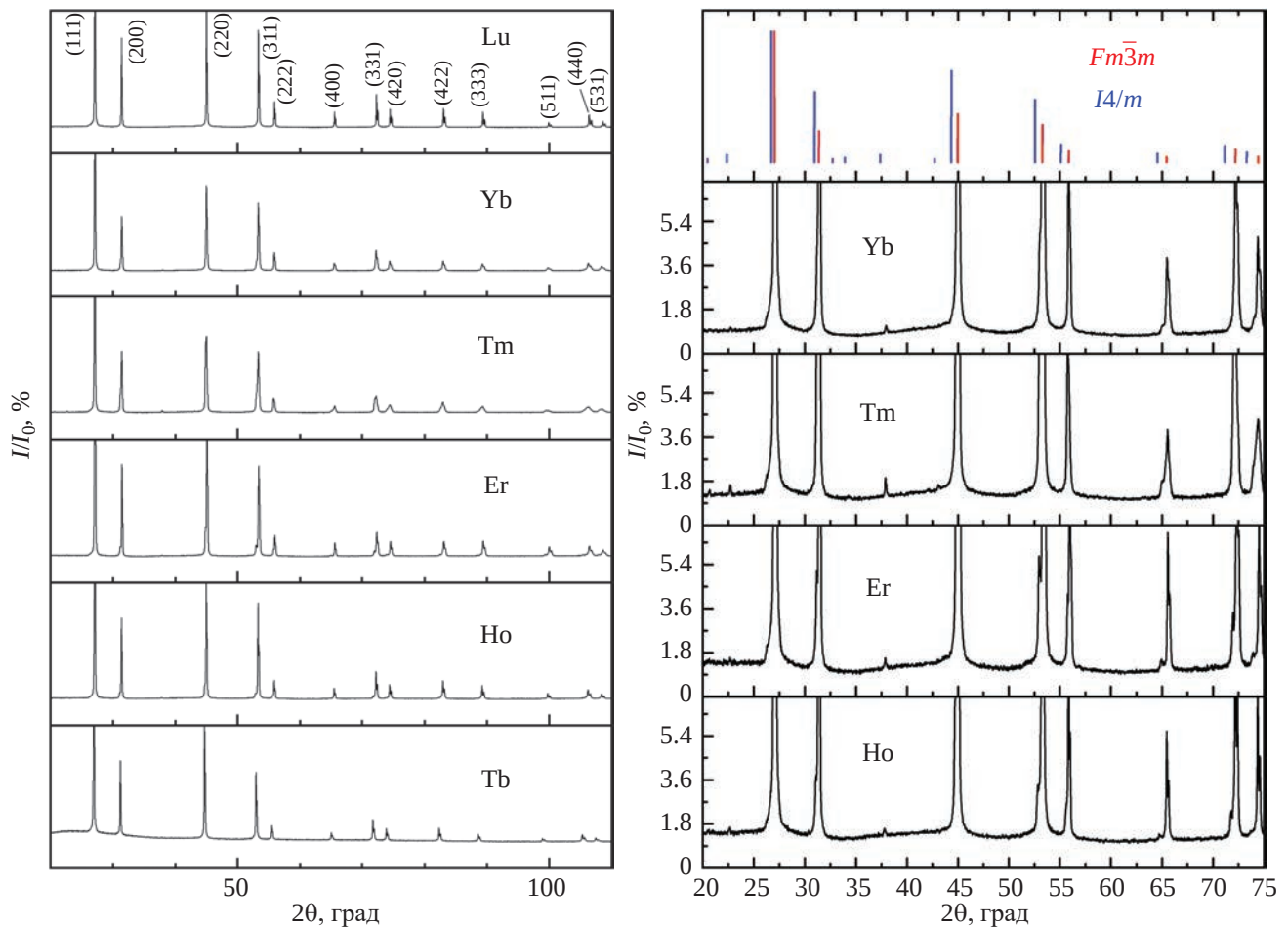


Рис. 6. Общая картина дифрактограмм $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{R}_y\text{F}_{2+y}$ ($R = \text{Tb}, \text{Ho-Lu}$) (а). Увеличенная область дифрактограмм вблизи фона для $R = \text{Ho-Yb}$ (б). Сверху показаны штрих-диаграммы соединения Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$), PDF № 00-037-1116, и кубической фазы образца $\text{Pb}_{0.49}\text{Cd}_{0.24}\text{Yb}_{0.27}\text{F}_{0.27}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

изоструктурна соединению Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$) [55], в котором позиции Y занимают соответствующие катионы R, а позиции Pb могут быть частично замещены катионами Cd. При этом оптическая микроскопия не выявила никаких ограниченных включений. На рис. 6б детально показаны дифрактограммы неомнофазных образцов. Основные рефлексы фаз $I4/m$ и $Fm\bar{3}m$ накладываются. Низкотемпературные превращения делают найденные конгруэнтные составы бесполезными для оптических приложений. Кристаллы с $R = \text{Tb}$ и Lu не имеют следов распада. Они также являются неравновесными при комнатной температуре, но могут быть стабильными очень продолжительное время. Эти кристаллы могут представлять интерес в качестве матриц для легирования активными ионами РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выращены кристаллы составов $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Tb}, \text{Ho-Lu}$) с конгру-

энтным характером плавления. В кристаллах с $R = \text{Ho-Yb}$ обнаружены следы распада с выделением фазы, изоструктурной Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$). Кристаллы с $R = \text{Tb}, \text{Lu}$ однофазны, однородны и пригодны для оптических исследований и практического применения. Возмездность получения кристаллов конгруэнтных составов в рассмотренных системах осложняется высокой летучестью компонентов PbF_2 и CdF_2 . Чтобы предотвратить потерю вещества, кристаллы в этих системах следует выращивать в герметичном тигле (ампуле) под избыточным давлением.

Несмотря на перечисленные ограничения, настоящее исследование открывает путь к созданию новых перспективных многокомпонентных материалов с контролируемыми фундаментальными свойствами.

