

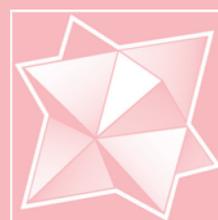
ISSN 0023-4761

Том 69, Номер 3

Май - Июнь 2024



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 3, 2024

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

К теории дифракции ограниченных пучков синхротронного излучения в монокристалле в геометрии Лауэ

В. Г. Кон, И. А. Смирнова 375

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ

Принцип Кюри и система Шубникова – к дальнейшему развитию их идей

Б. Левин 382

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Влияние бегущего магнитного поля на параметры легированных Te монокристаллов GaAs, выращенных методом Чохральского

Т. Г. Югова, В. А. Чупраков, Н. А. Санжаровский, А. А. Югов, И. Д. Мартынов, С. Н. Князев 393

Дефектная структура легированных оловом монокристаллов InAs, выращенных методом Чохральского

Н. А. Санжаровский, И. Б. Парфентьева, Т. Г. Югова, С. Н. Князев 400

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Электроннографическое исследование аморфной пленки политетрафторэтилена

А. К. Кулыгин, Н. В. Садовская, А. С. Авилов, О. И. Васин 405

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Структура комплекса карбоксипептидазы Т из *Thermoactinomyces vulgaris* с L-фениллактатом

В. Х. Акпаров, Г. Е. Константинова, В. И. Тимофеев, М. Б. Швецов, И. П. Куранова 422

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Влияние доменной структуры полярных кристаллов LaVGeO₅ на их гиротропные свойства

А. Ф. Константинова, Т. Г. Головина, Е. И. Мареев, А. В. Бутахин, И. С. Волчков, Р. В. Гайнутдинов, Н. М. Ашарчук, В. М. Касимова, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова 429

Двумерные сегнетоэлектрические кристаллы

В. М. Фридкин 438

Верхняя граница подвижности и концентрации носителей заряда во фторидных суперионных проводниках со структурами флюорита и тисонита

Н. И. Сорокин 445

Определение оптимальных направлений волнового вектора фазовой голографической решетки в кубическом фоторефрактивном кристалле

В. Н. Навыко 451

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Пленки перовскита бромиды метиламмония-свинца для фотонных метаповерхностей

Г. А. Юрасик, И. В. Касьянова, В. В. Артемов, А. А. Ежов, И. С. Павлов, А. А. Антонов, G. Long, М. В. Горкунов 461

Проводимость и реальная структура кристаллов гидросульфатфосфатов цезия <i>Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, И. П. Макарова, В. А. Коморников</i>	470
Фазовый переход плавления в ламеллярной пленке димиристойл-фосфатидилсерина на поверхности раствора коллоидного кремнезема <i>А. М. Тихонов, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Роцин, В. Е. Асадчиков</i>	476
Выбор мишени для получения пленок высшего силицида марганца методом магнетронного распыления <i>М. С. Лукасов, Н. А. Архарова, А. С. Орехов, Т. С. Камилов, В. В. Клечковская</i>	487
Проблемы высокодозной ионной имплантации ионов гелия в кремний <i>П. А. Александров, О. В. Емельянова, С. Г. Шемардов, Д. Н. Хмеленин, А. Л. Васильев</i>	494
Определение структуры слабоупорядоченных пленок по данным рентгеновской дифракции <i>С. Б. Астафьев, Л. Г. Янусова</i>	505

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Влияние исходной структуры частиц порошка меди на каталитические свойства оксида церия <i>О. М. Жигалина, О. С. Морозова, Д. Н. Хмеленин, Е. Н. Черковский, А. А. Фирсова, В. Г. Басу, Г. А. Воробьева</i>	511
Фторпроводящая керамика на основе BiF_3 <i>Н. И. Сорокин</i>	522
Влияние химического строения развязок в макромолекулах на nanoорганизацию фторсополимеров <i>Л. В. Соколова, Д. С. Пронин, Е. Д. Политова</i>	528
Особенности nanoорганизации тройного фторсополимера <i>Л. В. Соколова, А. В. Лосев, А. Н. Хрусталева, В. В. Волков</i>	541

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Характеризация и фотокаталитические свойства тетраподов ZnO , синтезированных методом высокотемпературного пиролиза <i>В. В. Краснова, А. Э. Муслимов, А. С. Лавриков, Л. А. Задорожная, Ф. Ф. Оруджев, Р. Р. Голахмедов, В. М. Каневский</i>	549
Взаимодействие расплава Al_2O_3 с азотом при высоких температурах и давлении 1 бар <i>Д. В. Костомаров, В. А. Федоров</i>	557

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

К ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ ОГРАНИЧЕННЫХ ПУЧКОВ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛЕ
В ГЕОМЕТРИИ ЛАУЭ© 2024 г. В. Г. Кон¹, И. А. Смирнова^{2,*}¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: irina@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.08.2023 г.

После доработки 12.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Теоретически исследованы особенности брэгговской дифракции когерентного синхротронного излучения на атомной решетке монокристалла в геометрии Лауэ при условии, что пучок излучения ограничен щелью относительно большого размера, установленной перед кристаллом. Использован метод численного моделирования и получены зависимости распределения интенсивности для разных толщин кристалла. Показано, что края щели вносят неоднородные искажения интенсивности внутри треугольников Бормана с углом $2\theta_B$, где θ_B — угол Брэгга. В области пересечения треугольников распределение интенсивности аналогично таковому при дифракции на щели в воздухе на определенном (большом) расстоянии. Получена формула соответствия расстояния и толщины кристалла, которая хорошо описывает результаты численных расчетов.

DOI: 10.31857/S0023476124030019, EDN: XPOYXQ

ВВЕДЕНИЕ

Дифракцию ограниченного пучка видимого света наблюдали еще первобытные люди, когда солнечный свет проникал в пещеру через отверстие в груде камней. На малых расстояниях свет распространяется прямолинейно, а пучок принимает поперечную форму отверстия. Позднее появилась теория распространения света, известная как геометрическая оптика. Однако при уменьшении размера щели эта теория перестает работать, и начинают проявляться волновые свойства света. В настоящее время принято выделять три области расстояний, в которых трансформация пучка света с увеличением расстояния z после щели шириной d происходит принципиально различным способом [1].

На малых расстояниях (ближнее поле) приближенно справедлива геометрическая оптика. На больших расстояниях (дальнее поле) при падении плоской волны на щель поперечный размер пучка примерно равен $\lambda z/d$ и увеличивается пропорционально расстоянию (λ — длина волны монохроматического света). В этом случае щель является как бы вторичным источником с ограниченной угловой расходимостью $\alpha = \lambda/d$. И есть переходная область, называемая областью дифракции Френеля с центром при расстоянии $z_d = d^2/2\lambda$, где

увеличение размера пучка за счет угловой расходимости αz равно половине ширины щели d .

Для синхротронного излучения (СИ) с энергией фотонов E в диапазоне от 5 до 50 кэВ ситуация аналогична видимому свету с тем отличием, что при разумных расстояниях размер щелей должен быть намного меньше, чем для видимого света, а пучок должен быть когерентным на ширине щели, что не является простой задачей для лабораторных источников рентгеновского излучения. Например, $z_d = 25$ м при $d = 50$ мкм и $\lambda = 0.05$ нм ($E = 25$ кэВ). То есть для щелей относительно больших размеров волновые свойства излучения проявляются на очень больших расстояниях. Тем не менее волновые свойства СИ источников третьего поколения экспериментально наблюдались при дифракции на щелях размером от 10 до 100 мкм и использовались для измерения степени когерентности СИ [2–4].

Расходящиеся пучки от двух очень узких щелей, расположенных близко друг к другу, перекрываются и создают интерференционную картину простого типа в виде серии светлых и темных полос. В области видимого света такой эксперимент был впервые выполнен Томасом Юнгом в начале XIX века, а с когерентным СИ — в 2001 г. [5].

Тот факт, что интерференция жесткого СИ при его распространении в воздухе наблюдается на

относительно больших расстояниях, создает определенные неудобства для экспериментов. С другой стороны, для СИ существует эффект дифракции в монокристаллах, период кристаллической решетки которых лишь немного превосходит длину волны СИ. Первоначально, т.е. в первой половине XX века, теория дифракции СИ в монокристаллах была развита для плоской волны и формы кристалла с плоскими входной и выходной поверхностями. Затем, в 1961 г., была построена теория для сферической волны методом преобразования Фурье, а позднее и в общем случае на основе решения уравнений Такаги [6, 7].

Особенностью двухволновой рентгеновской дифракции сферической волны на кристаллической решетке является то, что излучение от вторичного источника (например, узкой щели) распределяется внутри треугольника Бормана с углом $2\theta_B$, где θ_B – угол Брэгга, который определяется из условия $2a \sin \theta_B = n\lambda$. Здесь a – межплоскостное расстояние для системы плоскостей, на которой происходит дифракция, n – целое число (порядок отражения). Угол Брэгга для типичных значений параметров дифракции имеет относительно большое значение и может быть равен десяти градусам и больше.

По этой причине два пучка от вторичных источников малого размера перекрываются очень быстро и могут создавать в кристалле интерференционную картину не хуже, чем при распространении в воздухе. Этот факт использовали при построении теории двухщелевого интерферометра для отраженного пучка при дифракции в монокристалле. Расчет был выполнен с использованием функции влияния (пропагатора) кристалла для уравнений Такаги. Главным результатом работы является формула для периода интерференционных полос [8].

Позднее было показано, что такого же типа интерференционную картину можно получить с одной щелью и двумя кристаллами, между которыми есть небольшой слой воздуха [9], а также с использованием билинзового интерферометра [10] на основе составных преломляющих линз [11]. При этом период интерференционных полос оказывается тем же самым. В этих работах было показано, что кристалл в условиях дифракции на кристаллической решетке и в отраженном пучке работает весьма аналогично воздуху. При этом роль расстояния после рассеивающего объекта берет на себя толщина кристаллической пластинки. То есть интерференционную картину можно получить практически на нулевом расстоянии.

Когерентная дифракция на щели конечных размеров в условиях дифракции на атомной решетке в монокристалле изучалась теоретически более 50 лет назад как с помощью решения уравнений Такаги [12], так и с помощью пропагатора кристалла [13, 14]. Решения носили формальный характер,

аналогия с дифракцией на щели в воздухе детально не анализировалась, т.е. была представлена демонстрация только того факта, что задача имеет решение. Эксперименты для такой системы до сих пор не проводились по причине отсутствия когерентных пучков нужного размера и сложности постановки эксперимента без понимания цели и мотивации. Интересно, что в [12] впервые сформулирован метод численного расчета уравнений Такаги, в последующие годы широко используемый в большом числе публикаций при анализе изображений различных дефектов кристаллической решетки. Недавно этот метод получил дальнейшее развитие с целью использовать его для кристаллов произвольной формы [15].

Главный результат данной работы состоит в детальном анализе аналогии между двумя средами: воздухом и дифракцией на кристаллической решетке в отраженном пучке для относительно простого эффекта дифракции плоской волны на щели конечных размеров. Эта аналогия имеет большое практическое значение, так как очень многие интерференционные эффекты, которые относительно трудно наблюдать при регистрации в воздухе, могут быть использованы в условиях дифракции плоской волны в кристалле в отраженном пучке.

Указанные две среды все же не во всем совпадают. Среди различий самыми существенными являются следующие. Первое состоит в том, что при дифракции в кристалле возникают два поля с разными коэффициентами преломления, что приводит к мелким экстинкционным колебаниям интенсивности. Этот эффект нас интересовать не будет. Его нет при дифракции на щели в воздухе, а в кристалле в данном случае он не интересен. Второе различие приводит к тому, что нас будет интересовать лишь область дифракции Френеля. Область ближнего поля тривиальна, хоть и различается, а в области дальнего поля кристалл от воздуха отличается тем, что он поглощает излучение. Здесь главную роль играет эффект Бормана [6, 7], благодаря которому излучение остается лишь там, где поглощение минимально.

Все численные расчеты выполнены с помощью программы XRWP [16], разработанной для решения широкого круга задач рентгеновской оптики как с кристаллами, так и без них. Программа свободно распространяется в интернете и имеет подробное описание для самостоятельного обучения работы с ней. Все что требуется – это правильное понимание условий задачи и способность понять результаты расчетов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ЕЕ РЕШЕНИЯ

Часть возможной экспериментальной схемы, рассмотренной в данной работе, показана на рис. 1.

Излучение от источника СИ с малыми поперечными размерами, расположенного на достаточно большом расстоянии (не показан), проходит монохроматор (1), который не меняет пространственные свойства пучка СИ. Затем оно ограничивается щелью (2), далее стоит кристалл (3) в положении дифракционного отражения. Предполагается симметричный случай дифракции по Лауэ. При этом поверхности кристаллической пластинки составляют угол θ_B с направлением падающего на щель пучка СИ. Детектор (4) регистрирует отраженное излучение.

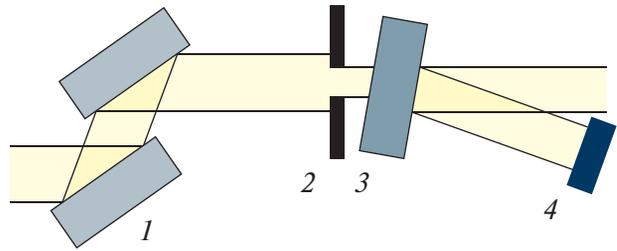


Рис. 1. Часть схемы эксперимента (без источника): 1 – монохроматор, 2 – щель, 3 – монокристалл, 4 – детектор.

При дифракции на щели в воздухе кристалла нет, и детектор регистрирует прошедший через щель пучок на относительно большом расстоянии от щели. Предполагается, что монохроматор выделяет достаточно узкую линию в спектре СИ, и учет этого спектра не меняет результат расчета для монохроматического излучения. Но это не всегда так, поскольку в кристаллах весьма высока чувствительность дифракции СИ к изменению длины волны излучения. Однако учет спектра имеет смысл при детальном сравнении результатов расчета с экспериментом.

Формально высокая монохроматичность может быть достигнута за счет использования более высоких порядков отражения в монохроматоре по сравнению с кристаллом-образцом. Рекордом является монохроматизация с помощью дифракции в кристаллах до ширины спектра 5×10^{-7} кэВ, достигнутая при энергии 14.4 кэВ мессбауэровского ядерного перехода изотопа Fe^{57} [17]. Такого же уровня монохроматизация возможна для любой энергии фотонов.

Решение уравнений Максвелла для распространения СИ в воздухе в параксиальном приближении получается в виде свертки волновой функции СИ с пропагатором Френеля. Свертку наиболее быстро и просто вычислять методом двойного преобразования Фурье с применением метода быстрого преобразования Фурье [18]. В рассматриваемом случае дифракция происходит в плоскости (x, z) , и от координаты y результат не зависит. Ось z совпадает с направлением распространения пучка, а ось x перпендикулярна оси z .

Расчет проводили в три этапа. Сначала вычисляли преобразование Фурье волновой функции после щели. Потом результат умножали на образ Фурье пропагатора (ОФП) Френеля:

$$P(q, z) = \exp(-i(\lambda z/4\pi) q^2), \quad (1)$$

где $z = z_2 - z_1$, $z_{1,2}$ – начальное и конечное расстояния в пустом пространстве. В данном случае $z_1 = 0$. Затем вычисляли обратное преобразование Фурье.

Расчет дифракции в кристалле делали по такой же схеме, только ОФП Френеля заменили на

решение дифракционной задачи для плоских волн при произвольном отклонении направления волнового вектора от точного направления, удовлетворяющего условию Брэгга. Это решение получено еще в начале XX века и подробно описано в учебниках [6, 7]. Как показано в [9, 10], разумно сразу рассматривать матрицу (2×2) , так как волновая функция в кристалле имеет две компоненты соответственно для проходящего и отраженного пучков.

В данной работе рассмотрим только переход из падающего в отраженный пучок. Соответственно, ОФП кристалла для такого процесса имеет вид

$$P_c(q, t_c) = F(q)(X_h/2g)[\exp(i(A + G)) - \exp(i(A - G))], \quad (2)$$

где

$$A = (X_0 + \alpha_q)t_c/2\gamma_0, \quad g = (\alpha_q^2 + X^2)^{1/2}, \quad (3)$$

$$G = gt_c/2\gamma_0, \quad X = (X_h X_{-h})^{1/2}, \quad \alpha_q = (q - q_0)\sin(2\theta_B), \quad (4)$$

$$F(q) = \exp(-iq t_c \sin\theta_B). \quad (5)$$

Здесь t_c – толщина кристалла, $X_{0,h,-h} = K\chi_{0,h,-h}$, $\chi_{0,h,-h}$ – параметры дифракции, т.е. компоненты Фурье поляризуемости кристалла на векторах обратной решетки $\mathbf{0}, \mathbf{h}, -\mathbf{h}$, $\gamma_0 = \cos\theta_B$, $q_0 = K\theta_0$, θ_0 – угол отклонения кристалла от точного брэгговского положения, $K = 2\pi/\lambda$ – волновое число. Функция $F(q)$ вводится для того, чтобы сместить начало координат в середину основания треугольника Бормана. Формулы выписаны для оси, перпендикулярной направлению отраженного пучка. Для удобства дальнейшего изложения предположим, что $\text{Re}(X) > 0$.

Сам пропагатор кристалла вычисляется через обратное преобразование Фурье функции $P_c(q, t_c)$ (2). Он имеет аналитический вид через функцию Бесселя нулевого порядка [19, 20]. Однако для поставленных целей удобнее анализировать аналогию

между ОФП Френеля и ОФП кристалла. Процедура расчета в обоих случаях одна и та же, отличие заключается только в различии формул (1) и (2)–(5). В формуле (1) имеем экспоненту, аргумент которой пропорционален q^2 . В формулах (2)–(5) такой аргумент тоже присутствует и симметричен, при $q_0 = 0$, но в ограниченной области значений q , когда $|\alpha_q| < \text{Re}(X)$. Если плоская волна падает на щель, $q = 0$ до щели. После щели в интеграле появляется узкая область интегрирования по q , причем чем шире щель, тем меньше размер этой области. То есть для широкой щели малые значения q имеют приоритет.

Интересно сравнить коэффициенты перед q^2 в аргументе экспонент с тем, чтобы определить, какой параметр в ОФП кристалла является аналогом расстояния в ОФП Френеля. Расчет показывает, что в кристалле роль расстояния играет параметр

$$z_c = 2\sin^2\theta_B \cos\theta_B t_c / \text{Re}(\chi), \quad \chi = X/K. \quad (6)$$

Эта формула получается из сравнения коэффициента при q^2 в аргументе экспоненты в (1) и коэффициента при q^2 в разложении параметра G в (4) в степенной ряд по q^2 при $q_0 = 0$. Определенное различие между средами все же есть, так как в кристалле пропагатор имеет две экспоненты, а не одну, как в воздухе. Соответственно, для плоской волны (очень широкая щель) квадрат модуля функции $P_c(q, t_c)$ (2) пропорционален множителю $\sin^2(G)$, который осциллирует при увеличении толщины t_c с периодом $\Lambda_c = \lambda \cos\theta_B / \text{Re}(\chi)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Формулы предыдущего раздела записаны для плоской падающей волны. Известно, что для сферической волны от точечного источника, расположенного на расстоянии z_0 от щели, результат расчета фазового контраста [21] будет такой же, как и для плоской волны при расстоянии $z = z_0 z_1 / z_r$, где $z_r = z_0 + z_1$, z_1 – расстояние от щели до детектора, с тем отличием, что картина будет иметь ширину, увеличенную на коэффициент z_r / z_0 . Видно, что при условии $z_0 \gg z_1$ параметр z слабо отличается от z_1 . Такая же ситуация имеет место при дифракции на щели в воздухе, так как указанные формулы соответствуют геометрической оптике. По этой причине достаточно сделать расчет для падающей плоской волны.

Дифракцию в кристаллах будем анализировать по результатам расчетов для падающей плоской волны, точнее, при условии $z_0 \gg z_1$, где расстояние z_1 пересчитывается из толщины кристалла по формуле (6). Практически такой случай можно реализовать, используя составную преломляющую линзу [22]. Для сферической волны в кристалле реализуется эффект дифракционной фокусировки [23], не

имеющий аналога в воздухе. При некоторой комбинации параметров этот эффект может испортить аналогию кристалла с воздухом при дифракции на щели относительно большого размера.

Эффект дифракции плоской волны света на щели детально рассматривается во всех учебниках по оптике. Тем не менее полномасштабное численное моделирование до сих пор не обсуждалось, а для детального сравнения это необходимо. Для СИ формулы аналогичны видимому свету. Зависимость волновой функции СИ $\psi(x, z)$ от x находим как интеграл от пропагатора Френеля $P(x - x_1, z)$ по конечному интервалу переменной x_1 . Эта зависимость симметричная, и наиболее интересной является интенсивность в точке $x = 0$ в зависимости от z . В этом случае волновая функция СИ имеет вид

$$\psi(0, z) = (2/i)^{1/2} [C(r) + iS(r)], \quad (7)$$

$$r = (z_d/z)^{1/2}, \quad z_d = d^2/2\lambda,$$

где $C(r)$ и $S(r)$ – косинус- и синус-интегралы Френеля, т.е. интегралы по переменной s от 0 до r для функций $\cos(\pi s^2/2)$ и $\sin(\pi s^2/2)$.

Относительная интенсивность $I_R(0, z)/I_0$ равна сумме квадратов C и S , умноженной на 2. При $z = 0$ она равна единице, и с ростом z сначала осциллирует с мелким шагом и малой амплитудой. Постепенно шаг осцилляций увеличивается, амплитуда возрастает до максимума, а затем монотонно стремится к нулю. Параметр z_d называют дифракционной длиной, он соответствует точке максимума для вклада от косинуса интеграла Френеля, максимум интенсивности достигается примерно при $z_m = 0.7z_d$.

Функция $I_R(0, z)/I_0$ показана на рис. 2 (кривая 1). Кривые 2, 3 показывают вклады в эту функцию от косинус- и синус-интегралов Френеля. Расчет выполнен для ширины щели $d = 50$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ ($\lambda = 0.0496$ нм). В этом случае $z_d = 25.2$ м, $z_m = 17.6$ м. Так как интегральная по x интенсивность не зависит от z , то увеличение максимума сопровождается сжатием пучка СИ. Этот факт демонстрирует рис. 3, где показана полная зависимость $I_R(x, z)/I_0$ в интервале расстояний от 0 до 40 м. На этом рисунке видно, что пучок начинает расширяться практически сразу, т.е. на малых расстояниях от щели, но интенсивность за пределами щели очень слабая.

Область ближнего поля, где пучок слабо меняется согласно геометрической оптике, имеет относительно малые размеры. В области дифракции Френеля имеет место сильная интерференция, источником которой являются края щели, где происходит резкая смена режимов однородности пространства. Наиболее интересным является эффект сжатия пучка с увеличением интенсивности

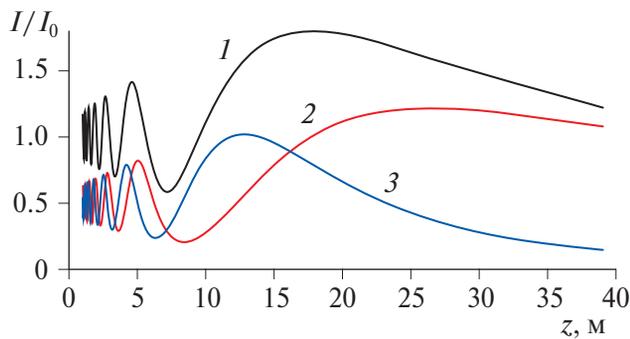


Рис. 2. Относительная интенсивность пучка СИ в центре щели в зависимости от расстояния до детектора (I) и вклады в нее от косинуса (2) и синуса (3) для $d = 50$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ.

при $z = z_m$. При этом щель работает как слабо фокусирующий оптический прибор. Компьютерный расчет, представленный на рис. 3–5, выполнен по программе XRWP. Все детали расчета можно найти на сайте программы [16], включая теоретические формулы и примеры решения различных задач. Для расчета использовали сетку точек с шагом 0.1 мкм и числом $2^{15} = 32768$. Рисунок 3 выполнен по матрице с числом точек 401×401 , а время расчета составило несколько секунд.

На рис. 4 представлено аналогичное распределение интенсивности, но для случая, когда сразу после щели пучок СИ попадает в монокристалл кремния, установленный в точном брэгговском положении для отражения 220. Поэтому вместо расстояния z по вертикальной оси показана толщина кристалла t_c . Параметры дифракции вычисляли с помощью онлайн-программы [24]. При этом $\theta_B = 7.42^\circ$, $\text{Re}(\chi) = 9.34 \times 10^{-7}$, $\Lambda_c = 52.7$ мкм. Из-за эффекта экстинкции картинка получается полосатой. Однако если следить за распределением интенсивности в максимумах экстинкционных биений, то можно заметить некоторую аналогию с дифракцией на щели в воздухе, показанной на рис. 3. Рисунок выполнен на матрице с числом точек 801×801 . Время расчета соответственно увеличилось до нескольких минут.

Наиболее полное соответствие толщины монокристалла t_c расстоянию в воздухе z наблюдается в области главного максимума. Согласно (6) для данного случая это соответствие определяется формулой $t_c = 2.82 \times 10^{-5} z$. Для $z = 17.6$ м получаем значение $t_c = 0.496$ мм, что полностью соответствует расчету. Максимальное значение t_c , однако, несколько меньше из-за поглощения СИ в монокристалле. В области малых толщин аналогия не полная по той причине, что в монокристалле изменения, связанные со скачком однородности пространства на краях щели, распространяются внутри треугольника Бормана с углом $2\theta_B$. Пока эти

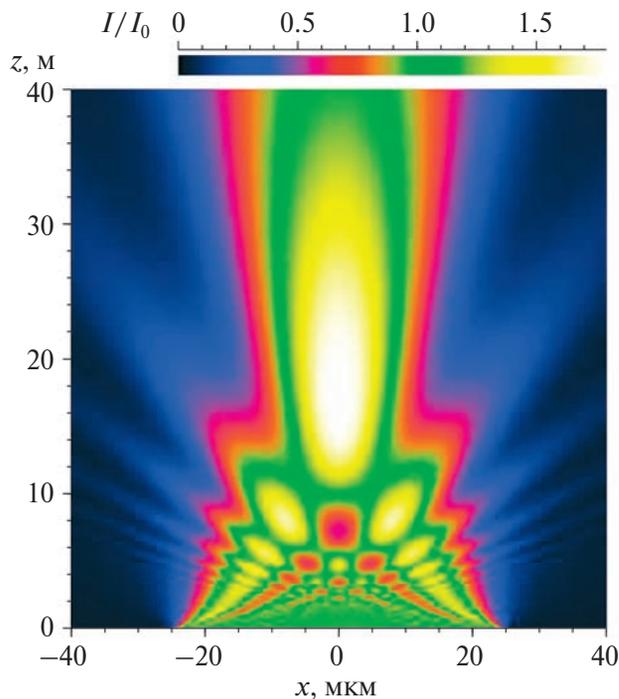


Рис. 3. Зависимость от x относительной интенсивности пучка СИ в области расстояний, соответствующей дифракции Френеля при $d = 50$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ.

треугольники не пересекаются, никакой интерференции нет, и влияние щели никак себя не проявляет. В рассмотренном случае они пересекаются как раз перед главным максимумом.

На рис. 5 показан результат расчета для размера щели $d = 100$ мкм. Параметр z_m пропорционален d^2 и увеличился в 4 раза по сравнению с предыдущим вариантом. А толщина монокристалла, при которой пересекаются треугольники Бормана, увеличилась всего в 2 раза. Поэтому наблюдается не только главный максимум, но и несколько тех, которые ему предшествовали на рис. 3. Здесь картинка показана на матрице с числом точек 901×901 . Отметим, что центральный максимум не соответствует наибольшей относительной интенсивности. Она наблюдается при меньших толщинах. Причина все та же — поглощение СИ в кристалле. Ослабление интенсивности из-за нормального поглощения для $t_c = 2$ мм равно $\exp(-\mu_0 t_c) = 0.367$. На самом деле значение в максимуме несколько выше, так как часть излучения слабо поглощается из-за эффекта Бормана.