Планируется исследовать механические и кондуктометрические свойства выращенных кристаллов, а также оптические для $\text{Pb}_{0.536}\text{Cd}_{0.264}\text{Tb}_{0.20}\text{F}_{0.20}$

и $\text{Pb}_{0.50}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_2$, проверить возможность введения дополнительных компонентов — легирование активными ионами. Также планируется вырастить и исследовать кристаллы твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2\text{—RF}_3$ с $R = \text{Gd, Dy, Y и Sc}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mouchovski J.T., Temelkov K.A., Vuchkov N.K.* // Prog. Cryst. Growth Characteriz. Mater. 2011. V. 57. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2010.09.003>
2. *Wu Ye-Qing, Su Liang-Bi, Xu Jun et al.* // Acta Phys. Sin. 2012. V. 61. № 17. P. 177801. <https://doi.org/10.7498/aps.61.177801>
3. *Kaminskii A.A.* Laser crystals, their physics and properties. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 457p.
4. *Dorenbos P., Visser R., Dool et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 5281. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/23/005>
5. *Sobolev B.P., Krivandina E.A., Derenzo S.E. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 1994. V. 348. P. 277. <https://doi.org/10.1557/PROC-348-277>
6. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Institut d'Estudis Catalans, 1994.
7. *Luo J., Ye L., Xu J.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. P. 3985. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11873>
8. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent Materials. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. <https://doi.org/10.1007/9783-642-79017-1>
9. *Maurizio S.L., Tessitore G., Kramer K.W., Capobianco J.A.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 5301. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00652>
10. *Madirov E., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493. <https://doi.org/10.1039/D1TC00104C>
11. *Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 4. P. 2215. <https://doi.org/10.1063/1.366959>
12. *Geitenbeek R.G., Nieuwelink A.-E., Jacobs et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 2397. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04154>
13. *Chen W., Cao J., Hu F. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2544. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.201>
14. *Runowski M., Goderski S., Przybylska et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 6406. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00839>
15. *John H. Burnett, Zachary H., Eric L. Shirley* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 241102(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.241102>
16. *Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90172-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7)
17. *Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 1. P. 1.
18. *Preishuber-Pfögl F., Bottke P., Pregartner V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9580. <https://doi.org/10.1039/C4CP00422A>
19. *Rammutla K.E., Comins J.D., Erasmus R.M. et al.* // Chem. Phys. 2016. V. 467. P. 6.
20. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* // Solid State Ionics. 2015. V. 10. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.07.015>
21. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* // Solid State Ionics. 2022. V. 386. P. 116052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
22. *Gschwind F., Rodrigues-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al.* // J. Fluorine Chem. 2016. V. 182. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
23. *Мурин И.В., Чернов С.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 168.
24. *Kosacki I.* // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 413. <https://doi.org/10.1007/BF00615026>
25. *Vasil'chenko V.G., Zhumurova Z.I., Krivandina E.A. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2000. V. 43. С. 46. <https://doi.org/10.1007/BF02758997>
26. *Багдасаров Х.С.* // Кристаллохимия. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 21. С. 1.
27. *Федоров П.П., Бучинская И.И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
28. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1901. V. 36. P. 413.
29. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021.
30. *Писаренко Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036024408010019>
31. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1905. V. 52. P. 513.
32. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.
33. *Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I. et al.* // Condens. Matter. 2023. V. 8. P. 73. <https://doi.org/10.3390/condmat8030073>
34. *Ушаков С.Н., Усламина М.А., Пыntenков А.А. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 1. С. 101. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>
35. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d'Estudis Catalans, 2000.

36. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 245.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
37. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100044>
38. Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
39. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
40. Федоров П.П., Бучинская И.И., Стасюк В.А., Бондарева О.С. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. Р. 445.
41. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхностях ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1998.
42. Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.
<https://doi.org/10.1134/S1063774510030247>
43. Tikhomirov V.K., Furniss D., Seddon A.B. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 293.
<https://doi.org/10.1023/A:1017919719782>
44. Bordj S., Satha H., Barros A. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111249.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111249>
45. Fartas R., Diaf M., Martin I.R. et al. // J. Lumin. 2020. V. 228. P. 117594.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117594>
46. Cheddadi A., Fartas R., Diaf M., Boubekri H. // J. Lumin. 2024. V. 265. P. 120237.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120237>
47. Gerasimov K.I., Falin M.L. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 721.
<https://doi.org/10.1134/S1063783409040118>
48. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734.
<https://doi.org/10.7868/S0030403417110198>
49. Krivandina E.A. // Butll. Soc. Cat. Sien. 1991. V. 12. P. 393.
50. Baldochi S.L., Morato S.P. // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Eds. Buschow K.H.J. et al. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. P. 3200.
51. Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Arkharova N.A. et al. // Crystals. 2021. V. 11. № 3. P. 285.
<https://doi.org/10.3390/cryst11030285>
52. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 987.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>
53. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
54. Chalmers B. Principles of Solidification Wiley Series on the Science and Technology of Materials. Publ. John Wiley and Sons, 1964. 319 p.
55. Dib A., Aleonard S., Roux M.Th. // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 292.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90012-4)

FLUORITE SOLID SOLUTIONS OF CONGRUENT MELTING IN THE $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2\text{—RF}_3$ SYSTEMS

© 2024 I. I. Buchinskaya^{1,*}, P. P. Fedorov²

¹Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

²A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*Correspondence to: buchinskayii@gmail.com

Based on thermodynamic-topological analysis, the concentration regions for obtaining homogeneous crystals in the $\text{MF}_2\text{—M}'\text{F}_2\text{—RF}_3$ systems ($\text{M} \neq \text{M}' = \text{Ca, Sr, Cd, Ba and Pb, R = rare earth elements, REEs}$) were determined. Fluorite solid solution crystals in the $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2\text{—RF}_3$ systems ($\text{R} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb and Lu}$) were grown by the vertical directional crystallization technique. Their phase composition and distribution of components along the length of the crystalline boule were studied. Crystals of congruently melting solid solutions ($\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}{}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) were grown for the first time. In crystals with $\text{R} = \text{Ho, Er, Tm}$ and Yb traces of low-temperature ordering of the solid solution were found – phase isostructural to the Pb_2YF_7 compound (sp. gr. $I4/m$), in which the Y positions are occupied by the corresponding R cations, and the Pb positions can be partially replaced Cd cations. Crystals with $\text{R} = \text{Tb}$ and Lu have a high degree of homogeneity and are suitable for optical research.

ЛАБОРАТОРНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ: МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. Д. А. Золотов^{1,*}, А. В. Бузмаков¹, И. Г. Дьячкова¹, Ю. С. Кривоносов¹, Ю. И. Дудчик², В. Е. Асадчиков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²НИИПП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Белоруссия

*E-mail: zolotovden@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Представлена краткая ретроспектива развития лабораторной рентгеновской микротомографии в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (ИК РАН). Приведены основные методы и подходы, позволившие повысить информативность микротомографических измерений, таких как использование монохроматического излучения, применение метода фазового контраста и метод дифракционной томографии (топо-томографии). Описаны конструкции приборов, созданных и функционирующих в ИК РАН, и представлены некоторые экспериментальные результаты, полученные на них.