Для размера щели 25 мкм и меньше, наоборот, даже главный максимум не попадает в область перекрытия треугольников Бормана с вершинами на краях щели, и в области интерференции сразу наблюдаются начало области дальнего поля

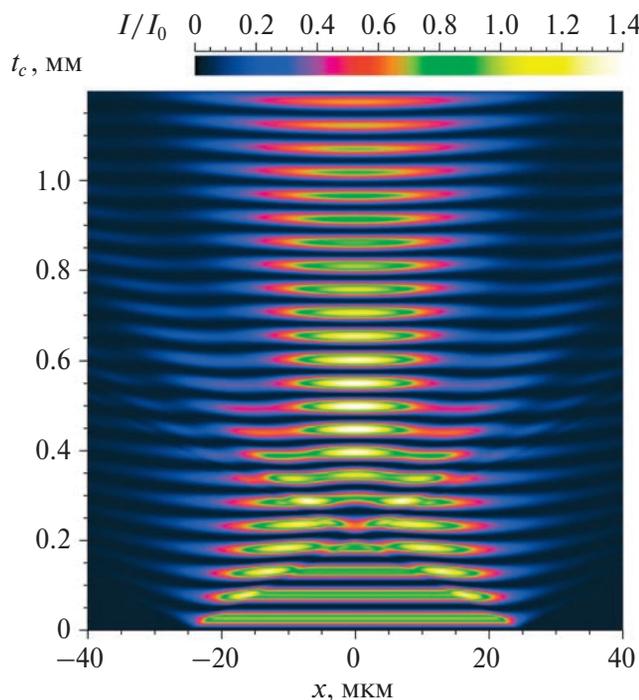


Рис. 4. Зависимость от x относительной интенсивности отраженного (220) пучка СИ при дифракции в монокристалле кремния для области толщин, соответствующей дифракции Френеля при $d = 50$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ.

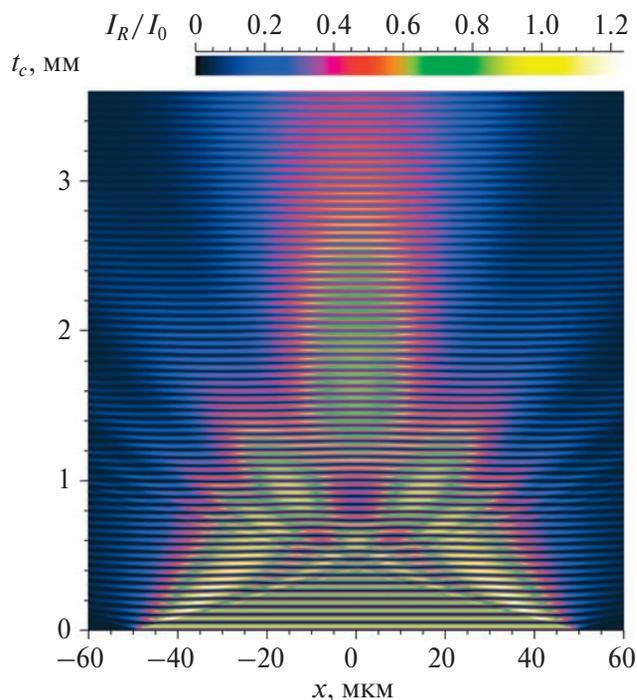


Рис. 5. Зависимость от x относительной интенсивности отраженного (220) пучка СИ при дифракции в монокристалле кремния для области толщин, соответствующей дифракции Френеля при $d = 100$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ.

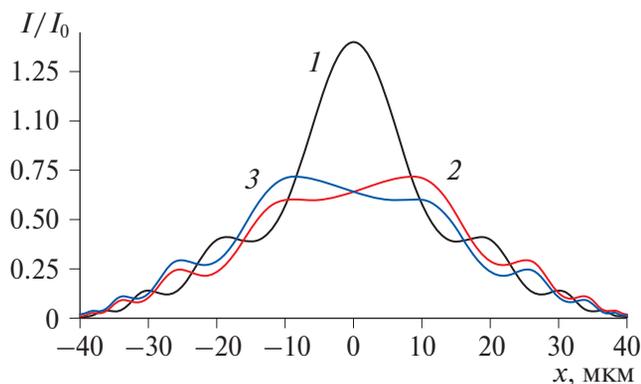


Рис. 6. Зависимость от x относительной интенсивности отраженного (220) пучка СИ при дифракции в монокристалле кремния при $d = 50$ мкм и энергии фотонов 25 кэВ, толщина кристалла 500 мкм; 1 – точное угловое положение, 2, 3 – поворот кристалла из точного положения на угол 5×10^{-7} рад в разные стороны.

и расширение пучка СИ. То есть щель работает как вторичный источник, и результаты расчета близки к полученным Като еще в 1961 г. [25].

Результаты расчетов для других энергий фотонов показывают распределения весьма близкие к тем, что представлены на рис. 4 и 5, но для других

толщин кристаллов. Дело в том, что коэффициент пропорциональности между расстоянием z и толщиной кристалла t_c в формуле (6) слабо зависит от энергии, так как $\sin\theta_B$ пропорционален λ , а $\text{Re}(\chi)$ пропорциональна λ^2 . Но дифракционная длина, т.е. расстояние, соответствующее центру области дифракции Френеля, обратно пропорциональна λ и уменьшается при уменьшении энергии фотонов. Поглощение в кристалле при этом, наоборот, возрастает. Но его роль не очень велика из-за эффекта Бормана.

До сих пор предполагалось, что кристалл выставлен в точном угловом положении для дифракции на кристаллической решетке. Естественно, возникает вопрос о том, с какой точностью это угловое положение должно быть выставлено для того, чтобы обсуждаемое соответствие не нарушалось. Получить аналитический ответ на этот вопрос пока не удалось, но численное моделирование способно дать ответ. На рис. 6 показаны три кривые для энергии фотонов 25 кэВ кристалла кремния толщиной 500 мкм и (220) отражения. Кривая 1 соответствует рис. 4 для указанной толщины, кривые 2, 3 получены при повороте кристалла на угол 5×10^{-7} рад относительно точного угла, удовлетворяющего условию Брэгга, в разные стороны. Кривые становятся асимметричными и зеркально отражаются при смене знака угла поворота.

Как следует из расчетов, правильная дифракция происходит в очень узкой угловой области, которая уменьшается при увеличении энергии фотонов. Такая высокая чувствительность к угловому положению кристалла вообще характерна для лауэ-дифракции в относительно толстых кристаллах.

Работа В.Г. Кона выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-1362. Работа И.А. Смирновой выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. 7th ed. Cambridge: University Press, 2002. 952 p.
2. *Kohn V., Snigireva I., Snigirev A.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 2745.
3. *Kohn V., Snigireva I., Snigirev A.* // Opt. Commun. 2001. V. 198. P. 293.
4. *Snigireva I., Kohn V., Snigirev A.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2001. V. 467–468. P. 925.
5. *Leitenberger W., Kuznetsov S.M., Snigirev A.* // Opt. Commun. 2001. V. 191. P. 91.
6. *Authier A.* Dynamical Theory of X-ray Diffraction. 3rd ed. Oxford University Press, 2005. 696 p.
7. *Pinsker Z.G.* Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals. Springer-Verlag, 1978. 390 p.
8. *Balyan M.K.* // Acta Cryst. A. 2010. V. 66. P. 660. <https://doi.org/10.1107/S0108767310035944>
9. *Кон В.Г., Смирнова И.А.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. С. 185. <https://doi.org/10.31857/S0023476122020084>
10. *Kohn V.G., Smirnova I.A.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1068. <https://doi.org/10.1134/S1063774522070446>
11. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 064801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.064801>
12. *Authier A., Malgrange C., Tournarie M.* // Acta Cryst. A. 1968. V. 24. P. 126. <https://doi.org/10.1107/S0567739468000161>
13. *Слободецкий И.Ш., Чуховский Ф.Н.* // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 1101.
14. *Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 107. С. 229.
15. *Кон В.Г.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. С. 196. <https://doi.org/10.31857/S002347612302008X>
16. *Кон В.Г.* <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp.htm>
17. *Toellner T.S.* // Hyperfine Interact. 2000. V. 125. P. 3.
18. *Cooley J.W., Tukey J.W.* // Math. Comput. 1965. V. 19. P. 297.
19. *Слободецкий И.Ш., Чуховский Ф.Н., Инденбом В.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 8. С. 90.
20. *Authier A., Simon D.* // Acta Cryst. A. 1968. V. 24. P. 517.
21. *Kohn V.G., Argunova T.S., Je J.H.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 442002(3). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/44/442002>
22. *Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B.* // Nature (London). 1996. V. 384. P. 49.
23. *Афанасьев А.М., Кон В.Г.* // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 1775.
24. *Кон В.Г.* // <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/3-difpar.htm>
25. *Kato N.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 627. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001947>

THE THEORY OF SYNCHROTRON RADIATION LIMITED BEAMS DIFFRACTION IN SINGLE CRYSTAL IN THE LAUE CASE

© 2024 V. G. Kohn^a, I. A. Smirnova^{b,*}

^aNational Research Centre “Kurchatov Institute,” 123182 Moscow, Russia,

^bInstitute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Russia

*e-mail: irina@issp.ac.r

The features of the Bragg diffraction of coherent synchrotron radiation on the atomic lattice of a single crystal in the Laue geometry are studied theoretically, provided that the radiation beam is limited by a relatively large slit placed in front of the crystal. The method of numerical simulation is used and dependences of the intensity distribution are obtained for various thicknesses of the crystal. It is shown that the slit edges introduce inhomogeneous intensity distortions inside the Borrmann triangles with an angle of $2\theta_B$, where θ_B is the Bragg angle. In the area where the triangles intersect, the intensity distribution is similar to that for diffraction by a slit in air at a certain (large) distance. An equation for the correspondence between the distance and the thickness of the crystal is obtained, which describes well the results of numerical calculations.

Установление различных видов симметрии может быть разбито на два больших раздела соответственно тому, идет ли речь об определении симметрии некоторой ограниченной системы, или системы, которую можно считать неограниченной. Мы здесь займемся только конечными системами.

Пьер Кюри (1966)

ПРИНЦИП КЮРИ И СИСТЕМА ШУБНИКОВА – К ДАЛЬНЕЙШЕМУ РАЗВИТИЮ ИХ ИДЕЙ

© 2024 г. Б. Левин*

Израиль

*E-mail: levinber@yandex.com

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 17.06.2023 г.

Принцип Кюри, устанавливающий связь между симметриями причины и ее следствия, изначально разработан в приложении к ограниченным телам (кристаллам), но сам Пьер Кюри отметил возможность развития его на протяженные среды. Это направление начато работами А.В. Шубникова (кристаллическая среда) и И.И. Шафрановского (маточный раствор), и оно требует своего развития. Сопоставляются системы предельных видов симметрий для ограниченных тел и протяженных сред. Первая из них частично увязана с системой симметрий точечных групп кристаллов. Для второй, в дополнение к известным данным Кюри и Шубникова, теоретически обосновывается введение новых видов предельных симметрий, а также предлагается их общая систематизация.

DOI: 10.31857/S0023476124030026, EDN: XPORFE

ВВЕДЕНИЕ

Историческая база. В конце XIX века великий физик Пьер Кюри обобщил совместные с его братом Жаком глубокие кристаллографические исследования, открывшие явление пьезоэффекта. Это философское обобщение привело Пьера Кюри к серии научных прорывов:

– понятие “симметрия”, ранее относимое только к вещественным объектам, было распространено на область физических полей;

– для фиксации полевой симметрии введено понятие предельной симметрии, т.е. симметрии с бесконечно малыми шагами;

– выявлены, описаны и сведены в систему виды этой предельной симметрии;

– на базе предыдущих трех пунктов сформулировано положение, связывающее симметрии причины и следствия, впоследствии обозначенное как “принцип Кюри”.

Такие достижения не были оценены современниками – это отмечали В.И. Вернадский [1, стр. 177] и А.В. Шубников [2, стр. 133]. Идеи Кюри были подхвачены только в середине XX века, да и то лишь некоторыми учеными, конкретно в России – академиком А.В. Шубниковым и профессором И.И. Шафрановским. Их работы были мощными рывками в развитии идей французского ученого, но после их ухода закончился и этот кратковременный ренессанс 40–70-х гг. прошлого века. Редкие статьи следующего периода лишь использовали разработки И.И. Шафрановского [3] о зависимости морфологии кристаллов от движения маточной среды в свете принципа Кюри, но дальнейшего развития этого направления не происходило.

В последние годы появление нескольких публикаций по данной теме [4–9] может свидетельствовать о возвращении интереса к дальнейшему развитию принципа Кюри. Но пока что излагались

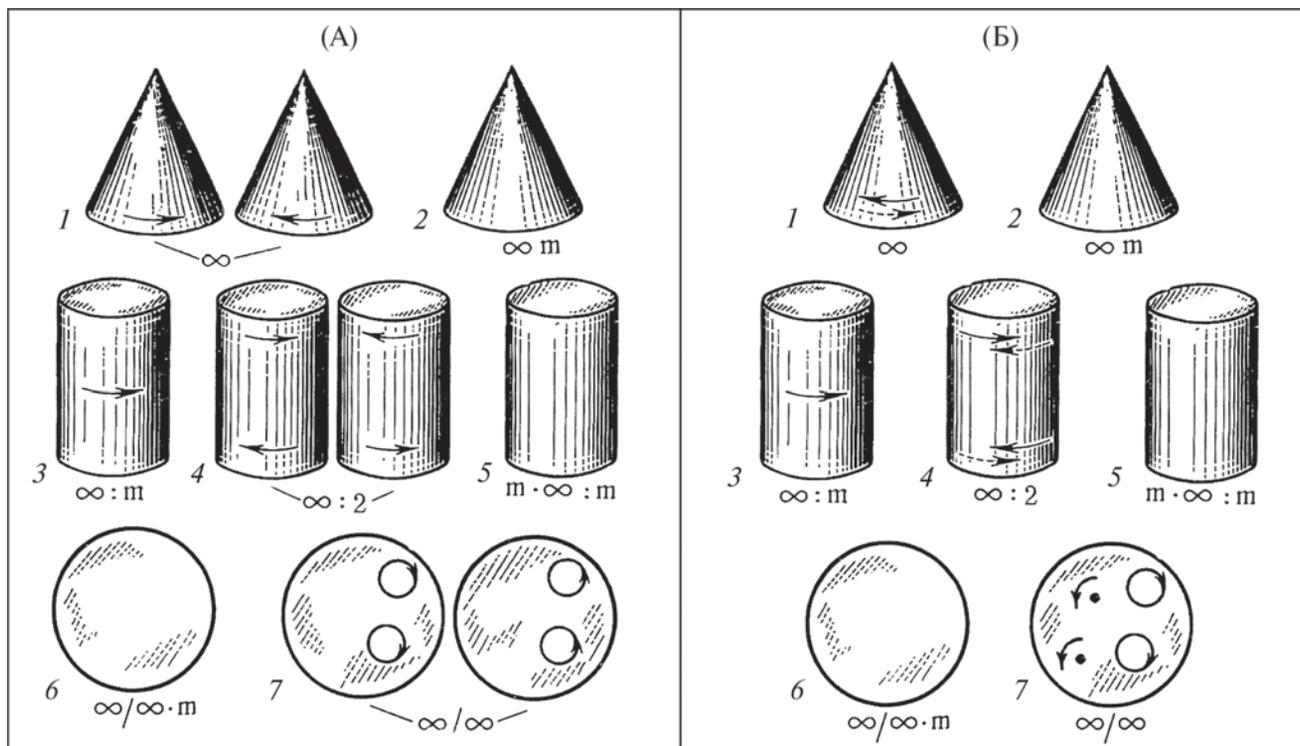


Рис. 1. Предельные точечные группы Кюри, оформленные А.В. Шубниковым [10, рис. 1] (А); модифицированная схема Шубникова: энантиоморфные формы объединены в одну фигуру, двойственность которой показана двойными, разнонаправленными стрелками (Б): 1 – вращающийся конус L_∞ ; 2 – простой конус $L_\infty P$; 3 – вращающийся цилиндр $L_\infty PC$; 4 – закрученный цилиндр $L_\infty L_2$; 5 – простой цилиндр $L_\infty L_2 PPS$; 6 – простой шар $\infty L_\infty PC$; 7 – шар с закрученными диаметрами ∞L_∞ . В тексте слово “простой” может опускаться.

только предварительные подходы на уровне эмпирики. Требуется идти дальше и развивать теоретическую базу, заложенную Кюри, Шубниковым и Шафрановским.

Выбор направления. Направление развития теоретической базы было определено самим Пьером Кюри (см. эпиграф). В нем Кюри ясно показал, что виды симметрии должны быть различными в двух разных сферах: *a* – в ограниченных телах и *b* – в протяженных сущностях. Вторые (*b*) – это разные среды или пространства, т.е. вещество, не имеющее границ. Сам принцип Кюри универсален и ожидаемо работает в обеих сферах, но условием его применения должен быть учет различий базы понятий для каждой из них. Для этого прежде всего необходимо такое различие выявить, сформулировать и обосновать. Этому и посвящена данная работа.

Стоит подчеркнуть удивительную ясность исследовательского мышления Кюри – четко привязав свою работу к сфере ограниченных тел, он в то же время указывает на наличие второй сферы, что следует расценивать как заявку на ее будущее развитие. К сожалению, эта заявка осталась нереализованной – после трагической гибели ее автора не нашлось продолжателя данного направления.

Мысль о возможности существования разных типов симметрий в статике и динамике просто потерялась, и указание Кюри на необходимость такого разделения осталось вне научного внимания. Последовательное разделение видов предельной симметрии Кюри по двум разным сферам их приложения и является задачей данной работы. Главная тема внутри этой задачи – выявление и систематизация предельных форм симметрии неограниченных пространств. При этом вырисовывается необходимость введения новых форм предельных симметрий, о некоторых из них упоминалось в [5, 9]. Но там они вводились на эмпирических основаниях, поэтому требуется их дальнейшее теоретическое обоснование.

Начнем с ограниченных тел, так как именно на них, по словам Кюри, выстроены его наработки. Стоит сначала приглядеться к их систематизации и, базируясь на этом, переходить в новую область – к неограниченным средам.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СИММЕТРИИ ОГРАНИЧЕННЫХ ТЕЛ

Имеющиеся систематизации предельных видов симметрии. Стандартный вид рисунков предельных

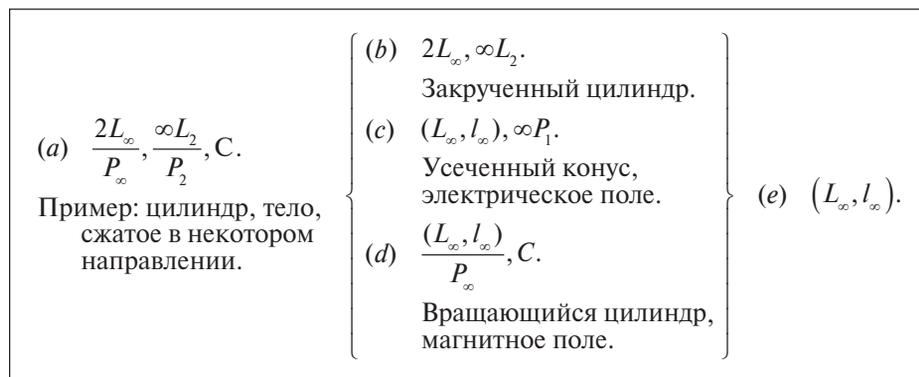


Рис. 2. Пять осевых групп Кюри [11, стр. 102].

форм симметрии Кюри от А.В. Шубникова [10] приведен на рис. 1А. Этот рисунок можно несколько упростить, убрав двойственность в энантиоморфных типах (рис. 1Б). На рис. 2 для сравнения приведено прямое фото этого же материала в виде, представленном в исходной статье Кюри [11], но за исключением шаровых групп – в том месте статьи речь идет только об осевых группах. Из приведенного сопоставления видно, что Шубников воплотил в запоминающиеся изображения то, что обозначил сам Кюри, хотя и с некоторой модификацией: усеченный конус Кюри превратился в обычный конус, а группу (e), оставшуюся у Кюри без фигурного обозначения, Шубников отобразил вращающимся конусом.

Вместе с тем систематизация предельных видов симметрии у Кюри и Шубникова различна, разница эта проявляется во внутренних взаимоотношениях предельных групп друг с другом. Кюри расположил данные в определенном системном порядке – левая группа имеет наиболее общий (высший) порядок, три средние группы равноправны (не подлежат подчинению друг другу), но каждая из них является подгруппой левой группы, а правая группа входит как подгруппа во все четыре предыдущие. Но после того как А.В. Шубников ввел и математически обосновал представление о полярных векторах, оказалось возможным представить групповые взаимоотношения несколько иначе – отделить друг от друга группы с полярными и биполярными осями, приняв, что они не могут быть подгруппами друг друга. При такой исходной позиции в схеме Кюри группа вращающегося конуса (e) становится подгруппой только группы конуса (c), потому что у всех остальных групп нет полярных осей. Цилиндрические группы (b) и (d) останутся подгруппами группы (a), но уже не будут связаны групповыми отношениями с (c) и (e).

Именно в таком взаимоотношении Шубников и расставил группы на своем рисунке – конусные группы, имеющие полярные оси, стоят в верхней строке, а цилиндрические группы (без

полярно-векторных осей) отделены от конусных и располагаются строкой ниже. Причем наиболее общие группы и в конусной, и в цилиндрической строках стоят справа, а те, что расположены левее в каждой строке, входят подгруппами в самые правые. Далее взаимоотношение групп и подгрупп по Кюри обозначим как группирование 1, а то же по Шубникову – как группирование 2.

О связи симметрий кристаллов с предельными видами симметрии. Уже у самого Кюри прослеживается мысль, что система предельных видов симметрии проецируется на точечные кристаллические группы сингоний средней категории. Эта мысль стала достаточно признанной примерно в последней четверти прошлого века, вплоть до включения предельных видов в общую таблицу точечных кристаллических форм в качестве нижнего завершения ее столбцов. Такова, например, таблица 7.1 в учебнике кристаллофизики Ю.И. Сиротина и М.П. Шаскольской [12].

Такая связь вполне конкретна для форм сингоний средней категории, недаром у Кюри подчеркиваются в этом плане осевые предельные группы. Для кубической сингонии и шаровых групп Кюри подобная связь все же достаточно проблематична, и для детализации этой проблемы здесь тоже стоит привести таблицу классов кристаллической симметрии (рис. 3). Расстановка столбцов в ней совпадает с группированием 1, но в обратном порядке: у Кюри (рис. 2) возрастание уровня групп шло справа налево, а в таблице – слева направо. То есть если абстрагироваться от полярности осей, то в каждой строке средней сингонии точечная группа столбца 1 с единственной осью является подгруппой в каждой группе из остальных столбцов справа от нее, так как у любой из них имеется продольная ось. А точечные группы в столбцах 2, 3, 4 независимы друг от друга, и каждая из них поодиночке является подгруппой группы столбца 5, поскольку содержит ту или иную часть элементов симметрии этой группы 5.

При подходе по схеме группирования 2 (рис. 1) групповая связь по полярности осей у столбцов несколько иная: 1 → 4, (2, 3) → 5, где стрелка указывает направление от подгруппы к более высокой группе, а запятая разделяет равноправные, не подчиненные друг другу группы. Если следовать ей, то можно расставить столбцы в порядке, отвечающем соотношениям групп у Шубникова: 1–4–2–3–5.

В целом при таком подходе не должно смущать то, что три предельные группы описываются как подвижные (вращающиеся или закрученные), в то время как симметрия точечных групп кристаллов статична. Во-первых, движения фигур вращения здесь в некоторой степени определенная формальность, они введены для понижения симметрии неподвижных фигур, чтобы свести их симметрию к определенной ступени симметрии кристаллов. А во-вторых, в самих кристаллах соответствующих столбцов их форма своими скошенными гранями может указывать на потенциальное направление вращения. К примеру, так же как форма храповика (или вертушки на флюгере) указывает на единственно возможное направление вращения даже при его (ее) неподвижности.

Вопрос о месте предельных шаровых групп сморится уже не столь явно. С позиции группирования 1 (при соподчинении полярных и биполярных групп друг другу) решение, кажется, выглядит тривиальным – простой шар, максимально насыщенный элементами симметрии, замыкает справа всю горизонталь групп кубической сингонии. При этом предельная группа шара с закрученными диаметрами (№ 7 на рис. 1) остается вообще не востребованной.

Однако отмечаются попытки найти ей место как раз в системе группирования 2 – путем разнесения порознь групп с полярными и биполярными осями. Так, в упомянутой выше таблице 7.1 простой шар помещен замыкающим в столбец планаксиального класса (биполярные оси), а шар с закрученными диаметрами завершает столбец планального класса (полярные оси). Такая узкая привязка двух шаровых предельных симметрий уже сама по себе может вызывать некоторые вопросы, например о причинах дискриминации остальных трех классов этой сингонии. Но главная проблема все же в другом. Дело в том, что закрученный цилиндр и полярная ось ни в коей мере не аналогичны. Общее для них – лишь отсутствие у обоих центра инверсии, но это еще не свидетельство их тождественности. Их различие вполне отчетливо – закрученный цилиндр имеет поперечные двойные оси симметрии, а полярная ось принципиально их лишена, иначе она просто не была бы полярной.

Рассуждая по аналогии, для полярно-осевых групп кубической сингонии их предельная группа симметрии должна бы быть шаром с полярно-векторными диаметрами, но таковой попросту невозможен. Симметрия конуса не вписывается как диаметр шара уже потому, что в шаре его точки-антиподы должны быть идентичными, т.е. повторять сами себя отражением в плоскости и/или разворотом по двойным осям. А для конуса такая ситуация полностью исключена, ибо он тогда перестает быть конусом.

Итак, шар с полярными диаметрами – это математический нонсенс. В силу этого представляется не очень уместным и рассмотренное выше группирование 1 для кубических структур, т.е. включение их полярных и планальных форм в единую линейку с тремя остальными формами для того, чтобы завершить таковую предельной симметрией простого шара. Это есть следствие того (стоит повторить еще раз), что в любом конкретном шаре нет места полярным диаметрам.

Если ставить вопрос об обязательности какого-то геометрического отображения предельной (шаровой) симметрии для кубических структур с полярными осями, то кажется возможным вариант с двумя концентрическими шарами (рис. 3). В такой двойной шаровой фигуре диаметры внутреннего шара, продолженные с одной стороны (и только с одной!) до пересечения с внешним шаром, могут считаться предельными аналогами полярных осей многогранников кубической сингонии. Данное сопоставление правомерно, потому что у каждого такого как бы несовершенного диаметра концы принципиально различны, что и определяет полярную ось¹.

Не исключено, что могут быть предложены какие-то другие варианты заполнения данной лакуны, может быть, даже более подходящие. Но этот вопрос не относится здесь к основным, ибо главное для настоящей статьи, как указано ранее, – решение проблемы видов предельной симметрии в неограниченных средах. К этому и перейдем, только прежде надо разобраться с одной из фигур предельной симметрии, не нашедшей тут себе места.

Вопрос о шаре с закрученными диаметрами. В итоге при всех приведенных выше выкладках шар с закрученными диаметрами остался ни к чему не пристроенным при любом группировании – ни по схеме 1, ни по схеме 2. Очевидно, его место – в системе для протяженных сред, тогда имеем первое явное различие двух систем предельных видов симметрии.

¹ Такое представление соответствует двум шарам – одному, описанному вокруг многогранника кубической сингонии, и второму, вписанному в него же. При этом полярные оси у этих фигур будут одним своим концом касаться внешнего шара (описанного вокруг), а другим – внутреннего шара, аналогично тому, как изображено на рис. 3.

Сингонии	Ступени симметричности						
	Полярная	Центральная	Аксиальная	Планарная	Плاناксиальная	Инверсионная	Инверс.-планальн.
	1	2	3	4	5		
Моноклинно-триклинная	$C_1 - 1$	$C_i - \bar{1}$	$C_2 - 2$ 	$C_s - m$ 	$C_{2h} - 2/m$ 		
Ромбическая			$D_2 - 222$ 	$C_{2v} - mm$ 	$D_{2h} - mmm$ 		
Тригональная	$C_3 - 3$ 	$C_{3i} (S_6) - \bar{3}$ 	$D_3 - 32$ 	$C_{3v} - 3m$ 	$D_{3d} - \bar{3}m$ 		
Тетрагональная	$C_4 - 4$ 	$C_{4h} - 4/m$ 	$D_4 - 422$ 	$C_{4v} - 4mm$ 	$D_{4h} - 4/mmm$ 	$S_4 - \bar{4}$ 	$D_{2d} - \bar{4}2m$
Гексагональная	$C_6 - 6$ 	$C_{6h} - 6/m$ 	$D_6 - 622$ 	$C_{6v} - 6mm$ 	$D_{6h} - 6/mmm$ 	$C_{3h} - \bar{6}$ 	$D_{3h} - \bar{6}m2$
	∞ (e)	$\infty : m$ (d)	$\infty : 2$ (b)	∞m (c)	$m \cdot \infty : m$ (a)		
Кубическая	$T - 23$ 	$Th - m\bar{3}$ 	$O - 432$ 	$Td - \bar{4}3m$ 	$Oh - m\bar{3}m$ 		
				Двойной шар	$\infty / \infty \cdot m$		

Рис. 3. Связь 32-точечных групп кристаллической симметрии с предельными группами симметрии Кюри–Шубникова. Основа таблицы – из учебника И. Костова [13, стр. 92]. Добавлены номера столбцов и предельные группы с упрощенного рисунка по А.В. Шубникову (рис. 1Б) вместе с буквенной индексацией их по П. Кюри (рис. 2).

Для подтверждения или опровержения этого вывода детальнее рассмотрим текст статьи Кюри [11] — нет ли там какого-либо серьезного обоснования включения разбираемой фигуры именно в систему предельных симметрий ограниченных тел. В ней на стр. 100 приведен список симметрий из 19 позиций. В нем перемежаются и точечные кристаллические группы, и предельные виды симметрий. Последние две позиции заняты как раз шарами: № 18 — интересующий нас шар с закрученными диаметрами, № 19 — простой шар. Далее Кюри оперирует этими номерами позиций, и отсылка (19) встречается многократно, а (18) отмечена только в перечне энантиоморфных форм и более нигде. Ни в каких построениях она не участвует, и ее попадание сюда, видимо, случайность. Ее место как раз в той сфере, которая, по указанию Кюри, не является темой его статьи.

При этом Кюри однозначно признает правомерность и необходимость подхода к этой же теме с принципиально другой стороны, но оставляет это на будущее: «*Мы здесь займемся только...*», а когда-нибудь (или у кого-нибудь) дойдут руки и до другой стороны вопроса.

* * *

Перейдем ко второму разделу, только в качестве подведения итогов этой части еще раз подчеркнем, что здесь указания движений ряда предельных форм симметрии (вращение, закручивание) в некоторой степени формальны, отражаются лишь в особых формах кристаллов. Это важно.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СИММЕТРИИ ПРОТЯЖЕННЫХ СРЕД

О принципе Кюри. Здесь прежде всего надо четко определиться с формулировкой принципа Кюри, ибо он является основой дальнейших выводов. Сам Пьер Кюри не заявлял о принципе как таковом — он просто заложен в логику построений ученого. А.В. Шубников [10] выбрал одно место из статьи Кюри, отчасти адаптировал его и представил принцип Кюри так: «*Когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, их диссимметрии складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно*».

В этом определении второе предложение поясняет первое, дает его в более привычной форме, т.е. они попросту синонимичны. Это вытекает из того, что под диссимметрией здесь понимается простое отсутствие в конкретном проявлении каких-то элементов симметрии из всех возможных теоретически. Наконец, прямое следствие из приведенной формулировки таково: *Система,*

образованная двумя (или более) явлениями, может иметь только такие элементы симметрии, которые имеются у каждого из тех явлений.

Общая часть. За исходную базу для рассмотрения видов предельной симметрии в протяженных средах примем систему Кюри—Шубникова (рис. 1), памятуя, что она разработана для ограниченных тел и отчасти неплохо вписывается в систему 32 классов кристаллической симметрии (правда, не охватывая ее полностью). Далее потребуются выявлять, какие изменения в нее внесет протяженная среда.

Отметим, что в этом разделе указания на движения (вращения, скручивания, перемещения) работают во всей их полноте, и это есть существенное отличие предельных симметрий этого раздела от таковых же в предыдущем разделе. По сути этот факт впервые введен в рассмотрение А.В. Шубниковым [14], математически обосновавшим понятие векторов двух типов и тензоров двух типов. На рис. 4 представлена его схема этих четырех типов движений — именно движений в прямом смысле. Вслед за А.В. Шубниковым и в развитие его идей их стоит полноценно состыковать с предельными видами симметрий, что и будет показано далее.

Конкретика предельных симметрий протяженных сред. Начнем с трех простых форм из рис. 1. Простой шар (№ 6) отображает изотропную, покоящуюся среду (или хаотичную, броуновскую), в которой все направления идентичны, так же, как и в шаре одинаковы его диаметры. Простой конус (№ 2) отражает симметрию направленного движения — потока, и он по сути аналогия полярному вектору Шубникова. Если в предыдущем разделе полярный вектор сопоставлялся с неподвижной полярной осью из-за потенциальной возможности в ней внутреннего движения электронов, то для протяженных сред это движение явное, открытое. Простой цилиндр (№ 5) отражает симметрию колебательных процессов взад—вперед вдоль его оси. Он же в литературе соотнесен с полярным тензором сжатия—растяжения, но такое сопоставление требует серьезного рассмотрения, и оно будет приведено далее.

Итак, даже простые предельные формы, без дополняющих стрелок, здесь уже связаны с движением (шар — это нулевое движение). Тем более таковыми являются и стрелочные формы. Вращающийся цилиндр — это, по Шубникову, аксиальный вектор. Вращающийся конус есть объединение в одной фигуре двух векторов — полярного и аксиального, на что указал сам Шубников в более ранней работе [15, стр. 262–263].

Закрученному цилиндру соответствует аксиальный тензор, и шар с закрученными диаметрами (т.е. с диаметрами, являющимися аксиальными тензорами) — это среда, вращающая плоскость поляризации.

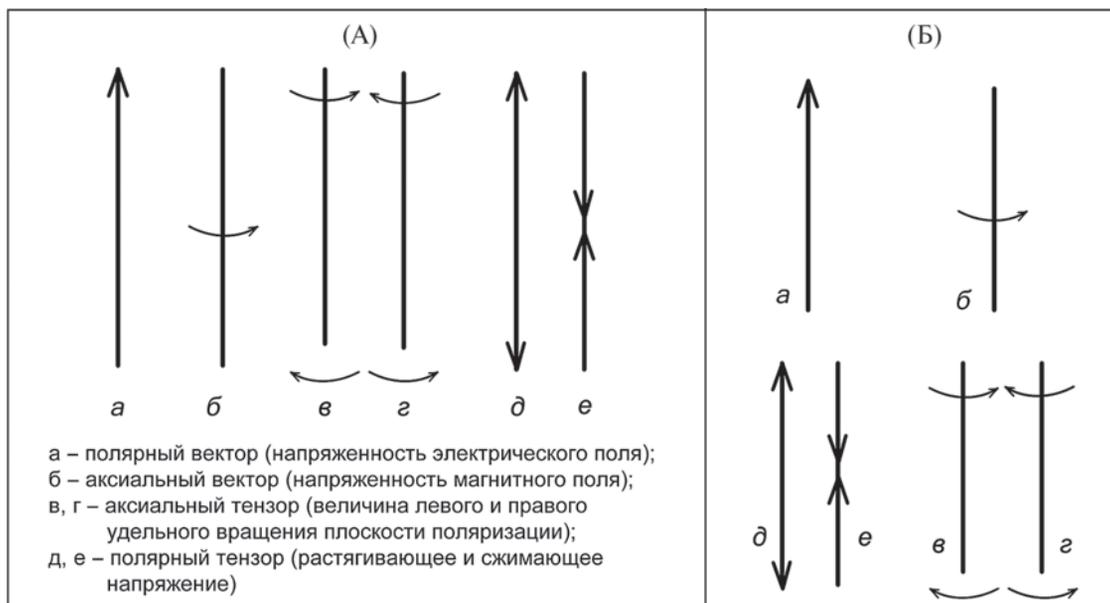


Рис. 4. Четыре типа движений по А.В. Шубникову (векторы и тензоры): А – исходный вариант [10, рис. 2]; Б – фигуры исходного рисунка (а) перегруппированы по системе матрицы: верхний ряд – векторы, нижний – тензоры; левый столбец – полярные сущности, правый – аксиальные.

Указанные различия в двух разбираемых сферах могут показаться формальными, но ими дело не ограничивается. Здесь, в комплексе предельных симметрий неограниченных сред, появляются новые их виды.

Вводная к выводам дополнительных предельных видов симметрии. Ниже разобрана пара особых случаев, описанных А.В. Шубниковым [10], но прежде требуются предварительные замечания к ним обоим. Эти особые случаи – суть мысленные опыты, иллюстрирующие принцип Кюри. Ситуации в них касаются пиро- и пьезоэффектов, относящихся к явлениям кристаллического плана, т.е. связанных с определенными элементами симметрии – полярными осями. Но все-таки они соотносятся не с кристаллическим телом (не с его формой, границами и размерами), а с кристаллическим веществом, т.е. со средой, не зависящей от тех или иных ограничений². Потому они и рассматриваются здесь, и выводы по ним, безусловно, относятся к данному разделу о безграничных средах. К тому же оба эти эффекта проявляются не в статике кристаллов, а в движениях внутри них, что еще ясней подчеркивает их позицию именно в данном разделе.

В этих обоих случаях и возникнет необходимость обратиться к принципу Кюри, приведенному выше. Поскольку в данном принципе речь идет о причинах и следствиях, то полезно изначально

воспринять немаловажное положение, которым сам Шубников предварил рассмотрение одного из описанных им опытов: *“Условимся за причину принимать все исходные данные, т.е. заданное, но пока еще никуда не приложенное напряжение t_{33} и заданный, но пока еще не напряженный и не деформированный кристалл, а за следствие то, что спрашивается, т.е. деформированный и напряженный кристалл”* [2, стр. 142].

Представляется верным принять за основу это положение не только для того конкретного опыта со сдавливанием кристалла, а вообще всегда. То есть включать в причины какого-то следствия все исходные данные, симметрия которых по принципу Кюри должна влиять на симметрию результата.

Дополнительный вид предельной симметрии – радиально-векторный шар. Эту ситуацию рассмотрим непосредственно по описанию Шубникова – по его развернутой цитате: *“Возьмем кристалл турмалина, который, как известно, обладает симметрией $3\text{-}m$ (одна ось симметрии третьего порядка и три пересекающиеся по ней, продольные, плоскости симметрии). Известно также, что турмалин при равномерном нагревании электрически поляризуется, т.е. в нем возникает однородное электрическое поле, направленное вдоль оси (пироэлектрический эффект). Мы уже видели выше, что однородное электрическое поле в каждой своей точке обладает симметрией $\infty\text{-}t$ пироэффект возможен также и в других*

² Понятие кристаллическая среда, не имеющая ограничений (в противовес реальному кристаллу, т.е. кристаллическому телу), введено тоже А.В. Шубниковым [16].

средах (кристаллах и текстурах), если по симметрии они принадлежат либо к группе ∞m , либо к одной из подгрупп (1, 2, 3... m, 2m, 3m, ...) этой группы максимальной симметрии" [2, стр. 138–139].

Итак, Шубников хочет показать соответствие симметрий причины (т.е. кристалла турмалина) и следствия (электрического поля) — обе они характеризуются полярной осью. Тут стоит обратить внимание на то, что им упущено — при четком расписывании симметрий одной из причин (собственно турмалина) и следствия (появляющегося электрического поля) осталась не указанной симметрия второй причины — теплового воздействия на кристалл. Налицо как бы нарушение собственной установки на внимание ко всем причинам, которые могут повлиять на симметрию следствия.

В общем плане симметрия теплового воздействия имеет изотропный характер в силу броуновского движения молекул, т.е. по системе групп Кюри она относится к симметрии простого шара $\infty/\infty m$, не имеющего полярных осей. Но если так, то приходим к парадоксу: полярная ось есть у следствия и только у одной из причин — у турмалина, тогда как по принципу Кюри (см. выше) у следствия могут проявиться только те элементы симметрии, которые есть у обеих действующих причин. В чем же тут дело?

Ответ заключается в неправильной оценке симметрии одного из агентов — тепловое воздействие изотропно во внешней среде, но в данном случае должна рассматриваться внутренняя среда кристалла, в которой повышение температуры сопровождается расширением, а расширение — это векторный, центробежный процесс, при котором составные элементы вещества (среды) — атомы-молекулы — не просто усиливают свои колебательные движения, а еще и перемещаются от центра во все стороны. Но перемещение — это всегда вектор (здесь — полярный вектор, по Шубникову), в результате получаем структуру с симметрией не простого шара, а шара с радиусами в виде полярных векторов. Вот тут все становится на свои места — обе причины имеют полярные векторы и "... их диссимметрии складываются" — именно по Кюри, т.е. наведенное электрическое поле наследует свою полярность и от турмалина (взяв от него направление единственной оси кристалла), и от векторно-шаровой симметрии градиента температуры кристалла, выбирая из всего множества ее радиусов-векторов только один, совпадающий с осью турмалина.

Таким образом, проблема решена путем обнаружения нового вида симметрии — шара с полярно-векторными радиусами³. И этот новый вид предельной шаровой симметрии очень естественно дополняет два шаровых вида Кюри–Шубникова — простой шар (скалярный) и шар с закрученными (аксиально-тензорными) диаметрами.

Вид предельной симметрии полярного тензора (механическое сдавливание). Другая ситуация, разобранный Шубниковым там же, — сдавливание кубика каменной соли [2, стр. 142–143]. Этот мысленный опыт поставлен для выявления симметрии полярного тензора — тензора напряжения сжатия/растяжения. Именно здесь, перед описанием опыта, и фигурирует то важное положение, приведенное выше, о необходимости учета симметрий всех возможных причин. В этом опыте двумя причинами являются: сам кристалл с его кубической симметрией (точнее сказать, как и в предыдущем случае, — кристаллическая среда); механическое воздействие, не связанное с внутренними кристаллическими свойствами. Эти разнородные причины и образуют общее следствие на паритетных началах.

В этом опыте Шубников четко указал характеристики симметрий обеих причин — исходный кристалл кубической сингонии с симметрией $6/4$ и давление на него с симметрией тензора сжатия, аналогичной (по Шубникову) симметрии покоящегося цилиндра $m \cdot \infty m$. Сложение диссимметрий этих причин дает остающуюся симметрию $m \cdot 4 \cdot m$, как раз эти элементы симметрии (причем только они) характеризуют следствие — деформированный кристалл каменной соли. Итак, несовпадающие элементы симметрий обеих причин погасили друг друга в результате их суперпозиции, и принцип Кюри блестяще подтвержден.

Тут у Шубникова все на месте — и следствие, и обе причины обозначены своими симметриями. Вопрос только в том, что при явлении давления имеем, вообще говоря, тензор, т.е. два сопряженных, противоположно направленных вектора, а симметрия для него подается как простой цилиндр — без всяких векторов. Это кажется странным, хотя по факту опыта, вроде бы, так и должно быть⁴.

Для прояснения этой ситуации повторим опыт с некоторым изменением входящих условий — поставим под пресс не каменную соль, а кристалл с полярной осью. Тогда, согласно открытию братьев Кюри, в деформированном кристалле появится

³ Правда, для кристалла турмалина эквипотенциальные поверхности нагревания описываются не шаром, а эллипсоидом, но для данной аппроксимации это не имеет принципиального значения. Важно, что радиальные векторы и в шаре, и в эллипсоиде полностью заполняют все направления, идущие от центра. То есть любое из выбранных направлений оказывается вектором.

⁴ Кстати говоря, прилагая симметрию простого цилиндра к процессу сжатия–растяжения, Шубников идет непосредственно по Кюри — симметрия (a) на рис. 2.

разность потенциалов, т.е. вдоль этой оси будет наведено электрическое поле (естественно, полярно ориентированное). Здесь опять обращаемся к принципу Кюри — если в следствии появляется полярная ось, то она должна быть у обеих причин. У одной из причин (кристалла) она фиксирована условием постановки опыта, а у другой...? Так ведь и у второй причины, у тензора давления, имеются даже два полярных вектора, встречных друг другу на одной оси. Вот тут и выясняется, что симметрия тензора давления должна быть представлена не цилиндром, а двумя разнонаправленными конусами. И эта интерпретация будет справедлива не только для сжатия—растяжения, но и для любого воздействия, ориентированного в две противоположные стороны, например для случая зонального метаморфизма [9], а в морфологии кристаллов — например для процесса двойникового по типу песочных часов.

У сравниваемых тут двух фигур предельной симметрии (неподвижного цилиндра и двойного конуса) элементы симметрии сходны: одна ось бесконечного порядка, поперечная плоскость симметрии и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, потому характеристики их симметрий выглядят одинаково — $m \cdot \infty : m$.

Сходство стандартных элементов симметрии налицо, что может как-то затушевать различие. При этом чистая кинематика говорит, по-видимому, о том же — встречные векторы действительно гасят друг друга, и перемещения предмета в пространстве не происходит. Но здесь существенна не кинематика, а динамика — не перемещается только центр тяжести предмета, а внутреннее движение торцов предмета навстречу друг другу имеет место быть с безусловностью⁵. Поскольку сжатие налицо, игнорировать эти векторы нельзя. Да и различие в симметриях вполне однозначно: ось цилиндра — скаляр, а у двух соосных конусов она же — тензор, т.е. соосные разнонаправленные векторы. Разница существенная, хотя в шубниковских символах и не отражаемая, так как полярность оси в них не фиксируется в явном виде. Конечно, грамотный кристаллограф и по ним разберется — есть ли в кристалле полярная ось или нет, поскольку строение кристаллов вполне закономерно. Но это возможно только в рамках классической кристаллографии, а при выходе в предельные формы симметрии, как показано выше, уточнение о качестве оси становится необходимым. Поэтому здесь обозначим полярную ось штрихом ($2', 3', \dots \infty'$), а тензорную, т.е. пару соосных векторов, — двумя штрихами. Тогда символ предельной группы для полярного тензора станет ($m \cdot \infty'' : m$) в отличие от символа покоящегося цилиндра ($m \cdot \infty : m$).

К систематике предельных форм симметрии. На рис. 1 и 2 приведены системы предельных симметрий по Шубникову и по Кюри. Включение двух новых предельных видов симметрии требует уточнения общей их систематики.

Такая попытка систематизации представлена на рис. 5 в виде общей схемы-таблицы. Однако в ней кроме двух описанных выше новых видов предельной симметрии появляются два дополнительных вида в самом правом столбце, но о предпосылках их появления поговорим позже, а сначала разберемся в трех левых столбцах, пока без четвертого. Именно в третьем столбце расположены обоснованные выше предельные виды симметрии — двойной конус и радиально-полярный шар.

При этом объединении семи видов симметрии Кюри с двумя нововведенными видами намечаются три последовательно связанные линии: 1) простой цилиндр — простой шар; 2) вращающийся цилиндр — закрученный цилиндр — шар с закрученными радиусами; 3) простой конус — двойной конус — шар с конусными (полярными) радиусами. Эти линии составляют три левых столбца таблицы, причем часть ее, выделенная штриховым квадратом, — суть шубниковские типы движений (рис. 4), выраженные наглядными фигурами, восходящими к идеям Кюри.

Наличие пустого места в первом столбце вполне закономерно — если удвоение векторов (с их перенаправлением) переводит их в тензоры, то удвоение скаляра оставляет его в прежнем статусе. То есть формально это место можно заполнить таким же цилиндром, как и в первой строке. Система при этом ясно видна: вторая строка — это удвоение первой, а третья строка есть радиальная развертка второй строки (или даже первой) по всем направлениям пространства, естественно приводящая к шаровым формам.

Все было бы вполне закономерно, если бы при этой системе не оказался неучтенным один вид предельной симметрии — вращающийся конус (№ 1 на рис. 1), отображающий совмещение сразу двух движений — поступательного вдоль оси и вращательного вокруг нее, т.е. объединяющий полярный и аксиальный векторы. Его учет необходим в любой систематике, и в развиваемой тут системе его место — в первой строке, вслед за двумя его составными частями — полярным и аксиальным векторами. При этом возникают еще два пустых места под ним, для которых уже не просматривается какого-либо рационального объяснения, аналогичного таковому в скалярном столбце. Однако возможно сконструировать еще два вида предельных симметрий в линиях тензоров (средняя строка)

⁵ Чтобы визуально убедиться в наличии фактора движения при сжатии любого объекта, достаточно вместо него поместить пружину.

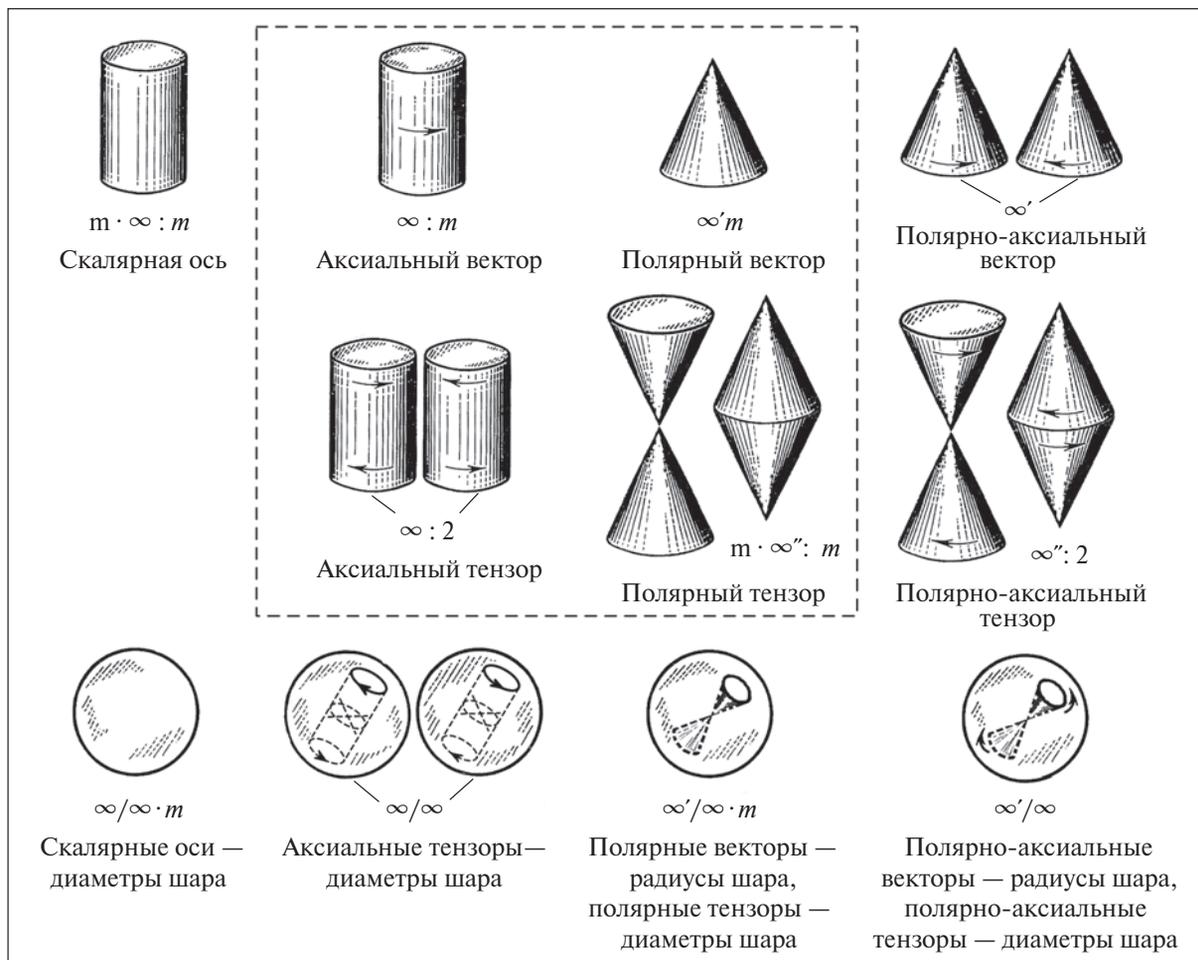


Рис. 5. Сводная таблица видов предельной симметрии для неограниченных сред. В штриховой рамке — предельные симметрии четырех типов движений А.В. Шубникова (рис. 4). Их названия использованы и для конструирования обозначений остальных предельных видов симметрии. Наличие полярных векторов отмечено штрихом при симболе соответствующей оси, двойной штрих — наличие полярного тензора.

и шаров (нижняя строка) — именно по аналогии со вторым и третьим столбцами схемы.

Пока выделение этих двух предельных симметрий базируется на чистой логике. Но и на данном уровне можно видеть, что в механике симметрия полярно-аксиального тензора проявляется, например, в домкрате, раздвигающемся в обе стороны при его вращении. Вообще в природе она овеществляется в разных спиралевидных формах, конкретней — в движении и становлении спиральных структур. В кристаллографии, например, это проявляется при спиральном росте кристаллов. Следовательно, кристаллы в стационарном состоянии имеют одни типы предельной симметрии, а в динамике (при их росте) тем же кристаллам соответствуют другие предельные типы. Очевидно, это предвидел глубоко мыслящий кристаллограф и философ Пьер Кюри, что явно следует из его фразы, вынесенной в эпиграф.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идею Пьера Кюри о возможности приложения понятия симметрии к неограниченным средам развили академик А.В. Шубников (введение понятия кристаллическая среда, рассмотрение симметрий физических свойств кристаллов) и профессор И.И. Шафрановский (характеристика симметрий маточной среды), но пока безотносительно к возможной изменчивости предельных видов симметрий в такой ситуации. Дальнейшее углубление этого подхода выявляет новые виды предельной симметрии, которые вкупе с известными видами предельной симметрии Кюри—Шубникова образуют стройную, закономерную систему, представленную на рис. 5. В ней остались все семь ранее известных фигур системы Кюри—Шубникова и к ним добавлено четыре новых вида предельной симметрии — два тензора (полярный и полярно-аксиальный) и два шара под ними (с такими же диаметрами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вернадский В.И.* Живое вещество. М.: Наука, 1978. 360 с.
2. *Шубников А.В.* Избранные труды по кристаллографии. М.: Наука, 1975. 552 с.
3. *Шафрановский И.И.* Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа, 1968. 174 с.
4. *Афанасьев В.П.* Человек и природа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 93 с.
5. *Левин Б.С.* // Зап. РМО. 2018. № 6. С. 136. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1476.08>
6. *Войтеховский Ю.Л.* // Зап. РМО. 2019. № 3. С. 118. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1483.09>
7. *Ракин В.И.* // Зап. РМО. 2019. № 4. С. 125. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1484.09>
8. *Левин Б.* Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН-18. Апатиты, 2021-а. С. 252. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.047>
9. *Левин Б.* Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН-18. Апатиты, 2021-б. С. 258. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.048>
10. *Шубников А.В.* // Успехи физ. наук. 1956. № 59. С. 541.
11. *Кюри П.* // Избранные труды. М.; Л.: Наука, 1966. С. 95.
12. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
13. *Костов И.* Кристаллография. М.: Мир, 1965. 528 с.
14. *Шубников А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1949. Т. 13. № 3. С. 347.
15. *Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б.* Основы кристаллографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 488 с.
16. *Шубников А.В.* Академику В.И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 97.