DOI: 10.31857/S0023476124020207, EDN: YRXOJK

ВВЕДЕНИЕ

Неразрушающие методы исследования и контроля реальной структуры различных объектов являются основой современного материаловедения, кристаллографии, медицины и других областей науки. Несомненный интерес представляет получение объемного изображения реальной структуры. Для решения данной задачи широкое развитие получили методы рентгеновской томографии и топо-томографии. Получение доступа к станциям синхротронного излучения (СИ) часто является довольно сложной процедурой. По этой причине существует очевидная потребность в разработке и внедрении методов рентгеновской томографии и топо-томографии в производственные и научно-исследовательские лаборатории. Для выполнения соответствующих исследований в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (ИК РАН) созданы различные лабораторные рентгеновские приборы.

РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ

Рентгеновская микротомография является одним из основных диагностических методов исследования трехмерной структуры объектов,

непрозрачных в видимом диапазоне. Основная идея метода — получить информацию о пространственной структуре объекта по набору его проекционных изображений (проекций).

При проведении томографических исследований важно правильно выбрать характеристики применяемого в экспериментах рентгеновского излучения. Они должны быть таковы, чтобы, с одной стороны, объект с размерами 0.01–10 мм не стал для лучей совершенно непрозрачным, а с другой — поглощение в образце было все же существенным, например, для проведения измерений структуры мягких биологических тканей. Оптимальной для исследования биологических объектов размером 1–10 мм можно считать область, где контраст, определяемый как отношение поглощения рентгеновских лучей образцом и окружающей средой (водой), равен 0.2–0.8. Этому условию соответствует излучение с длинами волн 0.5–1.5 Å, которое можно эффективно генерировать с помощью рентгеновских трубок с анодами из меди, молибдена, хрома и серебра, использующихся в традиционных рентгеновских дифрактометрах [1].

На протяжении последних 20 лет в ИК РАН разрабатываются рентгеновские микротомографы, предназначенные для исследования объектов с разным разрешением (табл. 1). [2–4]. В конструкции

Таблица 1. Краткие характеристики созданных микротомографов

Поле зрения, мм ²	Разрешение, мкм	Тип используемого детектора	Используемые рентгенооптические элементы
0.1 × 100	150	Линейный позиционно чувствительный детектор с линией задержки	Многоэлементная пузырьковая линза Асимметрично срезанные совершенные кристаллы монохроматоры
10 × 10	13	ПЗС-матрица 1024 × 1152 пикселя	
1 × 1	6	ПЗС-матрица 2048 × 2048 пикселя	
0.6 × 0.6	1–2	ПЗС-матрица 2048 × 2048 пикселя	

этих микротомографов используется как проекционная геометрия измерений, так и схемы с использованием рентгенооптических элементов, позволяющих достигать разрешения на уровне 1–2 мкм. Однако применение микротомографов с высоким разрешением оказалось непрактичным в лабораторных условиях, так как измерения, проводимые на них, ввиду малой интенсивности генерируемого рентгеновской трубкой излучения занимали несколько часов, а иногда и несколько дней.

На основании опыта, полученного при разработке предыдущих микротомографов, авторами настоящей работы был создан лабораторный рентгеновский микротомограф “ТОМАС”. При его разработке стояла задача создать автоматический лабораторный измерительный прибор с возможностью реализации различных микротомографических схем с использованием разнообразных рентгеновских детекторов, источников рентгеновского излучения и геометрий измерения.

В конструкции рентгеновского микротомографа “ТОМАС” принципиально необходимыми частями являются источник рентгеновского излучения с системой формирования рентгеновского пучка, система позиционирования исследуемого образца (гониометр) и детектор, регистрирующий прошедшее через объект излучение (рис. 1).

В отличие от традиционных лабораторных рентгеновских микротомографов, использующих микрофокусные источники рентгеновского излучения, в конструкции микротомографа “ТОМАС” применяются традиционные трубки типа БСВ (АО “Светлана-Рентген”, Россия) для рентгеноструктурного анализа с размером фокусного пятна ~1 мм с анодами из Cr (K_{α} = 5.4 кэВ), Cu (K_{α} = 8.0 кэВ), Mo (K_{α} = 17.5 кэВ) и Ag (K_{α} = 22.1 кэВ). Это позволяет проводить измерения как с применением монохроматического характеристического излучения (при использовании кристалла-монохроматора), так и полихроматического (тормозного) излучения. Отметим, что использование монохроматического излучения при

измерении томограммы позволяет восстанавливать истинное значение коэффициента линейного ослабления μ , что является необходимым для исследования элементного состава изучаемого объекта. Измерения в полихроматическом спектре позволяют увеличить интенсивность пучка рентгеновского излучения и тем самым сократить экспозицию одного кадра при сохранении соотношения сигнал–шум.

В качестве кристалла-монохроматора используется пиролитический графит C(0004) (средняя монохроматизация пучка, размер пучка на объекте ~2 см) или монокристалл кремния Si(111) (высокая степень монохроматизации, размер пучка на объекте ~0.2 см). Исследуемый образец размещается на гониометре, ось вращения которого вертикальна. Прибор оборудован рентгеновским детектором XIMEA xiRAY11 (XIMEA, Словакия), позволяющим получать изображения с разрешением 9 мкм при поле зрения 36 × 24 мм².

Томографическая реконструкция полученных результатов может проводиться методом FBP или алгебраическим методом CGLS с использованием видеокарты для ускорения вычислений [5].

Созданный микротомограф “ТОМАС” полностью автоматизирован и предназначен для проведения регулярных томографических исследований с возможностью реализации новых схем проведения измерений.

В качестве примера проведенных исследований на микротомографе можно привести изучение конкрементов лимбической системы человека. Физиологическая (церебральная) внутричерепная кальцификация – состояние, часто наблюдаемое рентгенологами и связанное со старением. Оно протекает бессимптомно и обнаруживается случайно при нейровизуализации. Отложения солей кальция (кальцификатов) могут локализоваться в различных отделах головного мозга: в шишковидной железе, хороидных сплетениях и т.д. Физиологическая кальцификация церебральных структур клинически незначима, однако состав и причины внутричерепных кальцификатов остаются

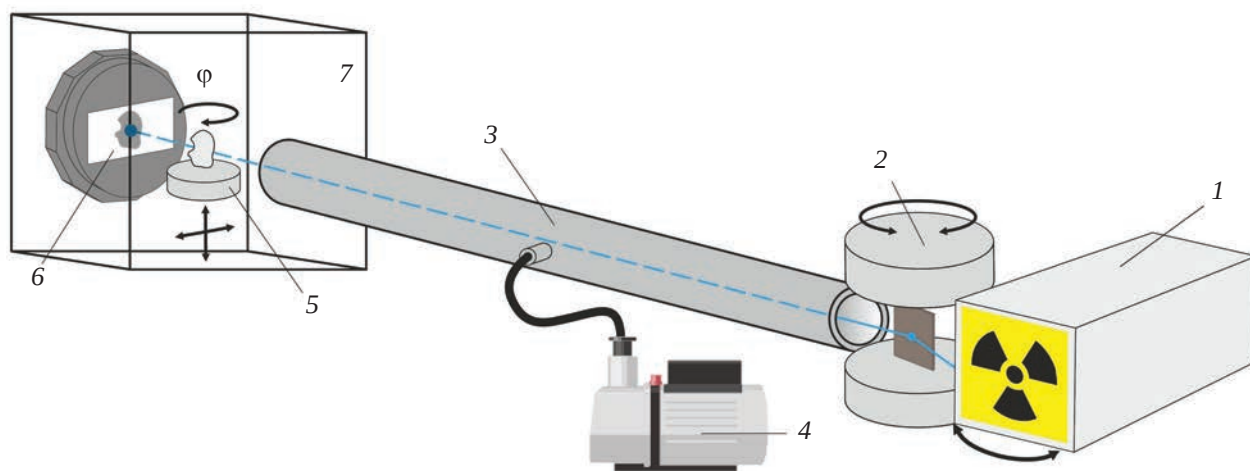


Рис. 1. Схема рентгеновского микротомографа “ТОМАС”: 1 – источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 – блок монохроматора, 3 – вакуумный путь (коллиматор), 4 – вакуумный насос, 5 – исследуемый образец на системе позиционирования, 6 – рентгеновский детектор, 7 – зона локальной радиационной защиты.

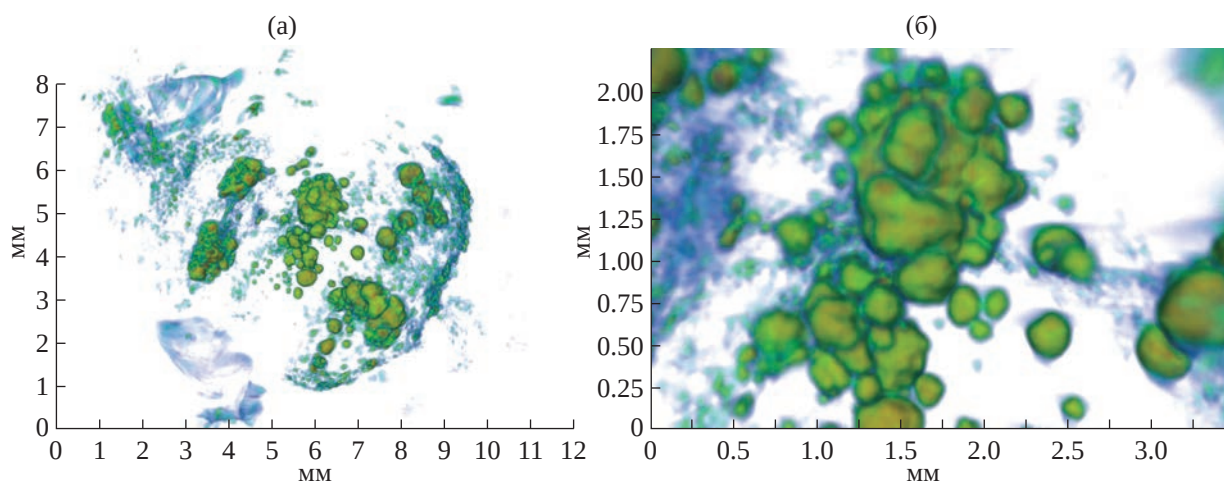


Рис. 2. Результаты микротомографического исследования образца шишковидной железы. Справа показан увеличенный фрагмент, содержащий исследуемые конкременты.

неизученными. Изучение кальцифицированных отложений, возникающих одновременно в различных структурах головного мозга, способствует пониманию механизма формирования конкрементов. Кроме того, они могут служить основой для выявления и сопоставления патологических и физиологических изменений, происходящих в структурах мозга, содержащих кальцификаты.

Проведено детальное исследование физиологических кальцификатов в шишковидной железе и хороидном сплетении головного мозга человека с использованием метода рентгеновской микротомографии. Полученные результаты показали, что размер отдельных конкрементов может достигать сотен микрометров, а агрегированных

конгломератов – до нескольких миллиметров (рис. 2). Кальцификаты в хороидном сплетении имеют преимущественно правильную сферическую форму с концентрической слоистой структурой, развивающейся из единого первичного центра их образования [6].

С целью определения возможностей применения микротомографии для медицинских исследований проведены *in vitro* рентгенографические измерения желчных камней человека. Из результатов измерений были восстановлены линейные коэффициенты ослабления рентгеновского излучения холестериновых конкрементов [7, 8]. Хорошее совпадение экспериментально полученных коэффициентов поглощения желчных камней

с расчетными на основе табличных данных для чистого холестерина позволило предположить, что томографический метод может быть использован для прижизненной диагностики камней холестеринового типа. В желчных камнях обнаружены слоистые образования, которые по своему составу могут быть модификациями карбоната кальция. Показано, что внутренняя структура желчных камней неоднородна и содержит многочисленные полости и трещины, образованные в процессе роста камня. Оценка пористости желчных камней важна, поскольку может влиять на скорость растворения камня при лечении литолитическими методами.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ ТОМОГРАФИЯ (ТОПО-ТОМОГРАФИЯ)

Кристаллические материалы находят широкое применение в таких отраслях науки и техники, как оптика, акустика, лазерная техника и микроэлектроника. Во всех названных областях структура кристаллических материалов имеет решающее значение, поскольку именно она определяет такие параметры, как спектры пропускания и отражения, пьезоэлектрические свойства, проводимость и времена жизни носителей заряда в полупроводниках. В связи с этим одной из важнейших задач структурных исследований монокристаллов вообще и полупроводников в частности остается выявление несовершенства их реальной пространственной структуры. По этой причине развитие неразрушающих методов исследования и контроля реальной структуры кристаллических объектов является актуальной задачей.

Для ее решения в последние годы широкое развитие получили методы рентгеновской дифракционной томографии (топо-томографии) с применением СИ-источников. Опишем принцип метода рентгеновской топо-томографии. Известно, что получение двумерных изображений реальной структуры кристалла (топография) реализуется при отражении (пропускании) рентгеновских лучей кристаллографическими плоскостями. При этом кристалл должен быть повернут на угол Брэгга относительно падающего излучения. При вращении кристалла вокруг нормали к одной из таких плоскостей (вектора дифракции) регистрируется набор дифракционных топограмм, которые можно рассматривать как аналоги проекций в классической компьютерной томографии. Таким образом, для восстановления трехмерных изображений дефектов кристаллической решетки можно использовать (при известной доработке) широко применяемые в классической абсорбционной микротомографии алгоритмы.