THE CURIE PRINCIPLE AND THE SHUBNIKOV SYSTEM – TO THE FURTHER DEVELOPMENT OF THEIR IDEAS

© 2024 B. Levin*

Israel

*e-mail: levinber@yandex.com

The Curie principle, which establishes a relationship between the symmetries of a cause and its effect, was originally developed for finite bodies (crystals), but Pierre Curie himself noted the possibility of its application to extended media. This direction was initiated by the works of A. V. Shubnikov (crystalline media) and I. I. Shafranovsky (mother solution), and it requires further development. The systems of limiting symmetries for finite bodies and extended media are compared. The former is partially correlated with the symmetry system of crystallographic point groups. For the latter, in addition to the known data from Curie and Shubnikov, the introduction of new types of limiting symmetries is theoretically justified, and a general systematization is proposed.

ВЛИЯНИЕ БЕГУЩЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЛЕГИРОВАННЫХ Те МОНОКРИСТАЛЛОВ GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. Т. Г. Югова^{1,*}, В. А. Чупраков¹, Н. А. Санжаровский¹, А. А. Югов¹, И. Д. Мартынов¹, С. Н. Князев¹

¹АО “Гиредмет”, Москва, Россия

*E-mail: P_Yugov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.
После доработки 23.06.2023; 07.07.2023 г.
Принята к публикации 07.07.2023 г.

Проведено исследование влияния бегущего магнитного поля на параметры монокристаллов GaAs, легированных Те, в диапазоне концентрации носителей заряда $5 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Бегущее магнитное поле в расплаве создавалось графитовым индуктором, находящимся в камере установки вокруг основного нагревателя. Показано, что магнитное поле при высоких частотах незначительно уменьшает плотность дислокаций в кристаллах, не меняя характер распределения дислокаций по их поперечному сечению. Магнитное поле влияет на распределение примеси по оси кристалла, почти вдвое увеличивая расстояние между “полосами роста” от 9 мкм без магнитного поля до 17 мкм при частоте поля 300 Гц.

DOI: 10.31857/S0023476124030036, EDN: XPGUJR

ВВЕДЕНИЕ

С начала 80-х гг. прошлого столетия появилось много научных публикаций, посвященных влиянию магнитного поля на различные параметры роста монокристаллов полупроводников из расплава с электрической проводимостью [1–4]. Для роста монокристаллов GaAs методом ЛЕС (метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава) удачно было введено постоянное магнитное поле [5]. Магнитное поле успешно контролирует различные параметры процесса:

- термодинамические (температура, давление, состав);
- кинематические (перемещение, вращение, ускорение, вибрация);
- электрические (поляризация, токи Пельтье и Соре).

Кроме того, использование магнитных полей является дополнительным инструментом для улучшения качества кристаллов во время роста.

Постоянный магнит первоначально располагался вне камеры роста [6]. Однако для роста кристаллов требуется получение достаточно сильных нестационарных плотностей магнитной силы в расплаве. Для этого необходимо сконструировать магнит так, чтобы была возможность получать

более высокий уровень индукции. Это позволит компенсировать потерю поля внутри установки в стенках камеры, на тепловых экранах, нагревателе и тигле.

Использование вращающегося магнитного поля для выращивания кристаллов полупроводников в космосе было продемонстрировано в [7].

В конце 1990-х гг. начались первые теоретические и экспериментальные исследования по использованию бегущего магнитного поля (ТМФ) при росте кристаллов полупроводников [8]. С этого времени ТМФ использовалось для фундаментальных исследований механизмов роста и управления конвективными потоками в Ge [9] и GaAs [10].

Увеличение диаметра выращиваемых кристаллов и объема расплава сопровождается появлением в расплаве конвективных потоков и даже турбулентности, приводящих к ухудшению условий роста монокристаллов [11]. Появление конвективных потоков и турбулентности в расплаве вызывает колебания скорости роста, приводя к разориентированному зарождению зародышей на фронте кристаллизации и, вероятно, к двойникованию, особенно в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. Применение как постоянного, так и переменного магнитного поля используется для того, чтобы подавить конвективные потоки в расплаве.

Было обнаружено, что ТМФ эффективно влияет на эти явления, облегчая рост кристаллов и улучшая его свойства. В настоящее время переменное магнитное поле широко используется в установках для роста кристаллов полупроводников.

Характерными для конвекции расплава в методе Чохральского (CZ), а также в других методах направленной кристаллизации являются высокоамплитудные флуктуации температуры в расплаве, особенно вблизи границы раздела кристалл–расплав, которые возникают при наличии градиентов температуры, без которых кристаллы не растут [12, 13]. Таким образом, снижение температурных колебаний является одним из основных вопросов оптимизации метода CZ, решению которого может способствовать использование магнитных полей.

Известно, что магнитное поле в электропроводящем расплаве может эффективно влиять на конвективные потоки [14]. Сообщалось о снижении плотности “полос роста” (слоистости) в кристаллах GaAs, которые были выращены в установке с мощными постоянными магнитами [15, 16]. Расплав GaAs дает возможность применять магнитные поля для подавления конвективных потоков в расплаве и снижения слоистости в выращиваемых монокристаллах.

Настоящая работа посвящена вопросам влияния бегущего магнитного поля на такие структурные свойства легированных Te монокристаллов GaAs, как величина плотности дислокаций и их распределение по поперечному сечению кристалла, а также на распределение примеси по длине кристаллов, выращенных методом ЛЕС. Для этого были разработаны и изготовлены графитовый индуктор, введенный в ростовую камеру вокруг основного нагревателя, источник трехфазного питания индуктора и отработаны режимы получения кристаллов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Бегущее магнитное поле создается индуктором, состоящим из трех графитовых катушек, расположенных соосно вертикально одна над другой. Индуктор питается трехфазным электрическим током, что позволяет создать магнитное поле, характеризующееся амплитудой, частотой и фазовым сдвигом. Вектор индукции магнитного поля направлен либо снизу вверх, либо сверху вниз. При традиционном исполнении индуктор состоит из трех катушек, соединенных “треугольником”. Если катушки соединены “звездой”, появляется большая возможность изменения параметров магнитного поля. При этом каждая катушка может питаться отдельно, создавая магнитное поле, изменяющееся и по частоте, и по сдвигу фаз в широком диапазоне параметров магнитного поля [17].

Преимуществом ТМФ является создание результирующего вектора силы Лоренца, который действует в направлении силы тяжести и непосредственно индуцирует вертикальный поток в расплаве. Созданный результирующий вектор силы Лоренца можно применять не только для противодействия силе плавучести, но и использовать для создания условий, подобных различным уровням гравитации. Было замечено, что ТМФ немного уменьшает вогнутость периферийного участка фронта кристаллизации при низких частотах поля, что приводит к снижению плотности дислокаций за счет уменьшения радиального градиента температур, и снижает нестационарные конвективные возмущения путем стабилизации потока в расплаве, особенно при применении высоких частот магнитного поля [17].

Все исследованные монокристаллы GaAs, легированные Te в диапазоне концентраций носителей заряда $5 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращены в модернизированной установке ЛЕС, в которую вокруг традиционного нагревателя “штaketного” типа был установлен графитовый индуктор. Индуктор состоит из трех катушек, каждая из которых содержит по четыре витка прямоугольного сечения. Катушки соединены между собой по схеме “звезда”. Это позволяет управлять каждой катушкой отдельно, меняя частоту магнитного поля в интервале 15–500 Гц и сдвиг фаз между катушками в интервале $0^\circ - 360^\circ$. Каждая катушка изготовлена из четырех графитовых колец с разрезом и тремя графитовыми вертикальными переключками между ними для образования “ступенчатых” витков индуктора. Интенсивность индукции в расплаве составляет 0.5 мТл.

Выращивание монокристаллов GaAs, легированных Te, осуществлялось методом ЛЕС. Исходную загрузку, состоящую из синтезированного GaAs массой 2.4 кг, лигатуры Te и обезвоженного борного ангидрида массой от 300 до 400 г, помещали в кварцевый тигель диаметром 135 мм. Кварцевый тигель устанавливали внутрь теплового блока, состоящего из графитового нагревателя, вокруг которого располагался индуктор, и графитовых экранов. Затравочный кристалл, ориентированный в направлении $\langle 001 \rangle$, закрепляли в держателе. Камеру установки вакуумировали, а затем заполняли аргоном. После расплавления массы загрузки включали ТМФ с требуемой частотой, затравочный кристалл подводили к поверхности расплава и вводили в соприкосновение с ним. Вращение кристалла осуществляли в диапазоне от 8 до 12 об./мин при его перемещении вверх со скоростью от 12 до 25 мм/ч. Частота вращения тигля с расплавом составляла от 5 до 8 об./мин. После вытягивания кристалл охлаждали по программе в течение 10–12 ч.

Из монокристаллов в месте нужного диаметра и в конце слитка для контроля электрофизических

параметров и плотности дислокаций вырезали перпендикулярно оси роста по две шайбы толщиной 2 мм. Из начальной части слитка вырезали шайбу толщиной 20 мм. Из нее параллельно оси роста вырезали пластину толщиной 2 мм для выявления “полос роста”, при этом один срез был сделан по центру кристалла, а другой – на расстоянии 2 мм от первого.

Шайбы для определения плотности дислокаций и пластины, вырезанные параллельно оси роста, механически шлифовали, а затем химически полировали в травителе состава $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 3:1:1$ до получения зеркально гладкой поверхности. Для выявления дислокационных ямок травления использовали травление в расплаве щелочи КОН при температуре 370°C.

Для выявления “полос роста” отполированные пластины травили в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи (А/В-травитель) [18]. Травление осуществляли в “пьяной бочке” в течение 30 мин. “Пьяная бочка” – это сосуд, изготовленный из фторопласта, расположенный под углом к поверхности (чаще всего 30°–45°), который вращается со скоростью ~30 об./мин. При этом раствор постоянно омывает образец. Примесная неоднородность выявляется в виде “полос роста”, отражающих форму фронта кристаллизации. Для определения величины расстояния d между “полосами роста” подсчитывали количество полос роста, пересекающих маркер под прямым углом. Затем длину маркера 100 мкм делили на количество “полос роста”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В модернизированной установке ЛЕС, в которой вокруг основного нагревателя располагался графитовый индуктор, создающий бегущее магнитное поле, вырастили партию монокристаллов GaAs, легированных Te. При этом в каждом процессе роста кристаллов изменяли частоту магнитного поля и угол сдвига фаз между катушками. В каждом выращенном кристалле контролировали плотность дислокаций N_D , распределение дислокаций по поперечному сечению кристалла, форму фронта кристаллизации, а также расстояние между “полосами роста” d .

Влияние частоты магнитного поля на величину плотности дислокаций и распределение дислокаций по поперечному сечению кристаллов. Трудности получения малодислокационных монокристаллов GaAs методом ЛЕС определяются двумя факторами: наличием слоя флюса V_2O_5 , через который идет интенсивный теплоотвод за счет конвекции, и низкой теплопроводностью GaAs [19].

В [20] был обнаружен магнитоэластический эффект в кристаллах GaAs при комнатной температуре. Он заключается в том, что под действием

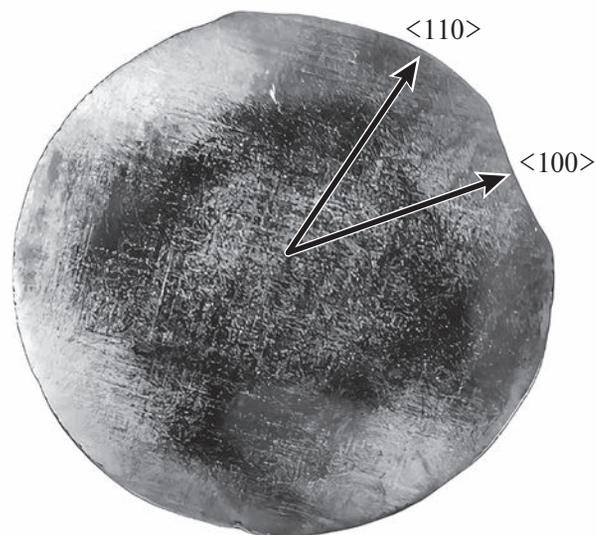


Рис. 1. Распределение дислокационных ямок травления по поперечному сечению конечной части кристалла диаметром 50 мм, выращенного в магнитном поле.

магнитного поля, вектор магнитной индукции которого направлен перпендикулярно линии дислокаций, дислокации передвигаются в объеме кристалла. При этом в зависимости от типа и знака дислокации они могут двигаться как в одну сторону, так и в разные.

Согласно схеме распространения магнитных полей, представленных в патенте [21], магнитное поле в кристалле распространяется справа и слева от стенок тигля к центру кристалла перпендикулярно линиям дислокаций. Магнитоэластический эффект дает возможность передвигаться дислокациям в кристалле или к центру слитка, или к его краям, выходя из кристалла. Кроме того, дислокации могут взаимодействовать друг с другом, что приводит или к полной их аннигиляции, или к уменьшению их количества. Этот факт подтверждают экспериментальные данные по снижению плотности дислокаций в кристаллах, выращенных в магнитном поле.

Картина распределения дислокационных ямок травления по поперечному сечению конечной части кристалла GaAs диаметром 50 мм, выращенного в магнитном поле, показана на рис. 1. При росте кристаллов GaAs максимумы плотности дислокаций наблюдаются на периферии слитка, а также в центре. Согласно полярной диаграмме, показанной в [22], где линии постоянных термоупругих напряжений характеризуют распределение дислокаций в поперечном сечении слитка, в конце слитка распределение дислокаций должно иметь максимумы в направлении $\langle 100 \rangle$, а минимум – в направлении $\langle 110 \rangle$, что хорошо видно на рис. 1. Кроме

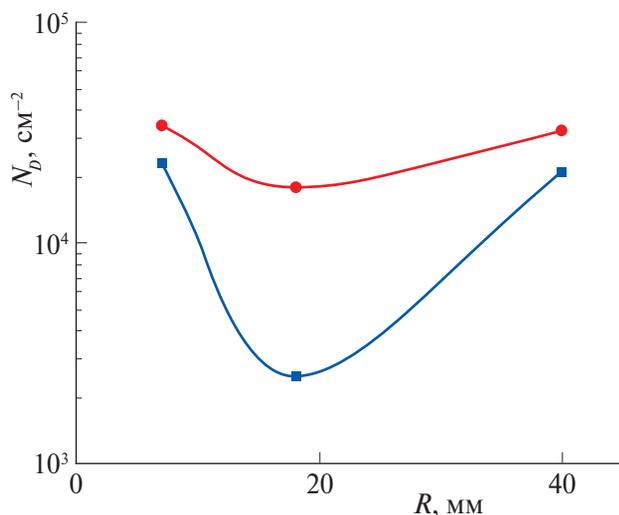


Рис. 2. Распределение дислокаций по радиусу кристалла диаметром 80 мм, выращенного в магнитном поле частотой 300 Гц (—■—), и кристалла, выращенного без магнитного поля (—●—).

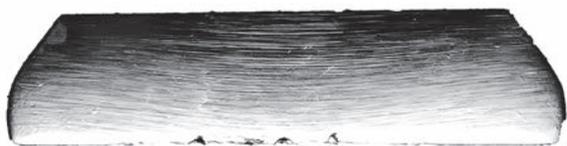


Рис. 3. Фотография формы фронта кристаллизации в кристалле GaAs диаметром 50 мм, выращенном методом ЛЕС в магнитном поле.

этого, характер распределения дислокаций по поперечному сечению кристалла существенно меняется по мере роста кристалла, что хорошо видно на диаграмме. При этом плотность дислокаций существенно зависит от диаметра кристалла, изменяясь от $(1-3) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ при диаметре 40 мм до $(5-8) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ при диаметре слитка 100 мм. На рис. 2 приведено распределение дислокаций по радиусу кристаллов диаметром 80 мм, один из которых выращен с использованием магнитного поля частотой 300 Гц, а другой без магнитного поля. Очевидно, что характер распределения дислокаций не меняется. Однако в кристаллах, выращенных в ТМФ, эта плотность немного ниже. В области между двумя максимумами в кристаллах, выращенных в магнитном поле, значение плотности дислокаций намного ниже и уменьшается до величины $2.5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Под действием магнитного поля дислокации могут двигаться в разные стороны, что не дает возможности предсказать распределение дислокаций по площади шайбы. Но исходя из полученных данных можно утверждать, что характер распределения дислокаций по поперечному сечению

кристалла не меняется под действием магнитного поля и что магнитное поле может снижать плотность дислокаций в кристалле.

Влияние частоты магнитного поля на плотность “полос роста” в кристаллах, выращенных в магнитном поле. Проекционное травление пластины, вырезанной параллельно оси роста, позволило выявить “полосы роста”, показывающие форму фронта кристаллизации. Периодические колебания скорости роста, обусловленные колебаниями температуры вблизи границы раздела фаз, должны приводить к появлению в монокристаллах периодической неоднородности в распределении примеси по “полосам роста” [23]. В [24] рассматривались и обсуждались различные теоретические аспекты и технологические решения проблемы образования полосчатости (“полос роста”). Полосчатость можно ликвидировать, приблизившись к эффективному коэффициенту распределения примеси, стремящемуся к единице при росте из расплавов [24]. Отсутствие “полос роста” наблюдалось при росте кристаллов GaAs в магнитном поле частотой 400 Гц [17].

По “полосам роста” можно определить не только форму фронта кристаллизации. Расстояние между полосами определяет характер распределения легирующей примеси по длине кристалла. Согласно данным [17] это расстояние существенно зависит от частоты магнитного поля.

Для кристаллов GaAs, легированных Te, выращенных методом ЛЕС в магнитном поле, типичным фронтом является фронт, показанный на рис. 3. Форма фронта кристаллизации показывает характер распределения температуры в подкристалльной области расплава. В середине кристалла наблюдается выпуклый в расплав фронт кристаллизации, что свидетельствует о том, что в центральной области расплава наблюдается переохлаждение. В периферийной области расплав также переохлажден, о чем свидетельствует загиб полос роста вниз. Такая форма фронта кристаллизации объясняет наличие двух максимумов плотности дислокаций на кривых, показанных на рис. 2. Плоский фронт кристаллизации свидетельствует о равномерном распределении температуры вдоль всего фронта кристаллизации. Однако такая форма фронта кристаллизации не может быть достигнута в кристаллах GaAs по причинам, указанным в [19].

Микрофотографии полос роста в монокристаллах GaAs, представленные на рис. 4, дают возможность измерить расстояние d между “полосами роста”. При направлении вектора индукции магнитного поля сверху вниз примесь, оттесненная в подкристалльную область расплава из-за малого коэффициента распределения Te ($k = 0.03$), увлекается силой Лоренца, создаваемой ТМФ, вниз,

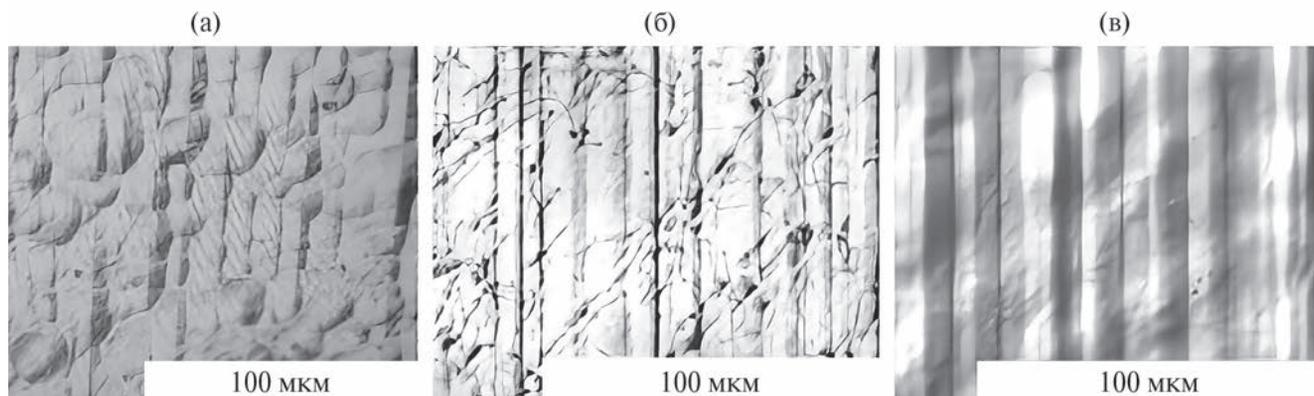


Рис. 4. Микрофотографии “полос роста” в монокристаллах GaAs, выращенных при различных частотах бегущего магнитного поля, вектор индукции которого направлен сверху вниз: а – без магнитного поля, б – в поле 150 Гц, в – в поле 300 Гц.

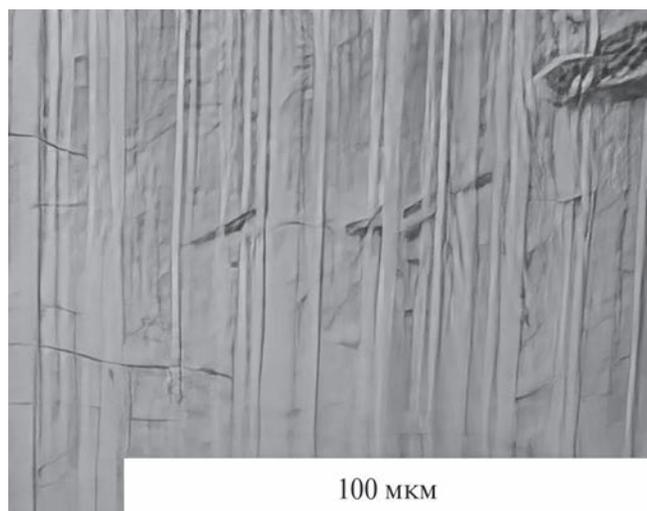


Рис. 5. Микрофотографии “полос роста” в монокристалле GaAs, выращенном в магнитном поле, вектор индукции которого направлен снизу вверх с частотой 300 Гц.

обеспечивая тем самым более равномерное распределение примеси по длине кристалла. Это приводит к увеличению расстояния d между полосами роста, при этом увеличение d тем больше, чем больше частота магнитного поля. При направлении вектора индукции магнитного поля снизу вверх наблюдается обратная картина – расстояние d уменьшается до 5 мкм. Микрофотография кристалла, выращенного в магнитном поле, идущем снизу вверх, показана на рис. 5.

Зависимость расстояния между “полосами роста” d от частоты магнитного поля, направленного сверху вниз, показана на рис. 6. Очевидно, что величина d возрастает с ростом частоты магнитного поля.

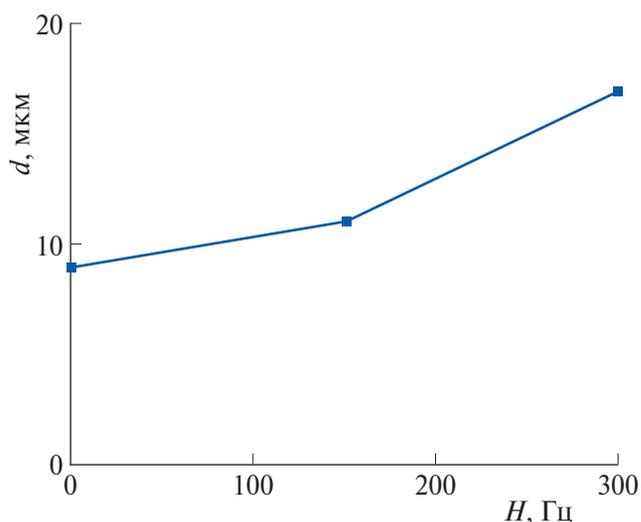


Рис. 6. Зависимость расстояния между “полосами роста” d от частоты магнитного поля, вектор индукции которого направлен сверху вниз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Партия легированных Te монокристаллов GaAs выращена методом LEC с применением бегущего магнитного поля. Магнитное поле создавалось графитовым индуктором, состоящим из трех катушек, соосно расположенных друг над другом и соединенных “звездой”. Индуктор располагался внутри камеры вокруг основного нагревателя и питался трехфазным током. Проведено исследование влияния бегущего магнитного поля на структурные свойства легированных теллуром монокристаллов GaAs, полученных методом LEC. Магнитное поле большой частоты незначительно уменьшает плотность дислокаций в кристаллах, сохраняя характер

распределения дислокаций по площади поперечного сечения кристалла. Обнаружено существенное увеличение расстояния между “полосами роста” от 9 до 17 мкм с увеличением частоты магнитного поля от нуля до 300 Гц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Terashima K., Fukuda T.* // J. Cryst. Growth. 1983. V. 63. P. 423. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90236-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90236-1)
2. *Osaka J., Kohda H., Kobayashi T., Hoshikawa K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. P. L195. <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L195>
3. *Terashima K., Katsumata T., Orito F.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. P. L302. <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L302>
4. *Hoshi K., Isawa N., Suzuki T., Ohkubo Y.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 693. <https://doi.org/10.1149/1.2113933>
5. *Terashima K., Fukuda T.* // J. Cryst. Growth. 1983. V. 63. P. 425. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90236-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90236-1)
6. *Shiraishi Y., Takano K., Matsubara J. et al.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 17. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01042-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01042-9)
7. *Sleptsova I.V., Senchenkov A.S., Egorov A.V. et al.* // Proceedings of Joint 10th European and 6th Russian Symposium on Physical Sciences in Microgravity. St. Petersburg. Russia. 15–21 June 1997. 2. P. 68.
8. *Ataka M., Katoh E., Wakayama N.I.* // J. Cryst. Growth. 1997. V. 173. P. 592. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00821-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00821-4)
9. *Yesilyurt S., Motakef S., Grugel R., Mazuruk K.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 263. P. 80. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2003.11.066>
10. *Lyubimova T.P., Croëll A., Dold P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 266. P. 404. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.02.071>
11. *Rudolph P.* // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 1298. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.036>
12. *Gräbner O., Mühe A., Müller G. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 73. P. 130. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00452-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00452-3)
13. *Vizman D., Gräbner O., Müller G.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 687. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01633-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01633-5)
14. *Hurle D.T.J., Series R.W.* // Handbook of Crystal Growth / Ed. Hurle D.T.J. North-Holland: Elsevier, 1994. V. 2a. P. 259. <https://doi.org/10.1107/S010876739709990X>
15. *Kimura T., Katsumata T., Nakajima M. et al.* // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. P. 264. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90447-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90447-1)
16. *Ozawa S., Nakayama H., Shiina Y. et al.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 1989. V. 96. P. 343.
17. *Rudolph P., Czupalla M., Lux B.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. P. 4543. https://www.researchgate.net/publication/282977027_Crystal_growth_from_melt_in_combined_heater-magnet_modules
18. *Abrachams M.S., Buiocchi C.J.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2855. <https://doi.org/10.1063/1.1714594>
19. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 75. https://www.studmed.ru/milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defekty-v-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60.html
20. *Ugova T.G., Belov A.G., Knyazev S.N.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S1063774520010277>
21. Патент DE102007020 39134 от 03.09.2009.
22. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 93. https://www.studmed.ru/milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defekty-v-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60.html
23. *Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 172. https://www.studmed.ru/milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defekty-v-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60.html
24. *Scheel H.J.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.100>

EFFECT OF A TRAVELING MAGNETIC FIELD ON THE PARAMETERS OF DOPED TELLURIUM GALLIUM ARSENIDE SINGLE CRYSTALS GROWN BY THE CHOKHRALSKY METHOD

© 2024 T. G. Yugova^{a,*}, V. A. Chuprakov^a, N. A. Sanzharovsky^a,
A. A. Yugov^a, I. D. Martynov^a, S. N. Knyazev^a

^aThe State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (JSC Giredmet). 111524 Moscow, Russia

**e-mail: P_Yugov@mail.ru*

The effect of a traveling magnetic field on the parameters of Te-doped GaAs single crystals in the carrier density range of 5×10^{17} – 2×10^{18} cm⁻³ has been studied. A traveling magnetic field was induced in a melt by a graphite inductor located in the setup chamber around the main heater. It is shown that a high-frequency magnetic field slightly reduces the dislocation density in the crystals without changing the shape of the dislocation distribution over their cross sections. The magnetic field affects the impurity distribution along the crystal axis, almost doubling the distance between the striation bands from 9 μm in the absence of magnetic field to 17 μm in a field with a frequency of 300 Hz.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ InAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. Н. А. Санжаровский¹, И. Б. Парфентьева, Т. Г. Югова^{1,*}, С. Н. Князев¹

¹АО “Гиредмет”, Москва, Россия

*E-mail: P_Yugov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Обнаружены различные нарушения структурного совершенства монокристаллов арсенида индия InAs, сильно легированных Sn, которые зависят от концентрации Sn в различных участках кристалла. При низких концентрациях носителей заряда (электронов) $\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в начальных участках кристалла наблюдается необычное кольцеобразное распределение дислокаций в поперечном сечении. Плотность дислокаций при этом была в диапазоне $(0.1-1.0) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$. При концентрации носителей заряда более $4.0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в конечных участках кристаллов наблюдаются включения индия, а также “вицинальные холмики”. Плотность дислокаций в конечных сечениях кристаллов, в которых упомянутые выше дефекты не наблюдаются, была в диапазоне $(0.4-2.1) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$.

DOI: 10.31857/S0023476124030041, EDN: XOZLFO

ВВЕДЕНИЕ

Высокая подвижность электронов и прямозонная структура позволяют использовать InAs для изготовления высокоэффективных электронных и оптоэлектронных приборов, в частности быстродействующих сверхвысокочастотных транзисторов и интегральных схем, фотоприемных детекторов ИК-диапазона, инжекционных лазеров с длиной волны 3.5 мкм [1, 2], датчиков Холла магнитного поля, а также для организации ансамбля квантовых точек в некоторых полупроводниковых приборах. Ввиду низкой ширины запрещенной зоны (0.36 эВ) большинство полупроводниковых приборов, изготовленных из этого материала, работают только при криогенных или очень низких температурах. Арсенид индия используется для создания ИК-детекторов в диапазоне длин волн 1–3.8 мкм. Детекторы с криогенным охлаждением имеют более низкий уровень шума, но детекторы InAs могут использоваться и в более мощных приложениях при комнатной температуре. InAs также используется для изготовления диодных лазеров. Описание основных свойств InAs можно найти в [3].

Дефекты структуры оказывают существенное влияние на характеристики, а также эксплуатационную надежность полупроводниковых приборов. В связи с этим к совершенству структуры полупроводников предъявляются исключительно высокие

требования. Для исследования дефектов структуры полупроводниковых материалов традиционно применяют метод избирательного и проекционно-го химического травления. В кристаллах InAs основными дефектами являются точечные дефекты, дислокации, двойники и включения второй фазы.

В литературе практически отсутствуют данные по дефектам структуры в выращенных методом Чохральского монокристаллах InAs, сильно легированных Sn. Данная работа посвящена изучению дефектной структуры, возникающей в таких кристаллах.

МЕТОДИКИ

Рост кристаллов InAs осуществляли методом Чохральского из-под слоя борного ангидрида на затравку ориентации $\langle 100 \rangle$. Легирование проводили путем введения в расплав элементарного олова или специально синтезированного соединения SnAs. Из полученных слитков в начале кристалла при выходе на диаметр 50 мм и в конце слитка вырезали по две шайбы толщиной 2 мм, которые использовали для измерения электрофизических параметров и плотности дислокаций.

От конечной части слитка с дефектами отрезали шайбу толщиной 20 мм, из центральной части которой параллельно оси роста вырезали пластину

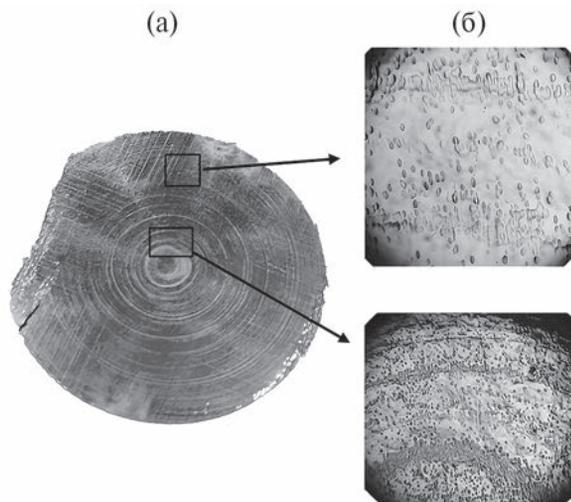


Рис. 1. Кольцеобразное распределение дислокаций по поперечному сечению кристалла InAs, легированного Sn, до (а) и после (б) А/В-травления пластины.

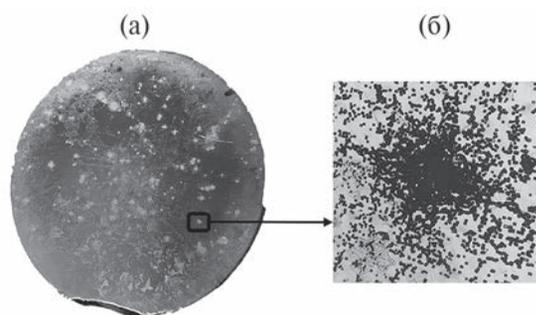


Рис. 2. Картина “звездного неба” на поперечных шайбах после полировки (а), “дислокационные розетки” вокруг включений In, выявляемые при травлении на дислокации (б).

толщиной 2 мм. Шайбы для определения плотности дислокаций и пластины, вырезанные параллельно оси роста, механически шлифовали, а затем химически полировали в травителе состава $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:2$ до получения зеркально гладкой поверхности. Для выявления дислокационных ямок травления использовали травитель состава $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HBr} = 2:1$ при кипении.

Отполированные пластины травили в проекционном травителе Абрахамса–Бьюоччи (А/В-травитель) [3]. Травление осуществляли в “пьяной бочке” в течение 30 мин. “Пьяная бочка” – это сосуд, изготовленный из фторопласта, расположенный под углом к поверхности (чаще всего $30^\circ\text{--}45^\circ$), который вращается со скоростью ~ 30 об./мин. При этом раствор постоянно омывает образец. В процессе проекционного травления выявляются следы, соответствующие проекции дефектов, находящихся в травленном слое [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В каждом выращенном кристалле контролировали плотность дислокаций N_D и распределение дислокаций по поперечному сечению кристалла. В некоторых кристаллах при выходе на диаметр при концентрации носителей заряда $\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ было обнаружено кольцеобразное распределение дислокаций (рис. 1а). Очевидно, что наблюдаются кольца с разной плотностью дислокаций в них, различным расстоянием между ними и от центра. Такого распределения дислокаций не наблюдается ни в одном кристалле соединений $A^{III}B^V$, легированных Sn. По-видимому, это связано с поведением олова в кристаллах InAs, так как в кристаллах InAs, легированных Te, такого распределения дислокаций не наблюдается.

После А/В-травления в поперечных шайбах кристаллов InAs наблюдается сдвиг от центра шайбы ямок травления в виде черных прямоугольников в конце канавок, идущих от ямок травления, выявленных при дислокационном травлении. Это хорошо видно на рис. 1б, 1в.

Такое движение дислокаций в объеме кристалла в процессе роста не совсем понятно. В решетке сфалерита, в которой кристаллизуется InAs, основным типом дислокаций являются 60° -ные дислокации, скользящие по плоскостям $\{111\}$ [5]. Наблюдаемая на рис. 1б, 1в картина свидетельствует о том, что дислокации выходят из колец внутрь кристалла. Это может приводить как к расширению колец, так и к уменьшению плотности дислокаций в самих кольцах из-за взаимодействия дислокаций между собой. Однако не совсем понятно, почему кольца расширяются, оставаясь кольцами, а не расширяются равномерно по площади, как наблюдается в монокристаллах других соединений $A^{III}B^V$.

На поперечных шайбах, вырезанных из концевой части кристалла при полировке, выявляется “звездное небо”. Картина “звездного неба” представлена на рис. 2а, на которой наблюдаются белые ямки, выявляемые после полировки. После дислокационного травления внутри белых ямок выявляются “дислокационные розетки”, образующиеся вокруг включений In. Они представляют собой четырехугольные звезды, соответствующие симметрии плоскости (100). Такие “дислокационные розетки” образуются вокруг включений элементов III группы таблицы Менделеева в соединениях $A^{III}B^V$. Они возникают из-за напряжений, которые появляются вокруг включений элемента III группы при охлаждении кристалла.

Появление включений In можно понять при рассмотрении поведения атомов Sn в кристаллах InAs, относящихся к группе соединений $A^{III}B^V$. Атомы олова, расположенные в группе соединений $A^{III}B^V$, являются амфотерной примесью,

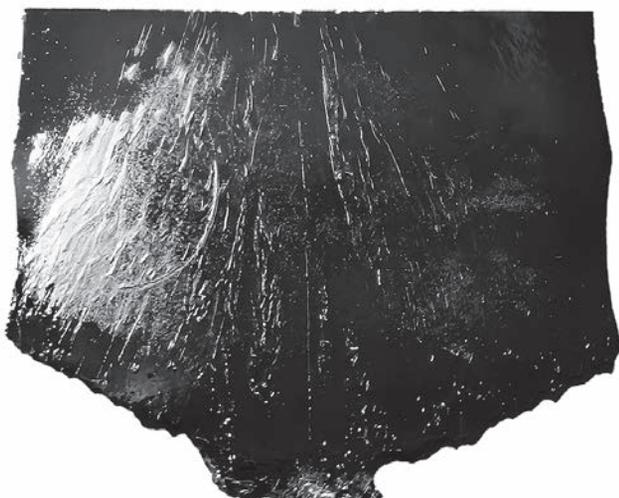


Рис. 3. Область с включениями индия, выявленная полировкой, в нижней части кристалла диаметром 50 мм.

т.е. примесью, которая может занимать место как In, так и As в решетке монокристаллов InAs. Так как In и Sn находятся рядом в таблице Менделеева, искажение, происходящее в решетке InAs, минимально. В кристаллах GaAs введение Sn в решетку сопровождается тем большим увеличением периода решетке, чем больше концентрация Sn [6]. Это связано с тем, что Ga и Sn находятся в разных периодах таблицы Менделеева и атомный радиус у Ga много меньше, чем у Sn.

Атом Sn, заменяя атом индия в решетке, отесняет индий в объем кристалла. На начальной стадии образуется атом внедренного индия – In_i . По мере роста кристалла, приводящего к росту концентрации носителей заряда более $4.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрация In_i возрастает в кристалле, и индий начинает собираться в капли, образуя включения. Увеличение области с включениями индия по мере роста кристалла хорошо видно на рис. 3, где показана конечная часть кристалла в виде расширяющейся к низу области со светлыми пятнами, которые выявляются после полировки на поверхности образца.

При резке пластины толщиной 2 мм из шайбы, отрезанной от конечной части кристалла с включениями индия, на поверхность пластины была выведена плоскость (110). После полировки в ней вытравились различные нарушения кристаллической структуры, выявленные в различных областях пластины с включениями и без них. На рис. 4 представлен общий вид пластины после полировки, а также фотографии различных мест на этой пластине.

Выведение плоскости (110) на поверхность пластины, вырезанной параллельно оси роста

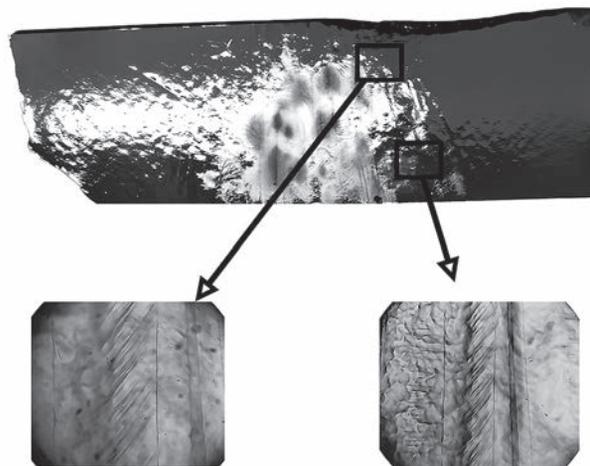


Рис. 4. Общий вид пластины, вырезанной параллельно оси роста с включениями индия и фотографии различных участков пластины.

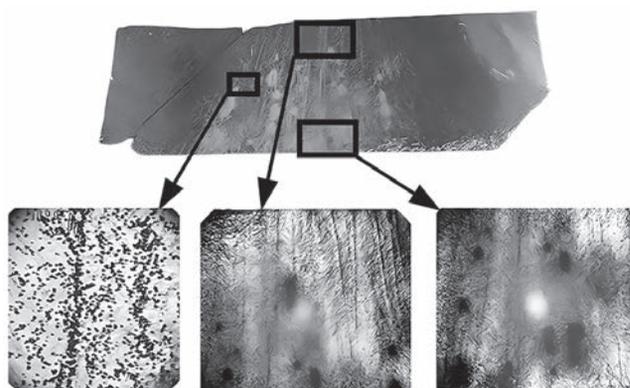


Рис. 5. Распределение дислокаций по поверхности пластины с включениями In, вырезанной параллельно оси роста (общий вид), и распределение дислокаций в различных участках пластины.

в области с включениями индия, позволило потравить на дислокации эту пластину. Дислокации выявились в виде ямок, представляющих собой скошенные треугольные пирамиды. Распределение дислокаций по поверхности этой пластины представлено на рис. 5.

В нижней части пластины на рис. 5 наблюдается множество темных пятен, представляющих собой скопления дислокаций вокруг включений In. В верхней части пластины пятен много меньше и видны цепочки дислокаций, идущих вверх кристалла. Наблюдаемые на полированной поверхности полосы никак не проявились во время травления, что говорит о том, что эти полосы когерентны, т.е. их образование не приводит к введению дислокаций.

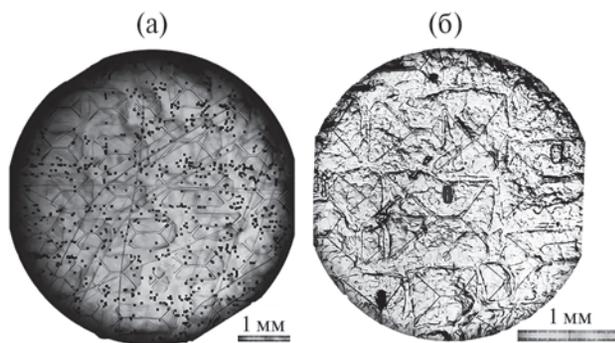


Рис. 6. “Вицинали”, выявленные в монокристалле InAs, сильно легированном Sn, до травления (а), после травления на дислокации (б).

При еще более высоких концентрациях носителей заряда на поверхности шайб уже после полировки начинают выявляться странные фигуры, напоминающие по внешнему виду “вицинали”, которые образуются на гранях кристаллов. Появление “вицинальных холмиков” роста в литературе объясняется наличием механических примесей, выходом винтовых дислокаций на поверхность и другими факторами. Форма пологих холмиков роста определяется ориентацией поверхности, на которой они образуются. Так как в рассматриваемом случае поверхность ориентирована по плоскости (100), холмики имеют форму прямоугольников.

Типичный пример “вициналей”, наблюдаемых в кристаллах InAs, сильно легированных Sn, показан на рис. 6. Очевидно, что холмики имеют прямоугольную форму, и побочная грань холмика слабо отклонена от основной грани кристалла на малый ($<5^\circ$) угол.

Травление на дислокации не только ограничило “вицинали”, но и выявило квадратные дислокационные ямки травления. При травлении как InAs, так и SnAs на плоскости (100) выявляются ямки квадратной формы, так как оба материала имеют кубическую решетку. Поэтому по форме ямок травления нельзя определить, в каком материале они образовались. Однако очевидно, что длинная ось “вициналей” проходит параллельно ребру ямки, т.е. вдоль направления $<110>$. Ребра пересечения граней “вициналей” идут параллельно диагонали квадрата.

При росте кристалла атом Sn на месте индия Sn_{In} вначале образует комплекс с атомом мышьяка $\text{Sn}_{\text{In}}\text{As}$. По мере накопления таких комплексов они могут начать образовывать соединение SnAs, которое по мере охлаждения кристалла начинает кристаллизоваться в объеме.

SnAs и InAs кристаллизуются в разных решетках: SnAs в гранецентрированной, а InAs – в объемноцентрированной.

Объемноцентрированную решетку можно представить как две гранецентрированные решетки, вставленные одна в другую и сдвинутые друг относительно друга на четверть диагонали куба. При прочих равных условиях эти две решетки могли бы найти способ соприкоснуться друг с другом. Однако большое различие периодов решетки SnAs и InAs (период решетки SnAs равен 0.5638 нм, а InAs – 0.6058 нм) не дает этому осуществиться. Механизм образования “вициналей” непонятен и не может быть определен из полученных результатов.

Конечная часть кристаллов, в которой наблюдаются включения индия и “вицинали”, отбраковывается и идет на переплав, что существенно уменьшает выход годного материала за процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структурного совершенства кристаллов InAs, полученных методом Чохральского и легированных Sn, показало, что в зависимости от концентрации Sn структура кристаллов существенно изменяется. Так, при выходе на диаметр 50 мм при концентрации носителей заряда $\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в поперечном сечении кристалла наблюдается нестандартное кольцеобразное распределение дислокаций, которое при дальнейшем росте кристалла становится традиционным. При увеличении концентрации носителей заряда более $4.0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в кристаллах появляются включения индия, резко повышающие плотность дислокаций за счет образования дислокационных розеток вокруг включений индия. При еще более высоких концентрациях носителей заряда на поверхности шайб появляются “вицинали”, приводящие к нарушению монокристалличности в конечных частях кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карандашев С.А., Матвеев Б.А., Ременный М.А. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 147. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.02.47090.8799>
2. Зотова Н.В., Ильинская Н.Д., Карандашев С.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 6. С. 26. <https://doi.org/10.1134/S1063782608060018>
3. <https://www.shalomeo.com/Wafers-and-Substrates/InAs-Semi-Growth/product-936.html>
4. Abrachams M.S., Buiocchi C.J. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2855. <https://doi.org/10.1063/1.1714594>
5. Шифрин С.С., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 4. С. 712.

6. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 5. https://www.studmed.ru/milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defekty-v-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60.html
7. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. // Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлург, 1984. С. 188. https://www.studmed.ru/milvidskiy-m-g-osvenskiy-v-b-strukturnye-defekty-v-monokristallah-poluprovodnikov_6a780cf3b60.html

DEFECT STRUCTURE OF TIN-DOPED INAS SINGLE CRYSTALS GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD

© 2024 N. A. Sanjarovskii^a, I. B. Parfenteva^a, T. G. Yugova^{a,*}, S. N. Knyazev^a

^aThe State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (JSC Giredmet), 111524 Moscow, Russia

*e-mail: P_Yugov@mail.ru

Indium arsenide (InAs) single crystals heavily doped with Sn are found to have various violations of structural perfection, which depend on the Sn concentration in different regions of crystal. At low charge-carrier (electron) concentrations ($\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) an unusual annular distribution of dislocations in the cross section is observed for the initial parts of crystal. The dislocation density lies in the range of $(0.1\text{--}1.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. At a carrier concentration above $4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ indium inclusions and “vicinal growth hillocks” are observed in the final parts of crystals. The dislocation density in the final cross sections of crystals, in which the aforementioned defects are not observed, is in the range of $(0.4\text{--}2.1) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2024 г. А. К. Кулыгин^{1,*}, Н. В. Садовская^{1,2}, А. С. Авилов^{1,**}, О. И. Васин³

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

²ООО “НПП “Арфлон”, Москва, Россия

³Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко, Краснодар, Россия

*E-mail: kuligin57@gmail.com

**E-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 26.07.2023 г.

Получена и исследована электронографическими методами тонкая аморфная пленка фторопласта (политетрафторэтилена). Применена ранее разработанная методика построения функции радиального распределения атомов по электронограммам от аморфных структур, основанная на определении коэффициента нормировки путем варьирования теплового параметра. Показана возможность применения и проведена необходимая адаптация этой методики для исследованного образца политетрафторэтилена с учетом его не совсем обычной аморфной структуры, обусловленной жесткой спиральной конформацией полимерных цепей $\dots\text{—CF}_2\text{—}\dots$, что не позволяет говорить о полном отсутствии дальнего порядка в расположении атомов вдоль направления оси спирали. Измерения проведены с помощью разработанной системы регистрации на электронографе ЭМР-102.

DOI: 10.31857/S0023476124030058, EDN: XOWMCS

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – высокомолекулярный продукт полимеризации тетрафторэтилена C_2F_4 , состоящий из длинных полимерных цепей $\dots\text{—CF}_2\text{—}\dots$. ПТФЭ обладает рядом свойств, которые делают его уникальным среди других полимеров. Например, он химически инертен по отношению к большинству агрессивных сред. Поверхностная энергия ПТФЭ одна из самых низких среди всех известных твердых тел, для него характерен рекордно низкий коэффициент трения (~ 0.05 по стали), он является одним из наиболее термостойких полимеров [1]. Несмотря на то что известные уникальные свойства ПТФЭ определяют его широкое применение, продолжается активное исследование его структуры и свойств различными методами.

ПТФЭ – частично кристаллический полимер, в котором кристаллическая и аморфная фазы находятся в состоянии равновесия. Упорядоченная кристаллическая фаза обуславливает относительно высокую температуру плавления ПТФЭ ($\sim 327^\circ\text{C}$), а аморфная фаза обеспечивает эластичность и низкую температуру хрупкости:

температура стеклования аморфной фазы составляет 127°C , однако даже при температуре жидкого гелия (-269.3°C) он не становится хрупким [1, 2].

Кристаллическая структура ПТФЭ имеет ряд форм (по крайней мере четыре) в зависимости от температуры и давления [3], также при температурах значительно ниже точки плавления в кристалле сохраняется активное молекулярное движение. Формы II и IV по данным рентгеновской и электронной дифракции (рис. 1, табл. 1) [3, 4] интерпретируются как спиральные структуры. Форма II определяется математически как несоизмеримая спираль, близкая к конформации $13/6$. Форма IV интерпретируется как соизмеримая спираль $15/7$, которая согласуется с пр. гр. $P3_1$.

На рис. 2 представлены атомная структура спирали $15/7$ и гексагональная кристаллическая укладка таких спиралей (использованы экспериментальные рентгенографические данные о координатах атомов из [5]). На рисунке показаны характерные размеры, которые далее будут сопоставлены с функцией радиального распределения (ФРР) атомов в аморфной фазе, построенной в настоящей работе по экспериментальным

электронографическим данным. На рис. 2а показан вид вдоль оси полимерной цепи ПТФЭ на ее фрагмент из 15 звеньев, составляющих один период спирали, на рис. 2б — взаимное расположение таких фрагментов в кристаллической фазе. Центры кругов, обозначающих атомы, соответствуют центрам атомов в масштабе рисунка. Радиусы кругов выбраны из соображений наглядности и никак не связаны с физическими размерами атомов. Наложением кругов друг на друга показана относительная удаленность соответствующих атомов от наблюдателя. Таким же образом показана относительная удаленность химических связей. Ломаная С1–С2–С3–...–С14–С15–С1 делает семь полных оборотов вокруг оси полимерной спирали, что и показывает число 7 в обозначении типа спирали “15/7”. На рис. 2в представлен вид перпендикулярно оси полимерной цепи. У химических связей, обозначенных отрезками переменной толщины, толстый конец находится ближе к наблюдателю, тонкий — дальше. Для наглядности слева воспроизведен вид вдоль оси полимерной цепи ПТФЭ в том же масштабе. На рисунках справа и слева Y-координаты атомов одинаковы. Химические связи с соседними фрагментами (не представлены на рисунке) обозначены пунктиром и обрезаны на половине их длины. Показанный 15-звенный фрагмент является “одномерной кристаллической ячейкой”. Всю цепь можно составить из таких фрагментов путем их параллельных переносов вдоль оси цепи на расстояния, кратные периоду (19.508 Å).

Аморфная фаза ПТФЭ, как предполагается в ряде работ (например, [6, 7]), образуется в результате встраивания отдельных фрагментов молекулярной цепи в различные растущие кристаллиты и остается частично упорядоченной за счет высокой степени ориентации цепей в ПТФЭ. Согласно проведенным исследованиям (связанным в основном с кристаллической структурой) структура аморфного ПТФЭ имеет определенную специфику и заведомо не является аморфной в привычном понимании этого термина. Она состоит из полимерных цепей с достаточно жесткой укладкой атомов, что создает дополнительные условия для формирования дальнего порядка в расположении атомов вдоль направления оси такой цепи. В то же время

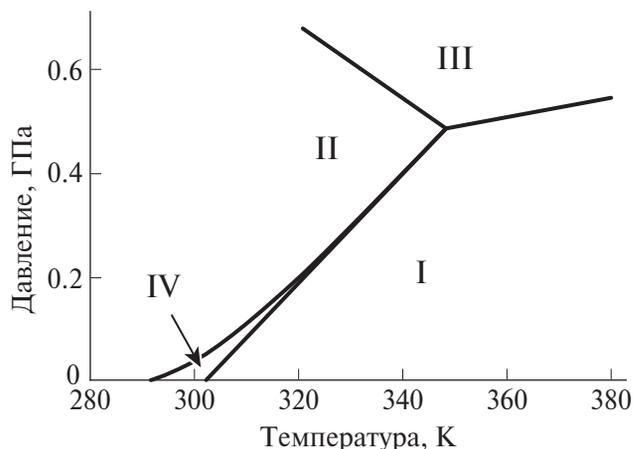


Рис. 1. Фазовая диаграмма ПТФЭ [2].

расположение полимерных цепей друг относительно друга может быть хаотическим, что сказывается на дифракционной картине и обеспечивает ее сходство с дифракционной картиной от аморфной фазы (набор широких гало, рефлексии кристаллической фазы отсутствуют). Исходя из этого необходимо развитие специальных подходов к обработке экспериментальных данных для интерпретации их в терминах аморфных структур.

Высокая степень кристалличности ПТФЭ (для порошка может достигать 90–95%, для спеченного — 50–70% [1, 8]) способствовала многочисленным исследованиям его строения [5]. В основном применяли методы рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов и порошков [2, 6, 9–11], хотя ПТФЭ обладает относительно большой устойчивостью к облучению электронами, что в принципе позволяет проводить его электронографические исследования, а также осуществлять длительные измерения с большим набором статистики. Кроме того, электронография имеет ряд преимуществ по сравнению с РСА, в частности степень взаимодействия излучения с веществом в $\sim 10^3$ раз выше, чем в случае рентгеновской дифракции, что позволяет исследовать структурные объекты нанометровой толщины.