Лабораторный рентгеновский топо-томограф “ДИТОМ-М” для диагностики структурных несовершенств кристаллов создан по модульному

принципу и состоит из источника излучения (рентгеновской трубки), блока кристалла-монокроматора для выделения из выходного спектра необходимой длины волны, вакуумного пути, многоосевого гониометра, обеспечивающего позиционирование кристалла-образца, и двумерного детектора на основе ПЗС-матрицы (ПЗС — прибор с зарядовой связью) для регистрации дифракционных изображений. Все модули размещены последовательно по ходу рентгеновского пучка на гранитной поворотной плите, установленной на стальной сварной подставке. Используемый гониометр обеспечивает линейные (на уровне нескольких микрометров) и угловые (на уровне 1 угл. с) перемещения исследуемого образца в процессе эксперимента. Управление рентгеновским экспериментом, включая все перемещения образца и двумерного детектора, а также регистрация данных проводятся с помощью компьютера (рис. 3).

В качестве объекта исследования был выбран монокристалл бездефектного кремния, вырезанный из слитка, выращенного методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$. Затем в полученные образцы искусственно вводились одиночные дислокации, для чего их подвергали четырехточечному изгибу вокруг оси $\langle 112 \rangle$ [9]. Условия деформации следующие: постоянная нагрузка на образец 2–10 кг/мм², температура 500–600°C.

Для проведения экспериментов использовалась стандартная рентгеновская трубка с молибденовым анодом и размером фокуса 0.4×12 мм². В измерениях исследуемый кристалл крепился на гониометрической головке (рис. 3, б) и настраивался таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции h , что осуществляется путем ее поворота в горизонтальной плоскости по отношению к падающему излучению на величину, равную углу Брэгга θ_B . Угловое перемещение гониометра осуществлялось в автоматическом режиме с шагом сканирования $\varphi = 1^\circ$ в диапазоне от 0° до 181° . Излучение регистрировалось с помощью рентгеновского детектора XIMEA xiRAY11 (XIMEA, Словакия). Время экспозиции каждой проекции при измерении топограммы составляет 20 мин.

Реконструкция трехмерного изображения по экспериментальным двумерным проекциям проводилась с использованием модифицированного алгебраического метода SART [9], который широко применяется в рамках традиционной рентгеновской абсорбционной томографии и основывается на решении системы линейных уравнений методом последовательных приближений вычисляемых проекций к полученным в эксперименте (при восстановлении структуры объекта). При использовании этого метода реконструкции в случае топо-томографии рентгеновский пучок считается параллельным, а ось вращения объекта наклонена

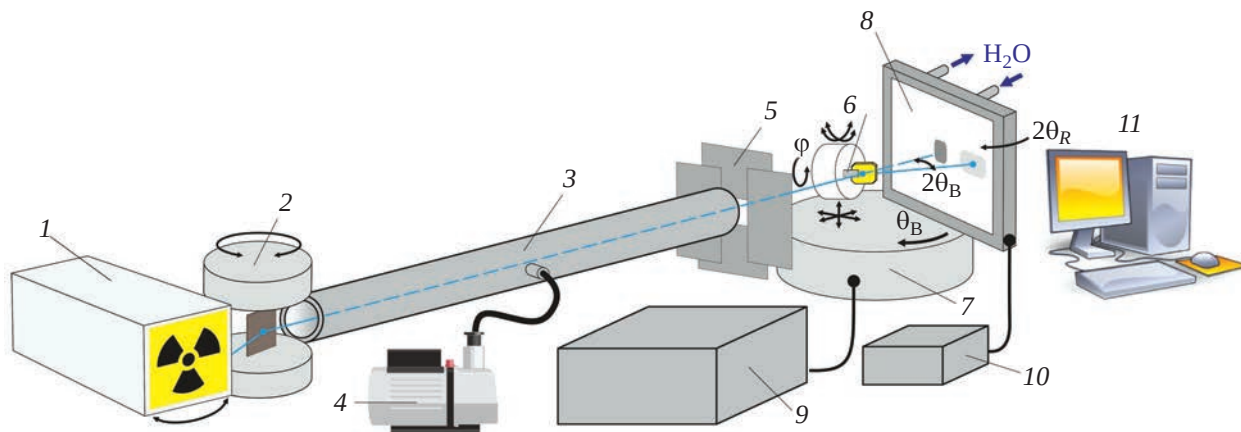


Рис. 3. Схема дифрактометра “ДИТОМ–М”: 1 – рентгеновская трубка, 2 – блок с кристаллом-монокристаллом, 3 – трубчатый коллиматор, 4 – вакуумный насос, 5 – пара взаимно перпендикулярных щелей, 6 – гониометрическая головка с исследуемым кристаллом, 7 – восьмиосевой гониометр, 8 – блок управления гониометром, 9 – двумерный рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11, 10 – лабораторный источник питания для детектора, 11 – персональный компьютер.

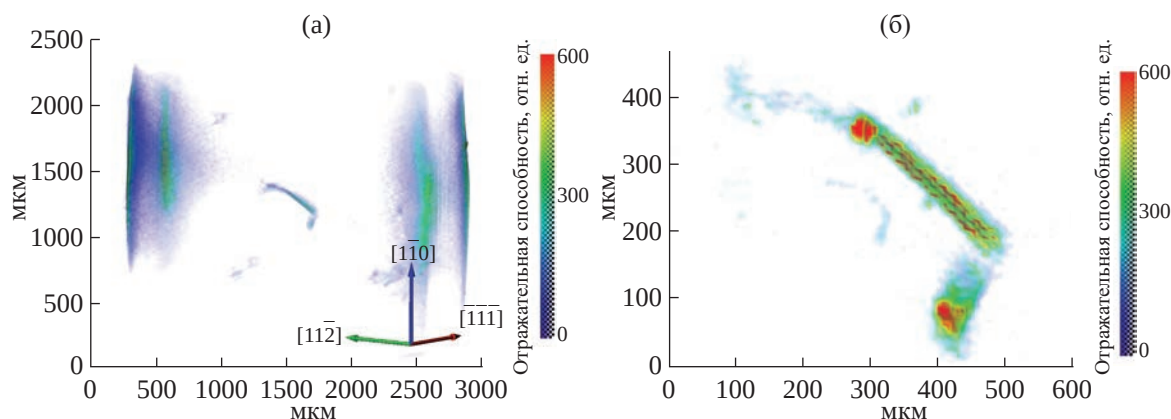


Рис. 4. Результат трехмерного восстановления отражательной способности кристалла Si(111), содержащего дислокационные полупетли: а – весь кристалл, б – увеличенный фрагмент.