Таблица 1. Краткое описание фаз ПТФЭ на фазовой диаграмме на рис. 1 [1, 4] (таблица заимствована из [4])

Условия	Фаза	Конформация молекул ПТФЭ, тип кристаллической решетки
Выше 30°C	I	Спираль нерегулярно закрученная, гексагональная
Ниже 19°C	II	Спираль, триклинная
Высокие температура и давление	III	Макромолекула в конформации плоского зигзага
В интервале 19–30°C	IV	Спираль слегка раскрученная, гексагональная

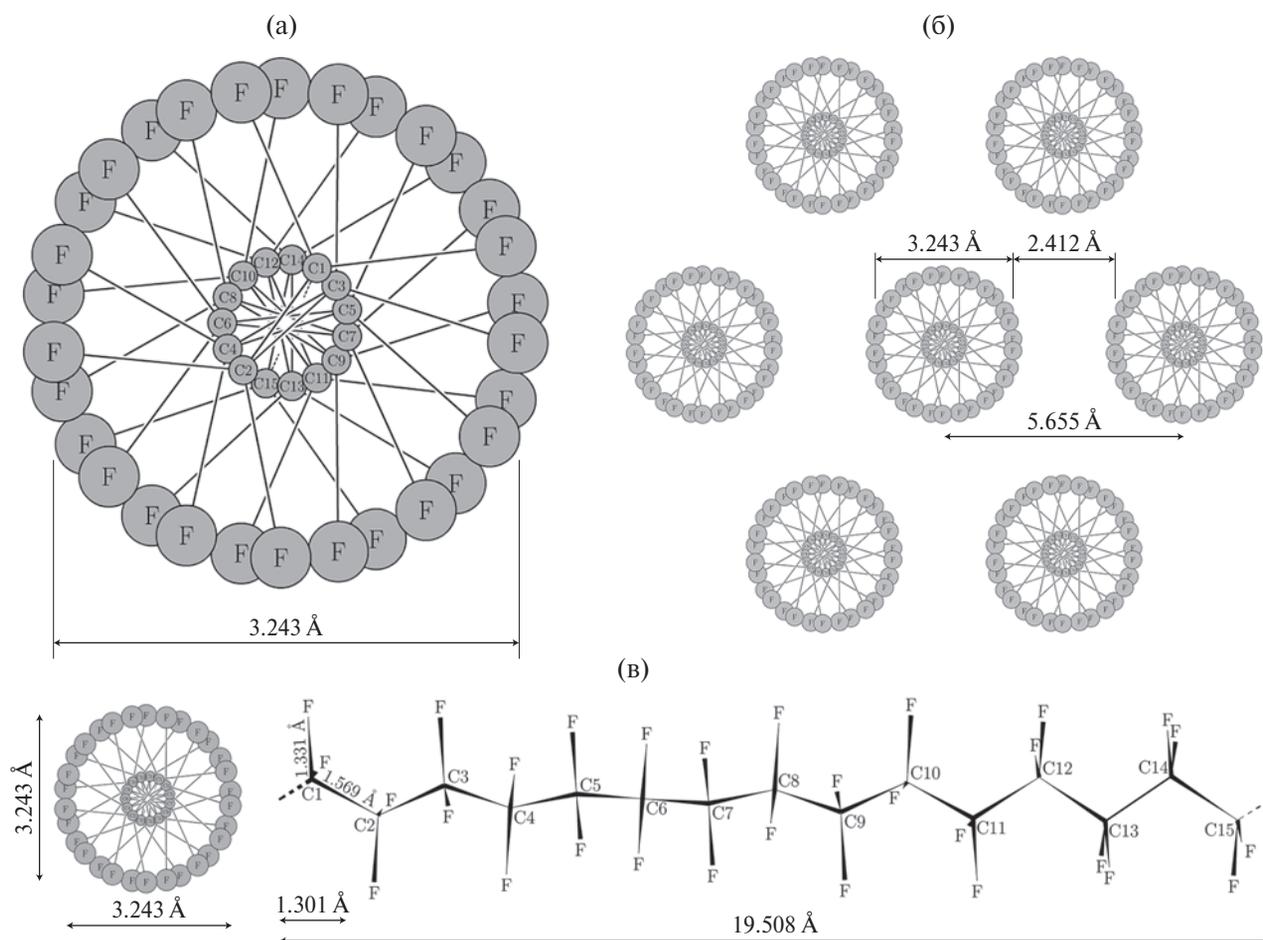


Рис. 2. Расположение атомов в кристаллической фазе ПТФЭ (по данным [5] для модели с $a = 5.655(1)$, $c = 19.508(2)$ Å), вид: а – на фрагмент полимерной цепи из 15 звеньев, составляющих один период, б – вдоль осей полимерных цепей в кристаллической фазе (их расположение соответствует правильной шестиугольной решетке), в – вдоль оси цепи и перпендикулярно ей.

Тем не менее работ, посвященных применению методов электронной дифракции для исследования ПТФЭ, относительно немного [3, 11–14]. С одной стороны, это связано с проблемами, возникающими при подготовке образцов для электронографических исследований, которые должны быть достаточно тонкими (десять, но не более 100 нм). С другой стороны, до недавнего времени отсутствовали средства электронографических измерений необходимой точности.

Работ по изучению аморфной фазы ПТФЭ методами РСА относительно мало (например, [15]), а работ, посвященных исследованию и количественному описанию методами электронографии аморфной фазы ПТФЭ, вообще не было найдено. Вероятно, это связано со сложностью получения ПТФЭ в аморфном состоянии. Полезно обратиться к анализу известных рентгенографических данных для структуры кристаллической фазы ПТФЭ (рис. 2), чтобы затем сопоставить их с данными для аморфной фазы.

Цель настоящей работы – получение тонкой пленки чисто аморфной фазы ПТФЭ и исследование ее атомной структуры электроно-дифракционным методом. Был получен и исследован образец ПТФЭ (Ф4Д) в виде тонкой пленки. В электронном дифрактометре при ускоряющем напряжении 100 кВ зафиксирована на просвет электронная дифракционная картина в форме кольцеобразных гало, характерная для аморфных структур; дифракционных рефлексов, соответствующих кристаллическому состоянию, выявлено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования, приготовление образцов

Исследовали тонкую пленку ПТФЭ, полученную согласно следующей методике. Суспензию (марка Ф4Д ТУ-6-07-1246-81, производство ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”), представляющую собой взвесь тонкодисперсного порошка

Ф4Д в воде (концентрация 50%), разбавляли дистиллированной водой до концентрации около 12% (разбавление в 2 раза, затем еще раз в 2 раза).

Такая концентрация была подобрана эмпирически: пленки, полученные из раствора с большей концентрацией, были не пригодны для электронографических исследований вследствие их большой толщины. Полученную взвесь в виде капель наносили на стандартные медные сетки, покрытые тонким слоем углеродной пленки (размер ячейки составлял 100 мкм). Затем после испарения воды осадок на сетках подвергали двухстадийному отжигу на воздухе (использовали муфельную печь L 3/11 с терморегулятором В180 фирмы Nabertherm, Германия). Первая стадия была связана с отжигом поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые добавляют в суспензию при перемешивании в процессе ее изготовления. ПАВ отжигали при температуре 300°C в течение 2 ч, время выхода на температуру составляло 3 ч. Температуру отжига ПАВ подбирали в соответствии с данными [16]. Вторая стадия заключалась непосредственно в спекании очищенного от ПАВ порошка Ф4Д (отжиг в течение 2 ч при температуре 370°C с выходом на температуру в течение ~1 ч).

Для дальнейших исследований методами электронографии на полученную пленку фторопласта Ф4Д методом термического напыления в вакууме (~10⁻⁵ мм рт. ст.) был нанесен фторид бария ВаF₂ (использовался вакуумный пост ВУП-5) путем испарения кусочков монокристалла ВаF₂ из вольфрамовой корзиночки, разогретой пропускаемым через нее электрическим током. Необходимость нанесения вспомогательного покрытия и выбор для этой цели ВаF₂ обусловлены следующими обстоятельствами.

Без нанесения ВаF₂ на пленке ПТФЭ скапливаются заряды, что приводит к искажению формы дифракционной картины и невозможности ее корректной регистрации. Соединение ВаF₂ является полупроводником, его пленка создает условия для стекания с образца зарядов. Это не решает проблему полностью: в результате происходит периодическое накопление зарядов на образце и их стекание. Но, применяя систему регистрации с разверткой по времени, можно выделить интервалы времени, когда дифракционная картина не искажена, и зарегистрировать ее соответствующие фрагменты. Многократное сканирование позволяет перекрыть такими фрагментами всю дифракционную картину (весь исследуемый угловой диапазон) и составить из этих фрагментов цельную дифракционную картину.

Ранее проведенные исследования [17] напыленной в таких условиях пленки ВаF₂ показали чисто поликристаллические электронограммы с отсутствием аморфной фазы. Таким образом,

использование вспомогательного покрытия ВаF₂ не добавляет в дифракционную картину посторонней аморфной составляющей. Кроме того, рефлексы ВаF₂ используются в качестве контрольного индикатора. Их наличие в дифракционной картине подтверждает возможность регистрации таких рефлексов в условиях данного эксперимента (правильность фокусировки электронно-оптической системы дифрактометра, достаточную чувствительность и разрешающую способность; отметим, что ВаF₂ присутствует в образце в существенно меньшем количестве, чем ПТФЭ). Отсутствие каких-либо иных рефлексов (кроме как ВаF₂) свидетельствует об отсутствии в образце кристаллической фазы ПТФЭ (или о крайне незначительном ее количестве).

ВаF₂ и ПТФЭ насыщены фтором, что позволяет предположить отсутствие между ними химических реакций с участием фтора и образованием новых соединений фтора, загрязняющих исследуемый образец.

Наблюдаемые рефлексы ВаF₂ позволяют провести калибровку угловой шкалы $\sin\theta/\lambda$ и убедиться в отсутствии искажений дифракционной картины наоппившимися на образце зарядами.

Для дальнейших расчетов ФРР необходимо знать плотность исследуемого образца. Поскольку измерение плотности тонкой пленки с необходимой точностью крайне затруднено, для этой цели был изготовлен контрольный образец ПТФЭ существенно большей массы за счет взятой в большем количестве исходной суспензии ПТФЭ. Две последующие операции отжига проводили в одинаковых условиях (основной и контрольный образцы физически располагались рядом). Фторид бария на контрольный образец не наносили.

Плотность материала контрольного образца после двух стадий отжига определяли методом гидростатического взвешивания. Образец взвешивали на воздухе и в воде на микровесах AND (модель GR202, Japan) с дискретностью показаний 0.01 мг. Плотность составила 2.15 ± 0.01 г/см³ (масса образца 0.81 ± 0.01 мг). Полагаем, что плотность пленки ПТФЭ (основной образец) близка к этому значению, которое и использовано в расчетах. Точного равенства плотностей может не быть ввиду выявленных различий: методом дифференциально-сканирующей калориметрии для контрольного образца установлена степень кристаллическости 40% (расчет по формуле Суве [18]), в то время как в основном образце в электронографическом эксперименте кристаллической фазы вообще не выявлено.

В литературе для чисто аморфной фазы ПТФЭ приводятся значения 2.00 ± 0.04 , 2.060 и 2.056 г/см³ (по данным разных работ), полученные экстраполяцией для смешанных аморфных и кристаллических фаз при устремлении доли аморфной фазы

к 100% [19]. Для сравнения: плотность (рассчитанная теоретически) кристаллической фазы ПТФЭ, описанной в [5] и рассмотренной выше (рис. 2), составляет 2.3055 г/см³.

Электронные дифракционные картины измеряли с помощью модернизированного электронографа ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для измерений использовали разработанную авторами систему регистрации, ранее описанную в [20], с существенными доработками. Важная особенность новой системы в том, что измерения основаны на раздельной синхронной регистрации по двум каналам $I(t)$ и $X(t)$ и последующей обработке, позволяющей исключить t и получить зависимость $I(X)$, где t – время, I – интенсивность, X – координата на дифракционной картине. Измерение осуществляют при последовательном отклонении (сканировании) дифракционной картины с помощью отклоняющих катушек перед неподвижным детектором.

В использованной схеме измерения крайне важна минимизация шумов развертки сканирования $X(t)$. Такие шумы мешают точной привязке события регистрации электрона к координате, делая регистрацию неинформативной. Шумы (помехи) относительно небольшой амплитуды, но с регулярными спектральными особенностями также нежелательны, так как они являются причиной спектральных “муаровых эффектов”, снижающих точность измерения. Задача генерации опорного сигнала развертки необходимого качества была решена с помощью генератора сигналов LTR-35-8 [21], основанного на сигнальном цифро-аналоговом преобразователе (ЦАП) РСМ4104 производства Texas Instruments. Этот генератор имеет восемь каналов ЦАП потокового вывода (для развертки использовался один канал) с разрешением 24 бит, частота преобразования 192 кГц с интерполяцией (системная тактовая частота 36.864 МГц). Предыдущая версия этой линейки ЦАП L-CARD LTR-34-8, использованная в системе регистрации, в варианте, описанном в [20], не обеспечивала необходимого качества опорного сигнала развертки.

Для синхронной регистрации сигналов фотоэлектронного умножителя (детектора) и развертки применен аналого-цифровой преобразователь (АЦП) ADLINK PCIE-9834. Имеются четыре канала с разрядностью 16 бит и частотой опроса 80 МГц каждый, был использован один канал для детектора и один канал для развертки [22]. Электроно-дифракционная картина от пленки ПТФЭ с напыленным слоем ВаF₂ центрально-симметричная и представляет собой характерные аморфные кольцеобразные гало, соответствующие ПТФЭ, и поликристаллические кольца от ВаF₂. Поскольку интенсивность зависит только от угла дифракции, для экспериментального определения этой зависимости достаточно одномерного сканирования.

Сканирование проводили вдоль хорды, проходящей близко к центру дифракционной картины (но не через сам центр). Это расстояние выбрано достаточно малым таким образом, чтобы полностью захватить первое дифракционное кольцо (гало), а также часть дифракционной картины, более близкую к центру, для корректного построения интерполирующего полинома.

Несмотря на напыленный полупроводник, происходила небольшая зарядка образца, приводящая к “скачкам” дифракционной картины. Периоды статического изображения перемежались с временами накопления зарядов на образце с последующими микрозарядами и стеканием зарядов, что проявлялось в виде геометрических искажений картины. При последующей обработке экспериментальных данных, записанных с разверткой по времени, были отобраны интервалы времени, содержащие информацию о дифракционной картине без искажений. На аналогичных образцах ПТФЭ без напыления ВаF₂ такие временные интервалы выделить не удавалось.

На рис. 3 представлена измеренная дифракционная картина, полученная в результате накопления и усреднения экспериментальных данных за все время измерения. На ней наблюдаются характерные аморфные гало (в процессе обработки получены их более четкие изображения (рис. 4)). На этих рисунках интенсивность приведена в относительных единицах вероятности регистрации электрона. Для каждой координаты по оси абсцисс она определяется как отношение количества событий, когда одновременно были зарегистрированы эта координата (отклонение развертки на угол 2θ) и активное состояние детектора электронов, к общему количеству событий регистрации данной координаты (частота измерений координаты и опроса детектора 80 МГц). На рисунке отмечены вертикальными линиями положения рефлексов ВаF₂. Применение алгоритмов частотной фильтрации (типа фильтра Баттерворта) позволило дополнительно идентифицировать положение примерно 15 рефлексов поликристаллической структуры ВаF₂. Визуально кривая состоит из большого количества мелких “зубцов”, каждый из которых соответствует периоду нестабильности сигнала (микрозаряды на образце) в процессе одного из 47 проходов сканирования. Кривая представляет среднее арифметическое всех сканирований.

Для решения проблемы появления вспышек от зарядов из них отобрали шесть наиболее качественных (по визуальной оценке авторов) сканирований, дефектные участки были размечены вручную. Далее в процессе вычислений такие участки игнорировали, информацию на них замещали путем усреднения с результатами других измерений, при которых именно в этом месте помех не было (отбор сканирований проводили таким образом,

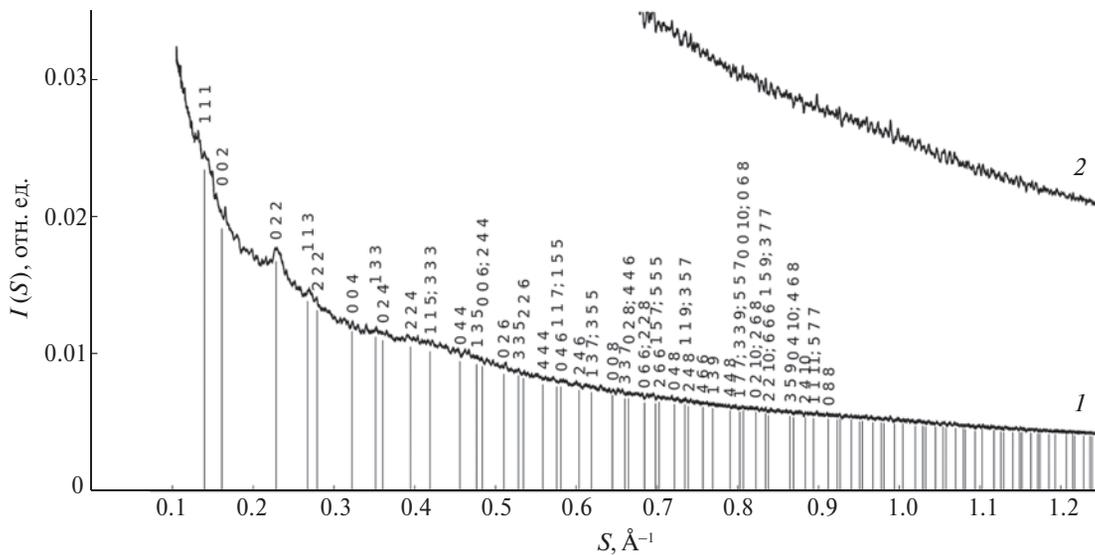


Рис. 3. Дифракционная картина, полученная в результате накопления данных за все время измерения (*I*). Вертикальными линиями показаны теоретические положения рефлексов поликристаллического BaF₂. Для наглядности также приведен фрагмент графика в масштабе 5:1 (*2*).

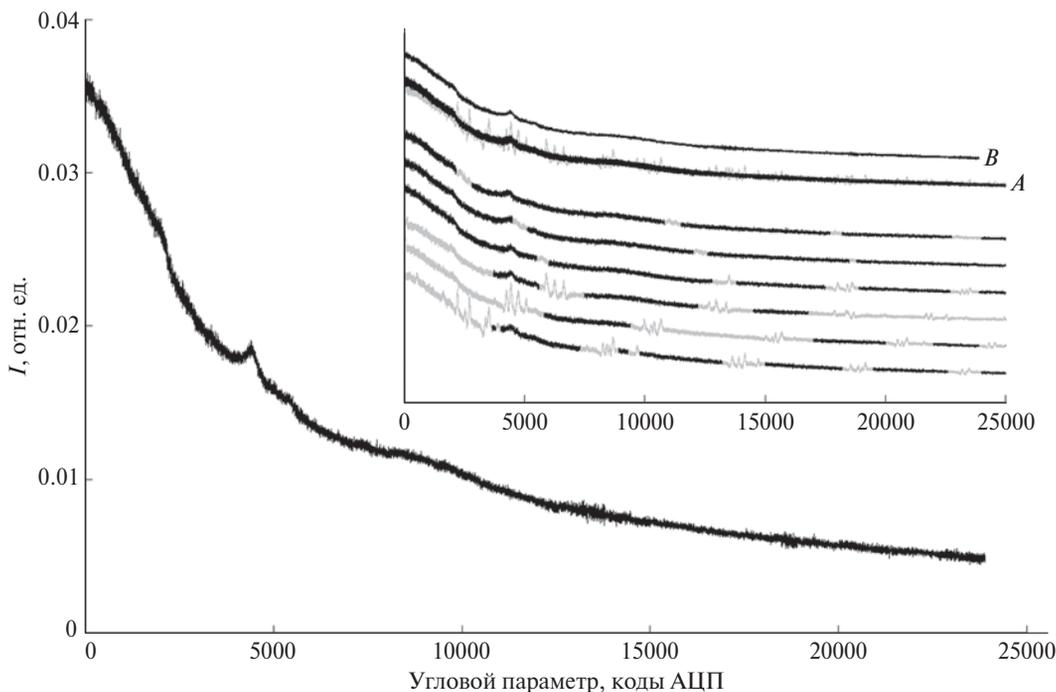


Рис. 4. Выбранные наиболее удачные сканы (6 шт.) с минимальным количеством дефектов (вставка). Дефекты (светлые участки кривых) исключены из дальнейших расчетов: *A* – результат наложения всех шести графиков друг на друга; *B* – среднее арифметическое по всем неисключенным данным (темные участки кривых). Кривая *B* также приведена на основном графике в большем масштабе. Интенсивность потока электронов представлена в тех же единицах, что и на рис. 3.

чтобы это было возможно для любого значения углового параметра). На кривой, полученной таким образом, отсутствуют “зубцы”, связанные с микро-рядами на образце (как на рис. 3, кривая 2).

Дальнейший процесс обработки представлен на рис. 5. В каждой точке было выполнено арифметическое усреднение по всем имеющимся данным. К результату применен двусторонний фильтр

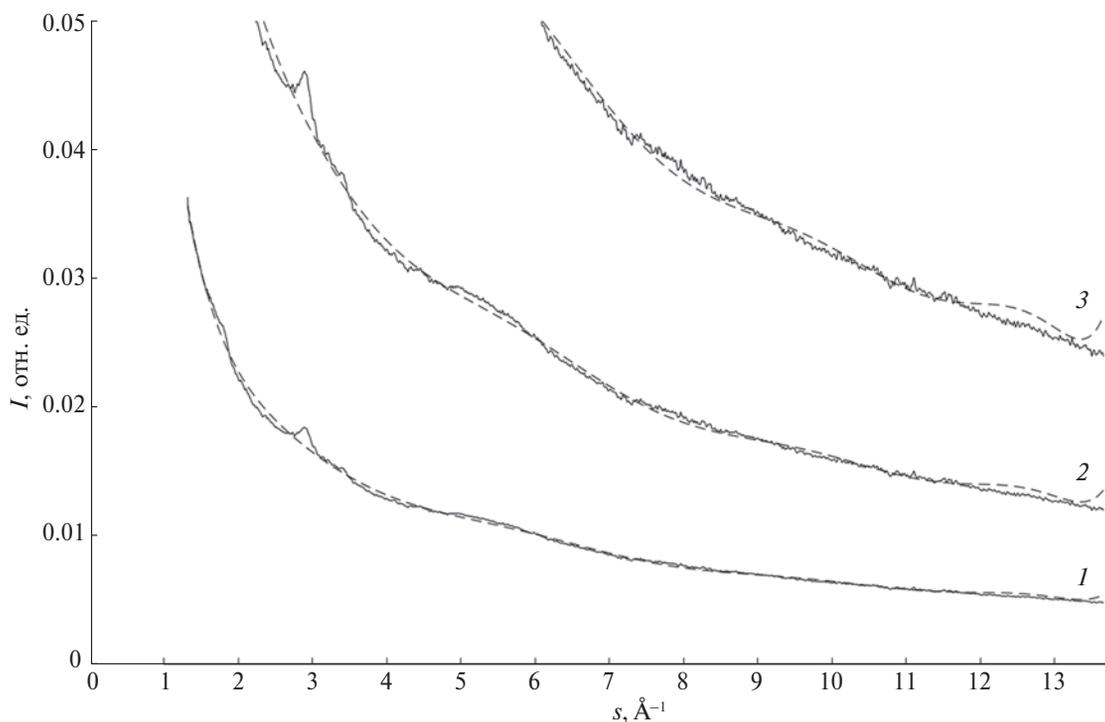


Рис. 5. Зависимость $I(s)$ (сплошная кривая) – результат фильтрации двусторонним фильтром Баттерворта данных, представленных на рис. 4 (кривая B); $i_0(s)$ (штриховая кривая) – результат полиномиальной МНК-интерполяции $I(s)$ полиномом десятой степени, где угловой параметр $s = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$. Для наглядности одни и те же графики приведены в разных масштабах: 1:1 (1), 2.5:1 (2), 5:1 (3).

Баттерворта (функция `filtfilt` из пакета `scipy`; порядок фильтра 3, ширина (период) среза частотной фильтрации 55 семплов). Переход от шкалы углового параметра в кодах АЦП к единицам $\sin\theta/\lambda$ выполнен по эталонному образцу поликристаллического BaF_2 (замена исследуемого образца на эталонный путем поворота кристаллодержателя при сохранении всех остальных параметров эксперимента) и проконтролирован по рефлексам вспомогательного слоя BaF_2 , нанесенного непосредственно на исследуемый образец ПТФЭ. Разрешение по шкале углового параметра составляет 22241 отсчет АЦП в 1 \AA^{-1} шкалы $S = \sin\theta/\lambda$. Расстояние между линией сканирования и началом координат ($\theta = 0^\circ$) составило 0.105 \AA^{-1} шкалы S (при меньших значениях S дифракционная картина практически не содержит полезной информации, а большие значения интенсивности могут привести к повреждению сцинтиллятора и детектора в процессе измерения).

Отдельно следует отметить влияние углеродной пленки-подложки, на которую нанесен образец ПТФЭ, на формирование дифракционной картины. Эта пленка имеет аморфную структуру, которая, как и исследуемый образец ПТФЭ, дает электронно-дифракционную картину в виде широких колец-галю. Соответственно, дифракционная

картина от подложки может накладываться на дифракционную картину от исследуемого образца ПТФЭ, снижая точность экспериментальных данных. Для сведения этого эффекта к минимуму были предприняты необходимые меры. Так, подложка была достаточно тонкой по сравнению с образцом (по оценкам толщина подложки 7–9 нм, образца ПТФЭ 50–70 нм) и располагалась за образцом по ходу электронного пучка (который сначала рассеивался на образце, а затем, после ослабления образцом, на подложке).

Построение интерференционной функции по экспериментальным данным

С технической точки зрения в расчетах для представления углового параметра (координаты X) использовали коды АЦП, полученные в эксперименте, а для удобства изложения – обозначения $s = 4\pi S = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$.

Дальнейшая задача состоит в представлении функции интенсивности как суммы $I(s) = i(s) + i_0(s)$, где $i_0(s)$ медленно меняется с изменением аргумента s (средняя линия, или так называемая “кривая молекулярного рассеяния”), а $i(s)$ – быстро меняющаяся функция (рассматривается в качестве интерференционной функции). “Быстро

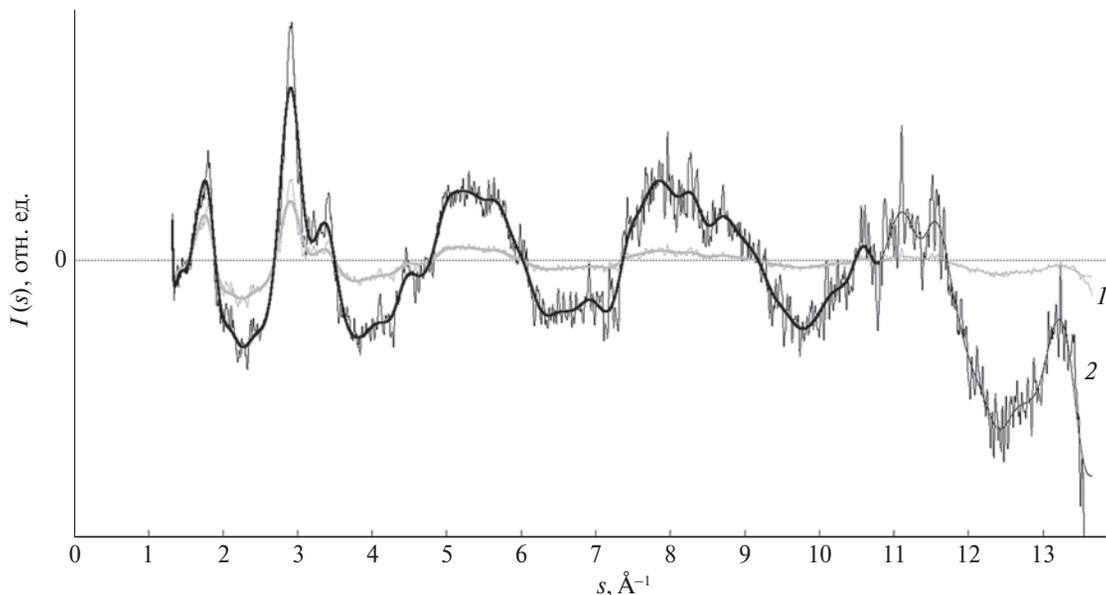


Рис. 6. Интерференционная функция $i(s)$, полученная как результат вычитания из исходной электронограммы ее интерполирующего полинома (рис. 5) – до (тонкая линия) и после фильтрации (жирная линия) двусторонним фильтром Баттерворта (1). Результат умножения этих функций (также тонкая и жирная линии соответственно) на угловой параметр $s = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, т.е. $i(s)s$ (2). Нормировка по оси ординат на данном этапе еще не определена.

меняющаяся” компонента выделена путем построения методом МНК сглаживающего полинома десятой степени, который и был принят за медленно спадающую компоненту $i_0(s)$. Выбор метода МНК позволяет дополнительно минимизировать погрешность, обусловленную взаимодействием электронов с подложкой. При построении полинома будут учтены и впоследствии вычтены кривые молекулярного рассеяния как исследуемого образца ПТФЭ, так и подложки. А влияние на этот полином “быстро меняющихся” компонент от образца и подложки будет пропорционально квадратам их “амплитуд”. Таким образом, выбирая метод МНК, можно на данном этапе дополнительно уменьшить погрешность от влияния подложки, заменив линейный вклад этой погрешности на квадратичный. На рис. 5 показаны профиль дифракционной картины после фильтрации и кривая соответствующего полинома.

На рис. 6 представлена интерференционная функция $i(s) = I(s) - i_0(s)$, полученная вычитанием из исходной функции интерполирующего полинома. Также показан результат фильтрации этой функции двусторонним фильтром Баттерворта (порядок фильтрации – 3, ширина (период) среза частотной фильтрации – 800 семплов шкалы АЦП по координате s). Необходимость повторной фильтрации возникла в связи с увеличением относительного размаха шумов после вычитания полинома $i_0(s)$, что привело к существенному уменьшению абсолютного значения сигнала при сохранении абсолютного значения шума и, как следствие,

к ухудшению соотношения сигнал/шум. Результат умножения этих функций на угловой параметр s , т.е. $i(s)s$, представлен в виде кривой 2. Это позволяет оценить корректность полученной интерференционной функции: по физическому смыслу $i(s)s \rightarrow 0$ при возрастании s . На рисунке видно, что это верно при $s < 10.8 \text{ \AA}^{-1}$, а далее начинается область сомнительных и затем некорректных данных, подлежащих исключению из расчетов (показано тонкими линиями).

Построение и количественный анализ ФРР атомов

ФРР атомов $\rho(r)$ определяет вероятность обнаружить атом на расстоянии r от какого-либо атома, условно принятого за начало координат ($r = 0$). Количество атомов, находящихся на расстоянии $r \leq R$ от начала координат, определяется как $\int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) dr$. При наличии в веществе нескольких сортов атомов под ФРР понимают средневзвешенную функцию по всем сортам атомов с учетом их стехиометрического количества. К разным сортам относятся атомы, имеющие различные ФРР. Это, в частности, могут быть атомы одного и того же химического элемента, но имеющие различное пространственное окружение.

В случае фторопласта $(CF_2)_n$ можно сказать следующее. Как полагаем (это согласуется с далее

Таблица 2. Параметры экспоненциального разложения атомных амплитуд рассеяния электронов для углерода и фтора, а также их атомные массы, использованные для расчетов в настоящей работе

Элемент	Атомная масса	$a[1]$	$a[2]$	$a[3]$	$a[4]$	$a[5]$	$b[1]$	$b[2]$	$b[3]$	$b[4]$	$b[5]$
C	12.011107	0.0893	0.2563	0.7570	1.0487	0.3575	0.2465	1.7100	6.4094	18.6113	50.2523
F	18.998404	0.1083	0.3175	0.6487	0.5846	0.1421	0.2057	1.3439	4.2788	11.3932	28.7881

представленными результатами), в исследованном в работе образце полимерные цепи имеют конформацию цилиндров (рис. 2) (по крайней мере существенная часть атомов входит в состав молекулярных структур с такой конформацией). В этой конформации в пределах одной полимерной цепи все группы CF_2 находятся в геометрически эквивалентном окружении. Внутри каждой группы CF_2 два атома фтора не эквивалентны и находятся в покое, но незначительно отличающемся геометрическими параметрами окружении. Поэтому суммарную ФРР можно записать как

$$\rho(r) = \frac{\rho_{\text{C}}(r)}{3} + \frac{\rho_{\text{F1}}(r)}{3} + \frac{\rho_{\text{F2}}(r)}{3} \approx \frac{1}{3}\rho_{\text{C}}(r) + \frac{2}{3}\rho_{\text{F}}(r),$$

где $\rho_{\text{C}}(r)$ – ФРР с центральным атомом углерода, $\rho_{\text{F1}}(r)$ и $\rho_{\text{F2}}(r)$ – ФРР с центральными атомами фтора, $\rho_{\text{F1}}(r) \approx \rho_{\text{F}}(r) \approx \rho_{\text{F2}}(r)$. Небольшое различие между $\rho_{\text{F1}}(r)$ и $\rho_{\text{F2}}(r)$ связано с тем, что углеродный скелет молекулы $(\text{CF}_2)_n$ представляет собой ориентированную спираль (правую или левую), у которой различаются направления “вперед” и “назад”, а отрезок, соединяющий атомы F одной группы CF_2 , расположен вдоль оси спирали (под небольшим углом к ней). Соответственно, один атом F оказывается “смотрящим вперед”, а второй – в противоположном направлении, что и обуславливает небольшие различия в расстояниях от этих атомов до атомов своего координационного окружения.

Сказанное выше касается только учета в ФРР атомов “своей” полимерной цепи (с центральным атомом, для которого строится ФРР). Атомы соседних цепей могут располагаться произвольно (от рассматриваемой фазы ПТФЭ, дающей электронограмму аморфного типа, логично ожидать неупорядоченного взаимного расположения полимерных цепей). Соответственно, в этом случае группы CF_2 уже не будут эквивалентными, ФРР каждого атома будет зависеть от расположения относительно него “чужих” полимерных цепей, которым этот атом не принадлежит. Как указано на рис. 2б, минимально возможное расстояние между атомами разных полимерных цепей в кристаллической фазе составляет $r_{\text{min}} = 2.412 \text{ \AA}$. В аморфной фазе можно ожидать примерно такой же величины r_{min} , принимая во внимание, что, несмотря на предполагаемое иное (неупорядоченное)

расположение полимерных цепей друг относительно друга, физические механизмы взаимодействия между ними на близких расстояниях, фактически и определяющие эти расстояния, остаются прежними. Соответственно, при рассмотрении ФРР при $r > r_{\text{min}}$ эквивалентность атомов нарушается, каждый атом будет иметь свою ФРР, определяемую расположенными рядом с ним соседними полимерными цепями. Как будет показано далее, действительно, ФРР, построенные по экспериментальным данным, имеют особенности в окрестности значения аргумента $r = r_{\text{min}} = 2.412 \text{ \AA}$.

Для построения ФРР используются следующие данные.

1. Построенная выше по экспериментальным данным интерференционная функция $i(s)$ (рис. 6).

2. Средняя объемная концентрация атомов в образце. Для стехиометрического состава $(\text{CF}_2)_n$, атомных масс (табл. 2) и плотности контрольного образца 2.16 г/см^3 ее значение составляет $\rho_0 = 0.07803 \text{ ат./\AA}^3$. Поскольку плотность контрольного образца может не точно соответствовать плотности образца, подвергнутого электронографическому исследованию, были проверены выкладки для всего диапазона плотности $2.1\text{--}2.25 \text{ г/см}^3$. Какие-либо принципиальные различия между полученными результатами отсутствовали (имели место только незначительные количественные корректировки, принципиально не влияющие на представленные далее рассуждения).

3. Атомные амплитуды рассеяния входящих в образец атомов рассчитаны по интерполяционной формуле $f_e\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^5 a[i] \exp\left(-b[i]\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right)$, где коэффициенты разложения $a[i]$ и $b[i]$ (табл. 2) взяты из Интернациональных таблиц [23].

Для дальнейших расчетов используем “быстро меняющуюся часть” зависимости интенсивности от углового параметра $I(s)$, а именно $i(s)$ (рис. 5, 6). Эту зависимость можно рассматривать как интерференционную функцию в приближении сферически-симметричных рассеивающих атомов [18]. В случае классических аморфных структур справедливо соотношение для ФРР атомов (которое применим для аморфной структуры фторопласта):

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{s_1}^{s_2} s \frac{\alpha i(s)}{\sum f^2(s)} \exp(-bs^2) \sin(sr) ds. \quad (1)$$

Здесь α – коэффициент пересчета (масштабный множитель) значений $i(s)$ из произвольной шкалы, в которой получены экспериментальные данные $I(s)$, в шкалу, согласованную с остальными данными, входящими в уравнение (1). Все операции, в результате которых была получена зависимость $i(s)$, выполнены в относительной шкале, и они никак не связаны с масштабным множителем. Далее поиск α будет осуществлен с использованием методики, предложенной в [24].

Прочие обозначения в уравнении (1): r – расстояние до атома, условно принятого за начало координат; $\rho(r)$ – ФРР атомов относительно начала координат; ρ_0 – средняя плотность распределения (объемная концентрация) атомов в веществе; $s = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, где 2θ – угол дифракции и λ – длина волны электрона (ускоряющему напряжению 100 кВ соответствует $\lambda = 0.0370144 \text{ \AA}$); s_1 и s_2 – пределы интегрирования, которые определяются диапазоном углов, в которых фактически были выполнены измерения, а они также могут быть ограничены исходя из дополнительных соображений; $\sum f^2(s)$ – сумма квадратов функций электронного рассеяния по всем сортам атомов (в частности, для фторопласта с формулой $(CF_2)_n$ примем $\sum f^2(s) = f_C^2(s) + 2f_F^2(s)$, где $f_C(s)$ и $f_F(s)$ – функции рассеяния электронов для атомов углерода и фтора соответственно); b – тепловой параметр, характеризующий среднеквадратичные отклонения атомов от положений равновесия в процессе теплового движения (в рамках рассматриваемого приближения считают одинаковым для всех атомов исследуемой структуры фторопласта).

Отметим, что поскольку $\sum f^2(s)$ входит в знаменатель того же сомножителя, что и подлежащий определению коэффициент α , не важна шкала, в которой представлены функции рассеяния $f_C(s)$ и $f_F(s)$, и нет смысла делить сумму $f_C^2(s) + 2f_F^2(s)$ на три (вычисляя среднее арифметическое). Все возможные сомножители для $f_C(s)$ и $f_F(s)$ будут автоматически учтены в коэффициенте α . Уравнение (1) можно преобразовать к более удобной для вычислений форме:

$$4\pi r^2 \rho(r) = \text{const } r^2 + \alpha F(r, b),$$

где функция F содержит данные о дифракционном эксперименте.

В классических аморфных структурах при изменении температуры (в определенных физических разумных пределах) происходит тепловое расширение/сжатие и изменяется интенсивность тепловых колебаний. Однако не меняются координационные

числа каждого атома (количество атомов-соседей той или иной “степени соседства”). Это должно приводить к смещению пиков на графике ФРР вдоль оси абсцисс, но с сохранением площадей под ними.

В качестве “эталона” разумно выбрать первый (начиная с меньших значений r) пик ФРР $4\pi r^2 \rho(r)$, соответствующий расположению реальных атомов (еще ближе к нулю могут наблюдаться “ложные” пики с маленькими площадями под ними (менее площади, соответствующей одному атому), физически не значимые в рассматриваемом приближении). Площадь под этим пиком (первое координационное число, введем для него обозначение n_1) определяется точнее остальных и меньше всего зависит от неточностей задания плотности вещества (которая никогда точно не известна) и, как следствие, погрешностей в определении средней объемной концентрации атомов ρ_0 . (В случае ПТФЭ, не обладающего классической аморфной структурой, есть дополнительные обстоятельства, определяющие выбор в качестве эталонного именно пика n_1 , которые будут рассмотрены далее.)

Исходя из изложенных выше соображений разумно выбрать такой коэффициент нормировки α , при котором n_1 не зависит от b . Для классических аморфных структур действительно характерна ситуация, когда все графики зависимости $n_1(\alpha)$, построенные для разных значений теплового параметра b , пересекаются друг с другом в пределах достаточно малой окрестности одной точки. Координаты этой точки (n_1, α) разумно считать значениями n_1 и α . По найденному значению α , подставив его в уравнение (1), можно построить ФРР и определить по ней остальные координационные числа n_2, n_3, n_4, \dots , вычисляемые как площади под последующими пиками (границей двух пиков считается минимум между ними). ФРР, получаемые из уравнения (1) для разных значений b , различаются, но дают одно и то же значение n_1 (по построению) и близкие значения n_2, n_3, n_4, \dots . Описанная выше ситуация наблюдалась для аморфных образцов сурьмы [24], германия [25] и триоксида вольфрама WO_3 [26].

Структуру исследуемого образца фторопласта Ф4Д можно считать аморфной с существенной долей условности. Она состоит из длинных полимерных цепочек (макромолекул), закрученных в спирали достаточно жесткой конформации (рис. 2). Такие спирали проявляют устойчивость к изгибу ввиду дефицита пространства для атомов фтора (расположенных во внешнем слое спирали) – получается жесткая самозаклинивающаяся конструкция. Это не позволяет считать случайным (некогерентным) взаимное расположение атомов на достаточно больших расстояниях вдоль цепочки (предположительно, это расстояние может в несколько раз превышать период цепочки вдоль ее

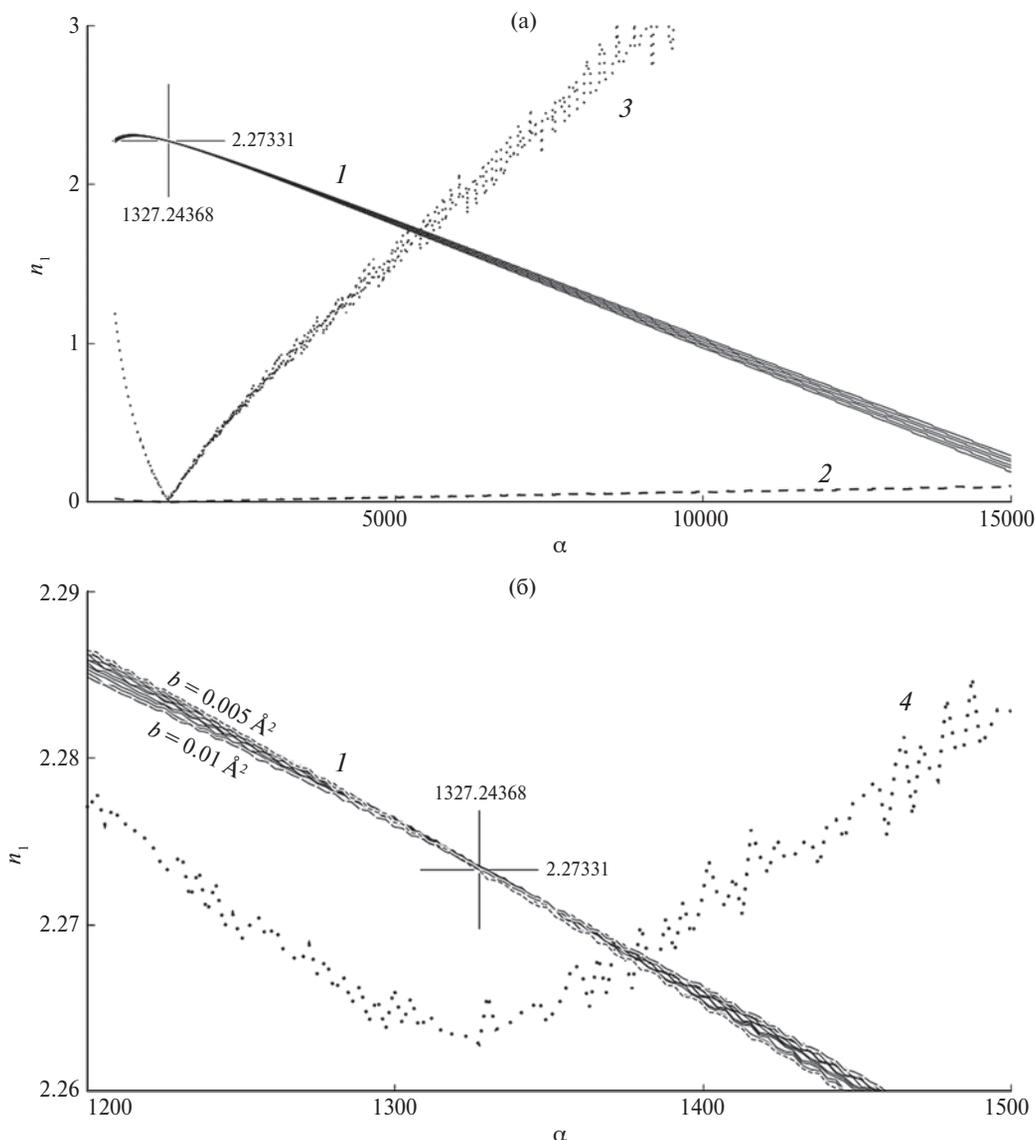


Рис. 7. Графики зависимости первого координационного числа $n_1(\alpha)$ для верхнего предела интегрирования $s_2 = 6 \text{ \AA}^{-1}$ и теплового параметра b в интервале $0.005\text{--}0.01 \text{ \AA}^2$ (1): а – общий план, шаг 0.001 \AA^2 (сплошная линия), б – область сгущения графиков в большем масштабе, шаг 0.0005 \AA^2 (графики, соответствующие границам диапазона b , обозначены пунктиром и подписаны). Дополнительно приведены графики для $\Delta n_1(\alpha) = |n_1(\alpha, b = 0.005 \text{ \AA}^2) - n_1(\alpha, b = 0.01 \text{ \AA}^2)|$: Δn_1 (2), $50\Delta n_1$ (3); $10\Delta n_1 + 2.26$ (4). Абсцисса глобального минимума $\Delta n_1(\alpha)$ принята за абсциссу искомой точки наибольшего сгущения графиков (крест).

оси, составляющий для структуры (рис. 2) 19.508 \AA , на котором укладываются 15 атомов углерода и 30 атомов фтора).

Зависимость структуры фторопласта от температуры также нетривиальна. Как отмечалось выше, полимерные цепочки имеют разную конформацию (степень закрученности) при разных температурах (речь идет об устойчивых состояниях). В связи с этим предположение о температурной стабильности “координационных чисел” (термин применяется условно) для ПТФЭ и их независимости от теплового параметра b не вполне верно. Поскольку

изменения, затрагивающие конформацию полимерной цепочки, могут приводить к изменениям координат атомов в масштабах, превосходящих характерные “координационные радиусы”, соответствующие этим “координационным числам”.

Действительно, поведение семейств графиков функций $n_1(\alpha)$, построенных для различных b , существенно отличается от описанного выше [24–26]. Эти графики не имеют компактной области пересечения в окрестности некоторой точки (n_1, α) , а в некоторых случаях вообще не пересекаются друг с другом. Это можно считать

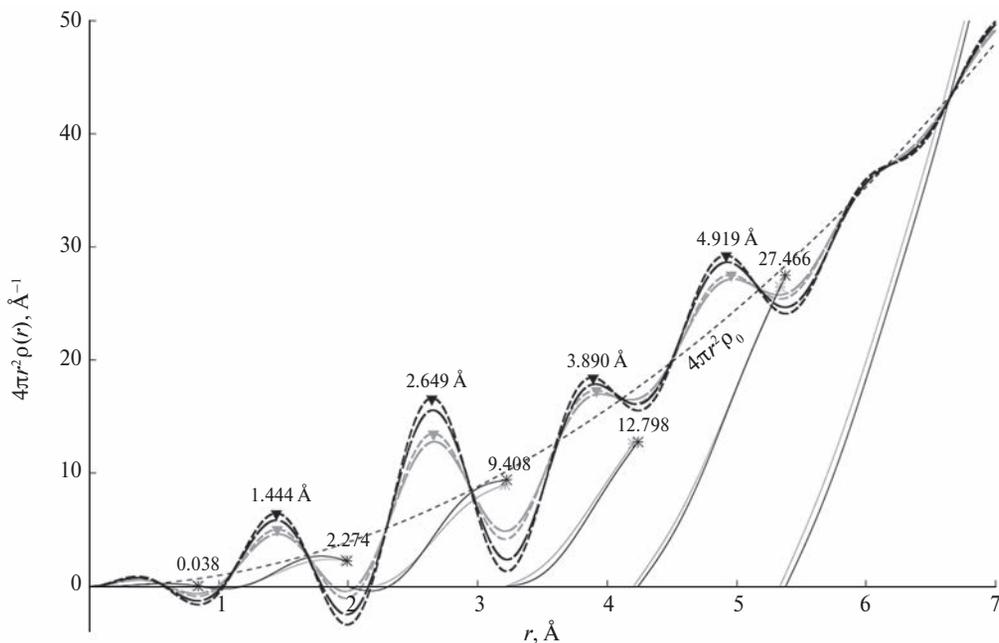


Рис. 8. ФРР атомов в структуре ПТФЭ, расчеты выполнены для верхнего предела интегрирования $s_2 = 6 \text{ \AA}^{-1}$, $b = 0.005$ и 0.01 \AA^2 (мелкий и крупный штрихи соответственно). Сплошные линии – интегральные кривые для каждого пика, $b = 0.006 \text{ \AA}^2$ (в диапазоне $0.005\text{--}0.01 \text{ \AA}^2$ результаты близки), звездочки указывают значения интегралов, треугольниками обозначены координаты максимумов (“координационные радиусы”). Темные и светлые кривые – расчеты для первого и второго координационных пиков соответственно (различия в координационных числах и радиусах малы). Пунктир – средняя плотность 2.16 г/см^3 .

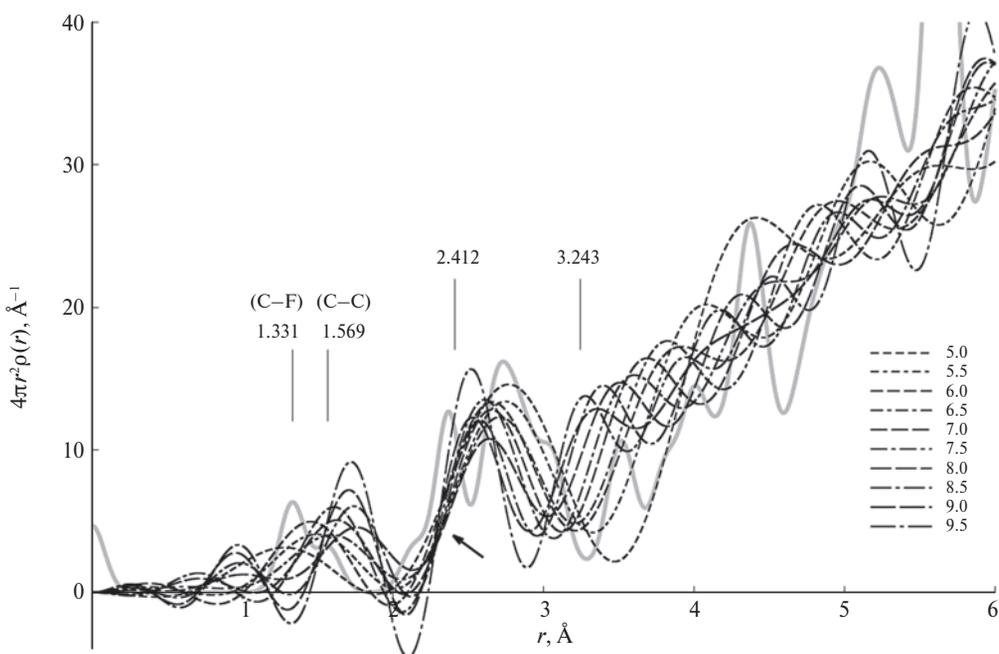


Рис. 9. ФРР для аморфной фазы ПТФЭ, построенные при различных верхних пределах интегрирования $s_2 (\text{ \AA}^{-1})$. Стрелкой указана область совпадения ФРР, соответствующая минимальному расстоянию 2.412 \AA между атомами соседних полимерных цепочек ПТФЭ в кристаллической фазе. Сплошная линия – теоретическая кривая (рассчитанная по рентгеновским данным [5]) для кристаллической фазы. Вертикальными линиями отмечены те же межатомные расстояния, что и на рис. 2 для структуры кристаллической фазы ПТФЭ.

экспериментальным подтверждением существенного отклонения структуры ПТФЭ от собственно аморфной.

В данном случае невозможно подобрать такой коэффициент нормировки α , при котором первое координационное число n_1 не зависит от теплового параметра b . В качестве компромисса с целью формального применения ранее разработанной для аморфных структур методики было решено ввиду отсутствия явной точки пересечения взять вместо нее область наибольшего сгущения и использовать в дальнейших расчетах значение коэффициента нормировки α , при котором зависимость $\Delta n_1(\alpha) = |n_1(\alpha, b = 0.005 \text{ \AA}^2) - n_1(\alpha, b = 0.01 \text{ \AA}^2)|$ имеет глобальный минимум (рис. 7).

Выбранные значения b в интервале от 0.005 до 0.01 \AA^2 достаточно малы и не обязаны быть физически реальными. В работе на это не претендуем. Более того, представленная методика вообще не позволяет определить b . Здесь речь идет скорее о численном дифференцировании с целью поиска нулевого (точнее, минимально возможного) значения производной dn_1/db . Для этого выбран наиболее удобный диапазон b . Увеличение значений b приводит к размыванию пиков на ФРР и затруднению определения их границ. В этом случае становится невозможным определять границы пиков по минимумам между ними, так как с увеличением b график ФРР все более “разглаживается”, и минимумы между пиками на нем исчезают. Учитывая сказанное выше, ограничимся рассмотрением обобщенного (усредненного) теплового параметра b для всех атомов. Если принять во внимание имеющиеся экспериментальные данные, то нет смысла рассматривать b отдельно по сортам атомов (С и F).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример полученных в результате расчетов ФРР представлен на рис. 8, 9. Как оказалось, вид ФРР существенно зависит от верхнего предела интегрирования s_2 в уравнении (1). Это касается не только области $s_2 > 10.2 \text{ \AA}^{-1}$, в которой данные не вполне достоверны (как это было рассмотрено выше). Такая ситуация для аморфных структур в целом не характерна. В качестве причин логично предположить выход за условия применимости уравнения (1), выведенного в [27] для классических аморфных структур, не имеющих особенностей, присущих ПТФЭ. Возможно, это следствие особенностей экспериментальных данных, малого соотношения сигнал/шум и необходимости двукратного применения фильтра Баттерворта. Проверить эти предположения нельзя ввиду уникальности структуры и свойств ПТФЭ и отсутствия подходящего для сравнительного экспериментального исследования иного объекта с аналогичными свойствами.

На рис. 9 представлены графики ФРР для различных s_2 с целью выявления общих деталей. Также для сравнения показана теоретическая ФРР, построенная для кристаллической структуры, изображенной на рис. 2. Координационные пики, представляющие собой дельта-функции, были “размыты” с помощью функций Гаусса до ширины, визуальнo соответствующей экспериментальным данным; аналогично был подобран масштаб по оси ординат.

Полученные кривые ожидаемо не имеют полного сходства с ФРР. Так как исследованная структура заведомо не полностью аморфная, в расположении атомов как минимум присутствует упорядочение вдоль полимерных цепей. В то же время отдельные детали графиков поддаются разумной интерпретации. Все графики построены таким образом, что площадь под каким-либо фрагментом графика численно равна количеству атомов, находящихся на расстоянии от начала координат и соответствующих этому фрагменту графика. Так, на всех графиках присутствует пик с площадью под ним ~ 2 , что соответствует среднему количеству исходящих ковалентных связей на атом в полимерной цепи $(CF_2)_n$ (считаем, что пики, соответствующие связям С–С и С–F, не разрешаются друг относительно друга – сливаются в одном пике ФРР), а расположение на оси абсцисс согласуется с длинами связей С–С и С–F (рис. 1). В [28] приводится информация о длинах связей С–F ($\sim 1.35 \text{ \AA}$) и С–С ($\sim 1.54 \text{ \AA}$).