к нему под углом Брэгга (т.е. реальный пучок заменяется на виртуальный, отклоненный от реального на $2\theta_B$). При этом возможна только такая ориентация кристалла, когда поглощение μt (μ – линейный коэффициент поглощения, t – толщина кристалла вдоль хода лучей) не превышает значения 3, т.е. в приближении слабого поглощения.

Результаты восстановления отражательной способности кристалла представлены на рис. 4. Полученный объем данных и проведенные оценки позволили более детально изучить строение дислокаций. Установлено, что глубина залегания дефекта не превышает 150 мкм, полная длина составляет ~ 700 мкм, в то время как длина среднего участка дислокационной полупетли ~ 350 мкм. Отметим, что для уточнения этих параметров требуются более высокое пространственное разрешение

и мощные источники рентгеновского излучения. Тем не менее для некоторых практических целей, а именно установления пространственного расположения дефектов и их трансформации при различных внешних воздействиях, достигаемого разрешения ~ 10 мкм вполне достаточно [10, 11].

Уникальные свойства алмазов делают их исследование интересным и важным для разных областей науки и техники. Решение вопроса о происхождении и условиях образования алмазов является одной из актуальных проблем. Изучение дефектов и примесей в алмазах даст информацию об условиях формирования и среде кристаллизации этих минералов. Несмотря на продолжительную историю исследований, некоторые аспекты роста природных и синтетических алмазов остаются недостаточно хорошо изученными. В частности,

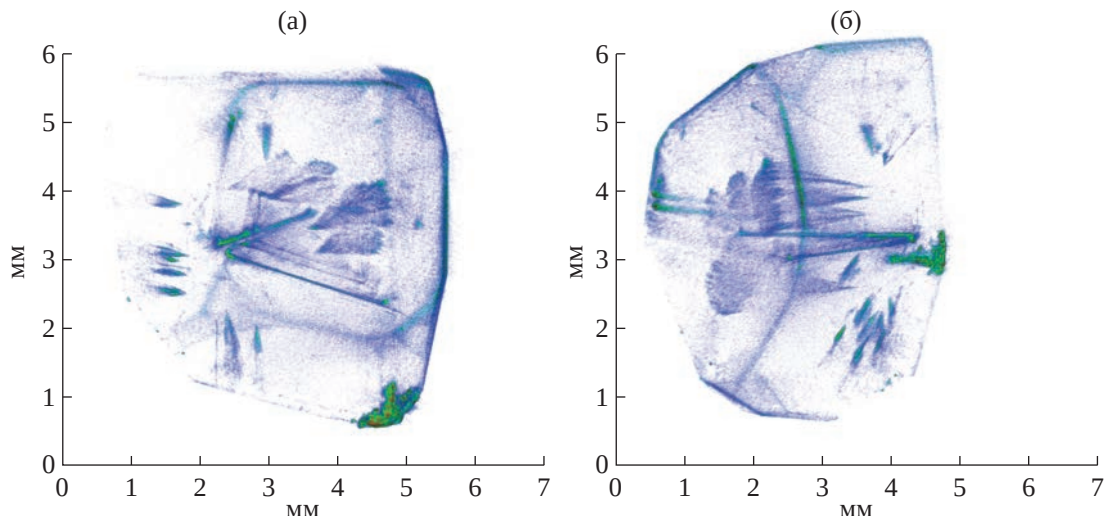


Рис. 5. Результат трехмерного восстановления дефектной структуры синтетического алмаза, содержащего конусовидные дефекты: а, б — разные углы поворота образца.

определенный интерес представляет исследование структуры высококачественных алмазов, полученных при высоких температурах и давлениях.

Предметом настоящей работы являлось исследование необычных дефектов, обнаруженных в крупных синтетических алмазах вблизи линии равновесия графит—алмаз. Выращивание кристаллов на нижнем пределе допустимых температур при $T \approx 1250^\circ\text{C}$ существенно повлияло на совершенство их структуры и привело к образованию дефектов конусообразной формы, развивающихся из центра кристалла перпендикулярно каждой из пяти граней кристалла. Для выявления природы этих образований были проведены исследования методом рентгеновской топо-томографии. Сопоставление рентгеновских и спектроскопических (ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния) данных позволяет предположить, что конусовидные дефекты представляют собой дислокации (рис. 5), декорированные микровключениями посторонних фаз (вероятно, силикатов и/или оксидов). Причиной их образования может являться разбиение ростовой грани кристалла на отдельные блоки с последующим образованием дислокационных пучков и межблоковых границ [12, 13].

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФАЗОКОНТРАСТНАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ

В настоящем разделе описаны экспериментальная реализация “in-line” (осевого) метода рентгеновского фазового контраста с использованием стандартной широкофокусной рентгеновской трубки (с размером фокуса ~ 1 мм) в качестве лабораторного полихроматического источника и применение этой схемы для томографии

биологических объектов [4]. Методы рентгеновской фазоконтрастной микротомографии являются удобным инструментом для неразрушающих исследований широкого класса объектов. Данные методы особенно актуальны при изучении биологических мягких тканей, структура которых практически однородна с точки зрения поглощения в них рентгеновских лучей и поэтому применение здесь абсорбционной томографии затруднительно.

Принципиальная схема рентгеновского фазоконтрастного эксперимента в “in-line”-геометрии представлена на рис. 6а. В качестве источника излучения использована стандартная рентгеновская трубка с молибденовым анодом и электрической мощностью 3 кВт. Размер фокусного пятна на аноде рентгеновской трубки составил 12×0.4 мм². Для формирования конического квазикогерентного пучка после рентгеновской трубки установлена щелевая апертура с двумя щелями, расположенными взаимно перпендикулярно друг другу. Размеры щелей составляли 130 мкм как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Исследуемый образец устанавливали на гониометрической платформе. Расстояние от источника до образца составляло $R_1 = 1350$ мм, расстояние между образцом и детектором в режиме фазового контраста варьировалось в диапазоне $R_2 = 250\text{--}600$ мм в различных экспериментах. Излучение регистрировали детектором XIMEA xiRAY11 с размером пикселя 9 мкм. Все измерения проведены в полихроматическом спектре рентгеновской трубки в диапазоне ускоряющих напряжений 45–47 кВ без дополнительной фильтрации. В предложенной геометрии эксперимента рабочая область зондирующего пучка в плоскости исследуемого образца составила 17.0 мм по горизонтали и 6.7 мм по вертикали.

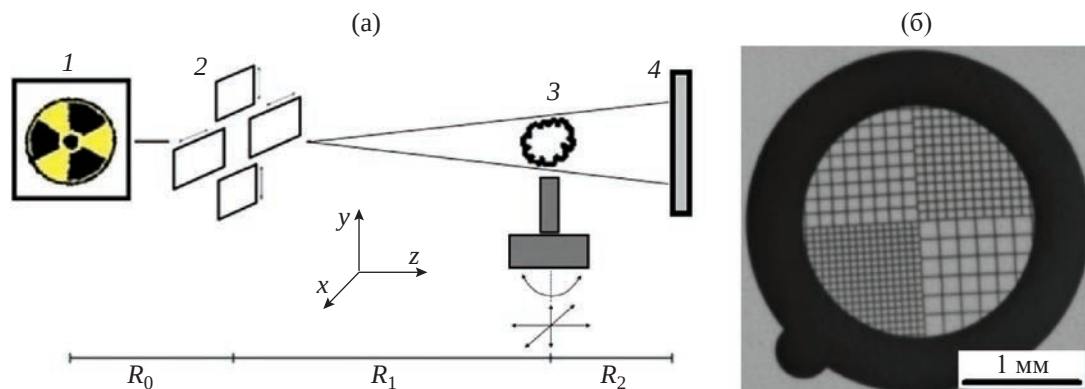


Рис. 6. Схема фазоконтрастного эксперимента (а): 1 – широкофокусная рентгеновская трубка, 2 – щелевая апертура, 3 – исследуемый образец, установленный на гониометрическом устройстве, 4 – ПЗС-детектор; $R_0 = 90$, $R_1 = 1350$, $R_2 = 250\text{--}600$ мм. Изображение квадратной сетки (Au) с толщиной нити 20 мкм (б).

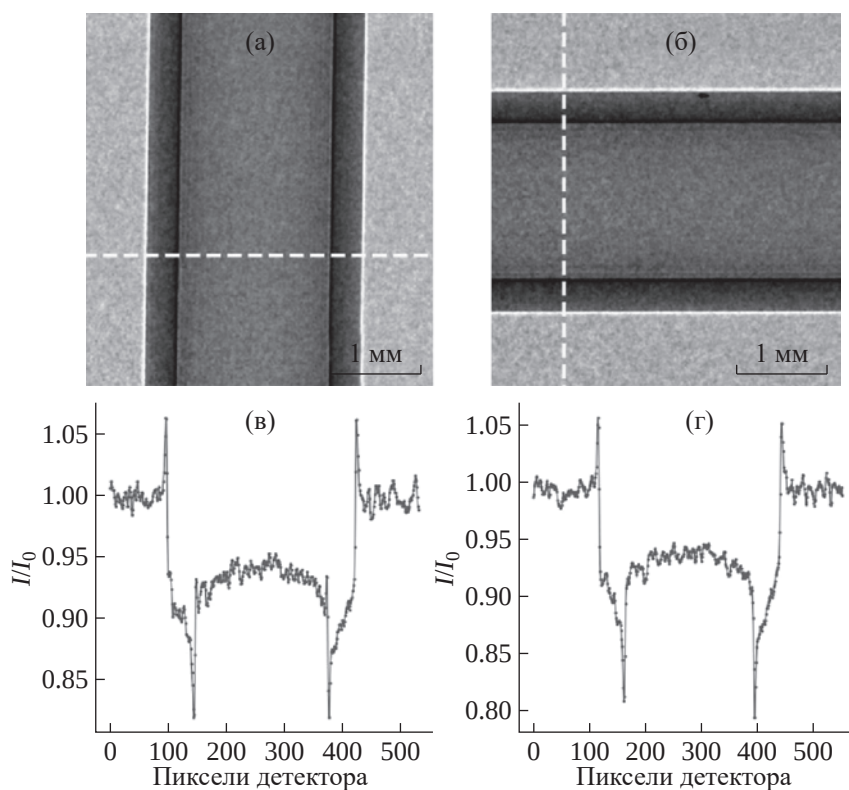


Рис. 7. Фазоконтрастные нормированные проекции полиэтиленового капилляра в вертикальном (а) и горизонтальном (б) положениях и соответствующие профили интенсивности (в, г), построенные вдоль пунктирных линий ($R_1 = 1350$, $R_2 = 250$ мм, ускоряющее напряжение 45 кВ).

По проведенным оценкам оптическое разрешение схемы составляет 20 мкм. В качестве примера на рис. 6б дана измеренная проекция золотой сетки с толщиной нити 20 мкм.

Для проверки возможности получения фазового контраста в предложенной экспериментальной схеме измерены рентгеновские проекции тестового

объекта, в качестве которого использовали полиэтиленовый капилляр с внешним диаметром 2.4 мм и внутренним диаметром 1.7 мм. Фазоконтрастные нормированные проекции полиэтиленового капилляра, измеренные в вертикальном и горизонтальном положениях, представлены на рис. 7а, 7б. Нормировку проекций проводили на первичный

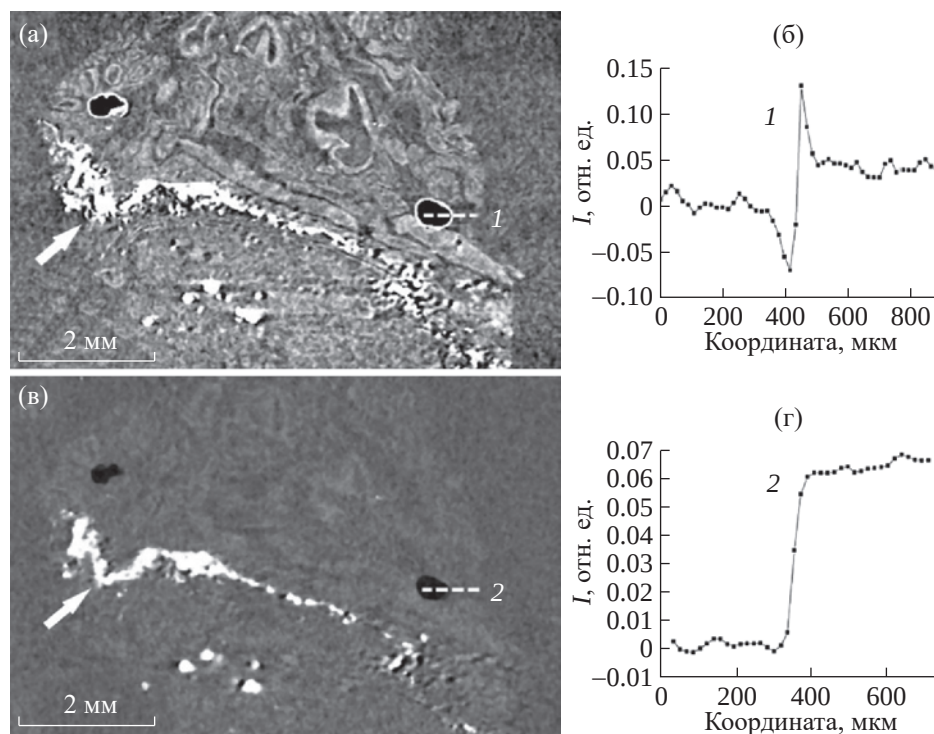


Рис. 8. Продольные сечения восстановленных фазоконтрастного (а) и абсорбционного (б) томографических изображений образца эпифиза, залитого в парафин, и профили интенсивности градаций серого, построенные вдоль линий 1 и 2 (в направлении слева направо). Многочисленные кальцификаты обозначены белыми стрелками.

пучок, измеренный в отсутствие образца. Профили интенсивности вдоль пунктирных линий (рис. 7в, 7г) демонстрируют скачки интенсивности на границах полиэтилен–воздух, что визуально выражается в подчеркивании границ объекта светлыми и темными контурами.

В качестве объекта для микротомографии использовали эпифиз головного мозга человека. Эпифиз — это эндокринная железа, которая располагается в центральной области мозга. Основная функция эпифиза — выработка гормона мелатонина [14]. Ожидается, что исследование эпифизов методом фазоконтрастной микротомографии даст возможность визуализировать их морфологическую структуру на уровне сосудов, пинеалцитов, нейронов, клеток глии и позволит изучить их морфологическое строение для проведения дальнейших исследований возрастных и половых изменений, а также индивидуальных цитоархитектонических различий. В процессе подготовки к эксперименту образец эпифиза был предварительно обезвожен в спиртах восходящей концентрации и зафиксирован в парафине. Сделаны две томографии образца, а именно в фазоконтрастном ($R_2 = 250$ мм) и в абсорбционном ($R_2 = 0$ мм) режимах. Установлены следующие параметры томографического эксперимента: ускоряющее напряжение 47 кВ, количество измеренных проекций 1000,

угловой шаг 0.2° . Реконструкцию томографических данных проводили алгебраическим методом.

На рис. 8а и 8в представлены продольные сечения исследуемого образца, сделанные по восстановленным томографическим изображениям для измерений в фазоконтрастном и абсорбционном режимах. С целью продемонстрировать эффект фазового контраста построены профили восстановленных значений интенсивностей в градациях серого на границе воздушных пор, оставшихся в парафине при подготовке образца. Профиль вдоль линии 1 (рис. 8б) имеет характерный для фазового контраста скачок на границе. Данный эффект визуально выражается в подчеркивании границы воздух–парафин темными и светлыми контурами. В случае томографического изображения, измеренного в режиме абсорбционного контраста, визуально не наблюдается подчеркивания границы воздух–парафин, и профиль интенсивности на рис. 8г, построенный вдоль линии 2, имеет характерную ступенчатую форму. Можно констатировать, что на абсорбционном томографическом изображении (рис. 8в) наблюдаются лишь слабо заметные контуры образца эпифиза на фоне парафина. Напротив, на фазоконтрастном изображении (рис. 8а) отчетливо проявляется морфологическая структура мягких тканей эпифиза, в частности видны кровеносные сосуды. Многочисленные

кальцификаты, обнаруженные в эпифизе, хорошо просматриваются как на абсорбционном, так и на фазоконтрастном томографических сечениях.

На примере образца эпифиза головного мозга продемонстрировано закономерное преимущество фазоконтрастной томографии в сравнении с абсорбционной для задач изучения морфологического строения мягких тканей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показан неоспоримый вклад сотрудников ИК РАН в развитие высокоразрешающих рентгеновских изображающих, дифракционных и рефракционных методов исследований структуры упорядоченных и частично упорядоченных систем, в том числе с использованием фазового контраста. Описаны разработанные и созданные в ИК РАН за последние десятилетия образцы лабораторных рентгеновских микротомографов, а именно лабораторный рентгеновский микротомограф “ТОМАС” и лабораторный рентгеновский топо-томограф “ДИТОМ-М”. Отметим полный цикл выполненных сотрудниками ИК РАН работ по созданию указанных приборов — от “железа” до автоматизации их работы и реализации программного обеспечения для реконструкции трехмерных изображений. Также описана экспериментальная реализация “in-line” метода рентгеновского фазового контраста с использованием стандартной широкофокусной рентгеновской трубки. Продемонстрированы результаты томографических исследований некоторых объектов различной природы с разрешением ~10 мкм. Отметим, что созданное в ИК РАН оборудование постоянно совершенствуется под различные задачи.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 167.
2. Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>
3. Кривоносов Ю.С., Бузмаков А.В., Григорьев М.Ю. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 1. С. 160.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123010149>
4. Кривоносов Ю.С., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Федорова А.А. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 189.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123020108>
5. Van Aarle W., Palenstijn W.J., De Beenhouwer J. et al. // Ultramicroscopy. 2015. V. 157. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.05.002>
6. Junemann O., Ivanova A.G., Bukreeva I. et al. // Cell Tissue Res. 2023. V. 393. P. 537.
<https://doi.org/10.1007/s00441-023-03800-7>
7. Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Волошин А.Э. и др. // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2018. № 7. С. 118.
8. Кривоносов Ю.С., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 912.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119060110>
9. Ерофеев В.Н., Никитенко В.И., Половинкина В.И. и др. // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 1. С. 190.
10. Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др. // Автометрия. 2019. Т. 55. № 2. С. 28.
<https://doi.org/10.15372/AUT20190203>
11. Asadchikov V., Buzmakov A., Chukhovskii F. et al. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. № 6. P. 1616.
<https://doi.org/10.1107/S160057671801419X>
12. Shiryaev A.A., Zolotov D.A., Suprun O.M. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 7700.
<https://doi.org/10.1039/C8CE01499J>
13. Анисимов Н.П., Золотов Д.А., Бузмаков А.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 4. С. 507.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123060192>
14. López-Muñoz F., Boya J., Marín F., Calvo J.L. // J. Pineal Res. 1996. V. 20. № 3. P. 115.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-079x.1996.tb00247.x>

LABORATORY X-RAY MICROPHOTOGRAPHY: A METHOD OF INNER THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE RECONSTRUCTION OF DIFFERENT NATURE OBJECTS

© 2024 D. A. Zolotov^{1,*}, A. V. Buzmakov¹, I. G. Dyachkova¹,
Yu. S. Krivonosov¹, Yu. I. Dudchik², V. E. Asadchikov¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia*

²*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, 220045, Minsk, Belarus*

**Correspondence to: zolotovden@yandex.ru*

A brief retrospective of the development of laboratory X-ray microtomography at the A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences (IC RAS) is presented. The main methods and approaches that have increased the informativeness of microtomographic measurements are outlined, such as the use of monochromatic radiation, the application of phase-contrast method, and the method of diffraction tomography (topo-tomography). The designs of the instruments created and operating at IC RAS are described, and some experimental results obtained with them are presented.