Левые границы следующих пиков (расположенных правее) на всех графиках совпадают в районе $r = 2.412 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между ближайшими атомами соседних полимерных цепочек в кристаллической фазе ПТФЭ с их гексагональной упаковкой (рис. 2) (логично ожидать похожее и в аморфной фазе). Наконец, правые границы этих пиков располагаются в районе $r = 3.243 \text{ \AA}$, что соответствует литературным данным о толщине (диаметре) спиралевидных полимерных цепей $(CF_2)_n$.

В [24–26] для поиска коэффициента нормировки α использовался первый координационный пик и, соответственно, первое координационное число n_1 , отвечающее индивидуальным межатомным расстояниям. В настоящей работе символом “ n_1 ” обозначены два фактически сливающихся друг с другом координационных пика, отвечающих длинам ковалентных связей С–С и С–F, и нормировка осуществляется по сумме этих пиков, без возможности разрешить их по отдельности. Тем не менее и в такой ситуации были получены разумные результаты. В качестве дополнительной проверки корректности таких действий были проведены расчеты с использованием координационного пика “ n_2 ”, который на самом деле содержит в себе большое количество внутримолекулярных межатомных

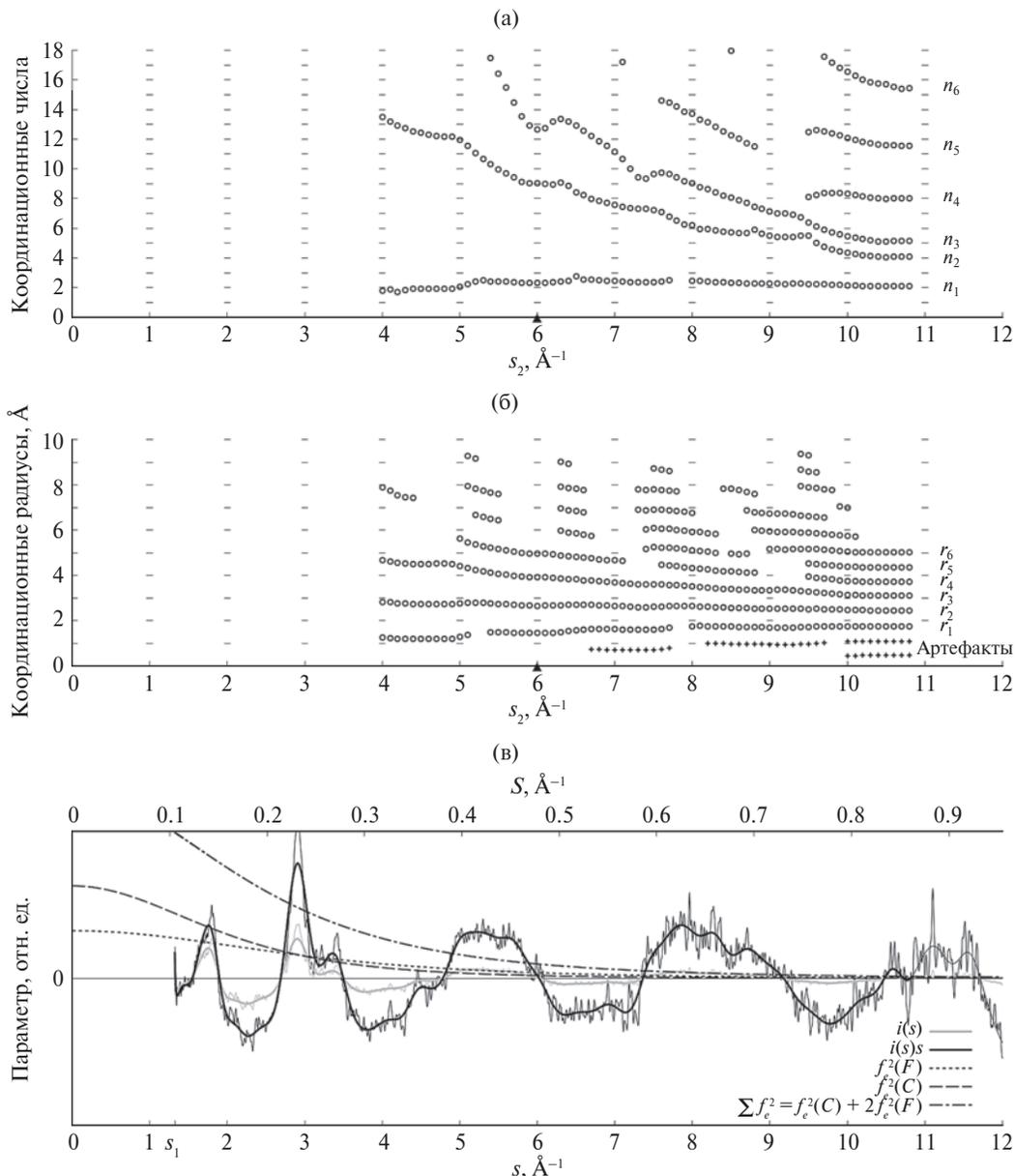


Рис. 10. Зависимость от верхнего предела интегрирования s_2 : а – координационных чисел (площадей под пиками на графиках ФРП), б – координационных радиусов (абсциссы максимумов пиков на графиках ФРП); треугольником отмечено значение $s_2 = 6 \text{\AA}^{-1}$, дающее наилучшее соответствие горизонтальных смещений первых пиков с теоретической ФРП, построенной для кристаллической фазы ПТФЭ (рис. 9). Для каждого значения s_2 в расчетах использованы данные из промежутка интегрирования $[s_1, s_2]$ в уравнении (1). Сводка данных, входящих в подынтегральное выражение в уравнении (1) (в). Для наглядности все графики построены в одном масштабе по оси абсцисс, одни и те же значения шкал абсцисс s_2 расположены точно друг под другом.

расстояний разных типов. Полученные результаты (площади под пиками) оказались близки к результатам расчета по пику “ n_1 ” (рис. 8, светлые кривые). Отметим, что в этом случае сгущение графиков $n(\alpha)$, т.е. $n_2(\alpha)$, оказалось менее выраженным, чем в случае $n_1(\alpha)$.

Интерпретация последующих координационных пиков (n_3 и далее) в терминах отдельных

атомов практически невозможна ввиду слишком большого количества атомов, принимающих участие в формировании каждого из таких пиков. Эти пики также не пригодны для поиска коэффициента нормировки описанным выше способом (получаются физически неразумные результаты). В то же время их можно использовать (их расположение и интегральные интенсивности,

т.е. “координационные числа”) для сравнения разных способов проведения вычислений и оценки устойчивости применяемых вычислительных процедур к вариациям входных параметров.

Результаты расчетов при варьировании верхнего предела интегрирования s_2 в интервале от 4 до 10.8 \AA^{-1} представлены на рис. 10. Нижняя граница (4 \AA^{-1}) выбрана таким образом, чтобы в промежуток интегрирования попадало не менее двух интерференционных максимумов (гало). В противном случае описанная процедура поиска коэффициента нормировки теряет физический смысл (для наглядности и удобства сравнения интерференционная кривая представлена на том же рисунке в том же масштабе по шкале абсцисс (рис. 7б)). Верхняя граница (10.8 \AA^{-1}) выбрана исходя из того, что нет уверенности в корректности экспериментальных данных при больших значениях s_2 (рис. 10в). Пропущенные значения соответствуют ситуациям, когда пики на графике не выделяются из-за отсутствия четких минимумов слева и справа от них.

Из рисунка видно, что параметры первого координационного пика (абсцисса максимума r_1 , площадь n_1) относительно устойчивы при варьировании параметра s_2 ($n_1 \approx 2$, что соответствует теоретическим предположениям). Остальные координационные пики более вариативны, что не противоречит физическому смыслу: фактически каждый такой координационный пик содержит большое количество различных, но близких по величине межатомных расстояний. Поскольку границы между пиками выбираются формально в точках минимума ФРР, смещение этих минимумов при изменении параметра s_2 определяет, в каком координационном пике будет учтено то или иное межатомное расстояние. Фактически в этом случае нет смысла говорить об отдельных координационных сферах атомов (за исключением четко выделяющейся первой координационной сферы).

Отметим, что при значениях $s_2 \geq 10 \text{ \AA}^{-1}$ параметры координационных пиков оказываются стабильными, координационные числа близки к целым числам, а именно $n_1 \approx 2$, $n_2 \approx 4$, $n_3 \approx 5$, $n_4 \approx 8$ атомов (рис. 10а, 10б). Впрочем, такой результат нельзя считать абсолютно надежным, так как при больших s_2 сильно ухудшается соотношение сигнал/шум в экспериментальных данных, что вносит погрешность в итоговый результат.

ВЫВОДЫ

Проведено электронографическое исследование тонкой пленки политетрафторэтилена (фторопласта), полученной из суспензии путем спекания.

Измерения проведены на разработанном авторами прецизионном электронном дифрактометре на базе электронографа ЭМР-102 при ускоряющем

напряжении 100 кВ. Проведена полная запись всего эксперимента в реальном времени с последующим анализом, выявлением помех, отбором наиболее качественных фрагментов записи и конструированием из них электронограммы для дальнейших расчетов.

Полученная электронограмма имеет характерные признаки электронограммы от аморфной структуры. Признаков дифракции на кристаллическом компоненте не обнаружено.

К полученной электронограмме применена ранее разработанная авторами методика анализа электронограмм от аморфных структур, основанная на определении коэффициента нормировки путем варьирования теплового параметра. Выявлен нехарактерный для обычных аморфных структур факт – отсутствие компактной области пересечения графиков функций $n_1(\alpha)$, построенных для различных значений теплового параметра b . Это можно объяснить отклонением структуры фторопласта от классической аморфной структуры и ее нетривиальным поведением в процессах термического расширения/сжатия.

Для дальнейших расчетов вместо отсутствующей точки (области) пересечения графиков $n_1(\alpha)$ использована точка их максимального сгущения. Таким образом определен коэффициент α нормировки интерференционной функции.

Для найденного α построена функция радиального распределения атомов. Получено значение первого координационного числа $n_1 \approx 2$ (атома), что соответствует структуре полимерной цепи $\dots\text{—CF}_2\text{—}\dots$ при учете в качестве первой координационной сферы атомов, связанных ковалентной связью с данным атомом. Проанализирована совокупность таких ФРР, при построении которых использовались различные значения верхнего предела интегрирования по угловому параметру дифракции. На ФРР выявлены характерные расстояния, соответствующие структуре макромолекулы (полимерной цепи) ПТФЭ спиралевидной конформации 15/7 и гексагональной кристаллической укладке таких цепей (для сравнения использованы литературные данные, полученные методом рентгеновской дифракции).

Продемонстрирована практическая возможность исследования аморфной фазы ПТФЭ электронно-дифракционными методами, разработаны соответствующие методики проведения эксперимента и анализа экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность В.В. Новиковой за участие и существенную помощь в приготовлении образцов, генеральному директору ООО “НПП “Арфлон” С.А. Хатипову и С.А. Серову (ООО “НПП “Арфлон”) за помощь в работе.

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
2. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
3. Clark E.S. // Polymer. 1999. V. 40. P. 4659.
4. Фомин С.В. Индустрия фторопластов: реальность и перспективы / openauditorium.edunano.ru, вебинар от 18.09.2018.
5. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. // Powder Diffraction. 2004. V. 19. № 3. P. 219.
6. Bunn C.W., Howells E.R. // Nature. 1954. V. 174. P. 549.
7. Хатинов С.А., Артамонов Н.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 89.
8. Остреп С.Г. Фторполимеры в химической промышленности. Пермь, 2019. 398 с.
9. Rigby H.A., Bunn C.W. // Nature. 1949. V. 164. P. 583.
10. Prierce R.H.H. Jr., Clark E.S., Whitney J.F., Bryant W.M.D. Crystal Structure of Polytetrafluoroethylene. Abstract of Papers, 130th Meeting of the American Chemical Society. 1956. Sept. P. 9S.
11. Clark E.S., Muus L.T. // Z. Kristallogr. 1962. B. 117. S. 119.
12. Eby R.K., Clark E.S., Farmer B.L. et al. // Polymer. 1990. V. 31. № 12. P. 2227.
13. Clark E.S. // J. Macromol. Sci. B. 2006. V. 45. № 2. P. 201.
14. Clark E.S., Weeks J.J., Eby R.K. // ACS Symposium Ser. 1980. V. 141. P. 184.
15. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651.
16. ГОСТ 8433-81 "Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10".
17. Новикова В.В., Кулыгин А.К., Лепешов Г.Г., Авилов А.С. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 876.
18. Suwa T., Takeshita M., Machi S. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 11. P. 3253.
19. Lehnert R.J., Hendra P.J., Everall N., Clayden N.J. // Polymer. 1997. V. 38. № 7. P. 1521.
20. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325.
21. LTR35 Многоканальный генератор-ЦАП сигналов и цифрового ввода-вывода. <https://www.lcard.ru/products/ltr/ltr35>
22. PCIe-9834 4-CH 16-Bit 80 MS/s PCI Express Digitizer. https://www.adlinktech.com/Products/GPIB_Modular_Instruments/Digitizers_Oscilloscopes/PCIe-9834
23. International Tables. Second Edition. 1994. Vol. C. P. 257.
24. Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.Е. // Кристаллография. 1983. Т. 28. Вып. 3. С. 446.
25. Васин О.И., Кулыгин А.К., Новикова В.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 732.
26. Васин О.И., Новикова В.В., Кулыгин А.К., Авилов А.С. // Поверхность. Рентген., синхротрон и нейтр. исслед. 2020. № 10. С. 105.
27. Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ. М.: Наука, 1972. 104 с.
28. O'Hagan D. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 2. P. 308.

ELECTRON DIFFRACTION STRUCTURE ANALYSIS OF THE AMORPHOUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILM

© 2024 A. K. Kulygin^{a,*}, N. V. Sadovskaya^{a,b}, A. S. Avilov^{a,**}, O. I. Vasin^c

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

^b*Limited Liability Company "Arflon," Moscow, Russia*

^c*Stemenko Krasnodar Higher Military School, Krasnodar, Russia*

**e-mail: kuligin57@gmail.com*

***e-mail: avilovanatoly@mail.ru*

A thin amorphous film of fluoroplast (polytetrafluoroethylene) was obtained and studied by the electron diffraction structure analysis methods. The previously developed method of constructing the radial distribution function of atoms by the electron diffraction patterns from amorphous structures is applied, based on the determination of the normalization coefficient by varying the thermal parameter. The possibility of applying and necessary adaptations of this technique for the studied polytetrafluoroethylene samples are shown, taking into account its not quite usual amorphous structure due to the rigid spiral conformation of polymer chains ...—CF₂—..., which does not allow us to speak about the complete absence of the long-range order of the arrangement of atoms along the direction of the spiral axis. The measurements were carried out using the developed registration system on the electron diffraction camera EMR-102.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА КАРБОКСИПЕПТИДАЗЫ Т ИЗ *THERMOACTINOMYCES VULGARIS* С *L*-ФЕНИЛЛАКТАТОМ

© 2024 г. В. Х. Акпаров^{1,*}, Г. Е. Константинова¹, В. И. Тимофеев¹, М. Б. Швецов²,
И. П. Куранова^{1,2}

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: valery.akparov@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

С разрешением 1.73 Å определена кристаллическая структура комплекса металлокарбокситепептидазы Т (КПТ) с *L*-фениллактатом. В отличие от панкреатической карбокситепептидазы А, связывающей одну молекулу *L*-фениллактата, в комплексе с КПТ лиганд занимает одновременно как S1, так и S1'-сайты активного центра. При этом происходят конформационные изменения, отличающиеся от изменений, вызванных поочередным занятием S1 и S1'-сайтов трет-бутил-оксикарбонил-*L*-лейцином (ВОС-лейцином) и бензилянтарной кислотой. Эти изменения касаются остатков E277, E59, L254, G192, S127 и Y218 и достигают размаха 0.77 Å. Сделан вывод о возможной роли E59 в распознавании и катализе субстратов карбокситепептидазой Т.

DOI: 10.31857/S0023476124030067, EDN: ХОРТJS

ВВЕДЕНИЕ

Получение промышленно важных ферментов методом рационального конструирования не обрело широкого развития из-за сложности белков и вызванного этим недостаточного понимания связи структуры и функции ферментов, в первую очередь влияния мутаций на динамику и укладку белков, что проявляется в недостаточном учете роли малых конформационных изменений структуры ферментов при связывании и катализе субстрата [1]. Одной из удобных моделей для изучения роли конформационных сдвигов в катализе и распознавании субстрата являются металлокарбокситепептидазы. Карбокситепептидаза Т из *Thermoactinomyces vulgaris* (КПТ, КФ 3.4.17.18) является ортологом панкреатической карбокситепептидазы А, относится к монодоменным металлокарбокситепептидазам термофильных микроорганизмов и содержит ион цинка в составе каталитического центра. КПТ имеет ~30% гомологии первичной структуры с такими классическими объектами энзимологии, как панкреатические карбокситепептидазы А и В [2]. Она обладает широкой субстратной специфичностью и отщепляет с С-конца пептидов преимущественно гидрофобные (подобно карбокситепептидазе А (КПА)) аминокислотные остатки (а.о.), но способна с меньшей

активностью отщеплять и положительно (подобно карбокситепептидазе В (КПВ)), и отрицательно заряженные а.о. [3]. В распознавании С-концевого а.о. металлокарбокситепептидазами участвует так называемый карман первичной специфичности, или S1'-сайт по номенклатуре Шехтера и Бергера [4]. Согласно этой номенклатуре сайты связывания а.о. P1', P2', P3', расположенные в порядке удаления от расщепляемой связи в направлении С-конца, обозначаются как S1', S2' и т.д., а сайты, расположенные от превращаемой связи в направлении N-конца пептидного субстрата, обозначаются S1, S2, S3 и т.д. Основную роль в распознавании пептидного субстрата карбокситепептидазами играют сайты S1 и S1', расположенные вблизи каталитического центра. Сайт S1' распознает отщепляемый а.о. субстрата, при этом в структуре сайта важнейшую роль играет а.о., расположенный на его дне, который, как правило, комплементарен отщепляемому. В КПА это I255, в КПВ – D255, в КПО – R255 [5], благодаря чему эти ферменты отщепляют только гидрофобные, положительно и отрицательно заряженные а.о. соответственно. Сайт S1 распознает предшествующий расщепляемой связи P1-остаток пептидного субстрата. Например, в КПВ в положении P1 для лучшего катализа должен находиться гидрофобный а.о. При его отсутствии, в частности, в N-ацетил-аргине

отщепление аргинина с С-конца замедляется в тысячи раз по сравнению с фенилаланил-аргинином [6]. Такого рода регуляция активности каталитического центра со стороны S1'- и S1-сайтов сродни аллостерической регуляции и может сопровождаться конформационными изменениями и в активном центре, и по всей структуре фермента. Некоторые из таких изменений были выявлены ранее для КППТ. Например, разные боковые группы в P1'-положении ингибиторов — стабильных аналогов переходного состояния — вызывают разные конформационные изменения каталитических E277 и Y255 [7]. А.о. в основном состоянии в комплексах КППТ с бензилянтарной кислотой (PDB ID: 4DUK) [8] и ВОС-лейцином (трет-бутил-оксикарбонил-*L*-лейцин) (PDB ID: 4F8Z) [9], занимающими соответственно P1'- и P1-положения, также вызывают конформационные изменения в КППТ. В связи с этим интерес представляет сравнение конформационных переходов в КППТ, вызванных занятием S1- и S1'-сайтов активного центра КППТ порознь и одновременно. Такую возможность предоставляет комплекс КППТ с *L*-фениллактатом, в котором с белком связаны одновременно две молекулы ингибитора, имитирующего основное состояние двух молекул продукта, которые занимают одновременно S1- и S1'-сайты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспрессия, выделение и очистка белка. Ген, кодирующий про-КППТ (последовательность гена pro-crT *Thermoactinomyces vulgaris* депонирована в банке генов EBI/EMBL), клонировали в вектор pET23a [10]. После трансформации клетки *Escherichia coli* штамма BL21(DE3) pLysS (Novagen, EMB Bioscience Inc., San Diego, CA, USA) были пересеены в пробирки с 5 мл среды LB с 120 мг/л ампициллина и 34 мг/л хлорамфеникола (антибиотики из ОАО “Синтез”, Россия) и инкубированы в течение 18 ч при 301 К. Затем клетки перенесли в колбы, содержащие эту же среду с добавлением 1 мМ изопропил-β-D-1-тиогактопиранозид (ИПТТ), и далее инкубировали 6 ч при 310 К. Клетки разрушали ультразвуком. Тельца включения отделяли от лизата клеток центрифугированием (20000 об./мин, 20 мин), промывали 0.05% CHAPS (*o/o*) (Sigma-Aldrich, США), 2 М NaCl (Химмед, Россия), водой, растворяли в 8 М мочеvine (Диаэм, Россия), содержащей 1 мМ дитиотрейтола (Sigma-Aldrich, США) до конечной концентрации белка по Бредфорду 5 г/л. После этого 100 мл полученного белкового раствора добавляли по каплям при интенсивном перемешивании к 1 л 50 мМ буфера Трис/HCl (Диаэм, Россия) (pH 8.0), содержащего 30% глицерина (Химмед, Россия) (*o/o*), 0.5 М NaCl, 10 мМ CaCl₂ (Sigma-Aldrich, США), 1 мМ ZnSO₄ (Sigma-Aldrich, США) 3 мМ цистина

и 10 мМ цистина (Sigma-Aldrich, США). Раствор инкубировали 16 ч при 310 К. После инкубации раствор разбавляли вдвое буфером, содержащим 50 мМ буфера Трис/HCl (pH 8.0), 0.5 М NaCl, 1 мМ ZnSO₄ и 10 мМ CaCl₂, и концентрировали до объема 20 мл ультрафильтрацией на установке Vivaflow 10 (Сартorius, США). Про-КППТ активировали инкубацией с субтилизином 72 (молярное соотношение КППТ/субтилизин 1:200) в течение 4 ч. Реакцию останавливали диизопропилфторфосфатом (Merck, Германия). Раствор белка концентрировали до 0.5 мл на патронах Microcon XM-10 (Millipore, США) и pH доводили до 6.0 с помощью 100 мМ буфера MES/NaOH (Sigma, США) (pH 5.8). Раствор белка очищали на 20 мл колонке CABS Сефарозы [10], уравновешенной 10 мМ буфером MES/NaOH, pH 6.5, содержащим 0.5 М NaCl, 10 мМ CaCl₂ и 0.1 мМ ZnSO₄. КППТ элюировали этим же буфером при pH 8.0 и КППТ-содержащие фракции объединяли. Буферный раствор заменяли раствором для кристаллизации (0.01 М буфером MES/NaOH, pH 6.5, содержащим 1 мМ CaCl₂, 0.1 мМ ZnSO₄ и 0.25 М NaCl). Окончательно белок был сконцентрирован до 10 г/л ультрафильтрацией на Amicon-Ultra 0.5 3K (Millipore, США) и стерильно профильтрован через 0.2 мкм Ultrafree-CLLG центрифужный фильтр (Merck). *L*-Фениллактат был получен от фирмы Sigma-Aldrich, США.

Кристаллизацию проводили в 24-луночных планшетах методом диффузии в парах в висячей капле в течение 5 дней при комнатной температуре и составе резервуарного раствора 1.2 М сульфата аммония, 5% 2-метил-2,4-пентадиола (MPD, Тегас, Берлин), 0.1 мМ ацетата цинка и 1 мМ хлорида кальция в 0.05 М MES/NaOH-буфере при pH 6.5. Осадитель содержал 100 мМ *L*-фениллактата в резервуарном растворе, концентрация белка составляла 10 мг/мл, соотношение растворов белка и осадителя 1 мкл/1 мкл. Криораствор представлял собой 25%-ный глицерин в осадителе.

Сбор и обработка дифракционных данных. Дифракционные данные от кристалла были собраны методом вращения при расстоянии между кристаллом и детектором 300 мм; углы качания и вращения — 0.1° и 120° соответственно. Сбор данных проводили на синхротроне ESRF (Франция) на линии ID23-1. В качестве детектора использовали Eiger 2 16M CdTe (Dectris). Обработку набора экспериментальных интенсивностей проводили с помощью программы iMosflm [11].

Разрешение и уточнение структуры. Структура комплекса КППТ–фениллактат была определена с разрешением 1.73 Å с помощью метода молекулярного замещения и программы Phaser [12] с атомными координатами КППТ (PDB ID: 3QNV) в качестве стартовой модели. Для уточнения структуры использовали программу REFMAC [13]. Ручную коррекцию модели проводили с помощью

Таблица 1. Статистические характеристики набора и уточнения структуры

Обработка набора	
Пр. гр.	$P6_322$
$a = b, c, \text{Å}$	157.3, 104.1
$\alpha = \beta, \gamma, \text{град}$	90, 120
Разрешение, Å	30.0–1.73 (1.82–1.73)*
Количество независимых рефлексов	11382
Полнота, %	99.98
$I/\sigma(I)$	12.2 (2.9)
$R_{\text{mrgd-F}}$	0.133 (0.43)
Уточнение	
PDB ID	7Q87
Разрешение, Å	30.0–1.73
Количество рефлексов	75180
R_{work}	0.13
R_{free}	0.14
Среднеквадратичные отклонения	
По длинам связей, Å	0.019
По углам, град	2.045
Карта Рамачандрана	
Наиболее благоприятные области, %	94.1
Допустимые области, %	5.5
Запрещенные области, %	0.4

программы Coot [14]. Карты электронной плотности вычислены с коэффициентами $2|F_o| - |F_c|$ и $|F_o| - |F_c|$. Молекулы воды и ионы кальция были определены по карте электронной плотности, а разностный синтез Фурье выявил электронную плотность в активном сайте, который был идентифицирован как лиганд (*L*-фениллактат). Лиганд уточнен с заселенностью 100%. Координаты структуры депонированы в Банк данных белков (PDB) (PDB ID: 7Q87). Статистические характеристики набора и уточнения приведены в табл. 1.

РУЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение структур комплексов КПП–*L*-фениллактат (PDB ID: 7Q87) с комплексами КПП–ВОС–*L*-лейцин (PDB ID: 4F8Z) [9], КПП без лиганда (PDB ID: 1OBR) [15], КПП–сульфамил–*L*-фенилаланин (PDB ID: 4IAV) [16], КПП–бензилянтарная кислота (PDB ID: 4DUK) [9] проводили совмещением структур по атомам следующих а.о., окружающих связанные лиганды: 166, 167, 206, 255, 287 (нумерация по КПП). Среднеквадратичные отклонения $S\alpha$ -атомов совмещенных а.о.

в парах КПП–*L*-фениллактат:КПП–бензилянтарная кислота, КПП–*L*-фениллактат:КПП–ВОС–*L*-Leu равны соответственно 0.428 и 0.348 Å .

В комплексообразовании с одной молекулой КПП вступают две молекулы *L*-фениллактата (рис. 1). Одна из них связывается в $S1'$ -сайте, причем бензольное кольцо располагается подобно таковому в молекуле бензилянтарной кислоты в комплексе с КПП (PDB ID: 4DUK) [17] (рис. 2), а карбоксильная и гидроксильная группы молочной кислоты располагаются подобно этим же группам молочной кислоты в комплексе *L*-фениллактата с КПА [18], не образуя связи с ионом цинка. При этом бензольное кольцо в КПА располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца в комплексах бензилянтарной кислоты и *L*-фениллактата с КПП. Как отмечалось в [8], причина этого в укороченном расстоянии между парами остатков 260–255 и 211–257, которые ограничивают фенильное кольцо *L*-фениллактата в КПП. Размер $S1'$ -сайта в КПП уменьшен по сравнению с таковым КПА благодаря заменам G253 → D260, A250 → T257 и I252 → T262 (нумерация КПА–КПП).

В $S1'$ -субсайте КПП фенильное кольцо *L*-фениллактата образует гидрофобные контакты с L211, G215, A251, L254, Y255, полярные контакты с N146, S252 и E277, амфифильные контакты с T257, D260, T262 и T275. Фенильное кольцо бензилянтарной кислоты образует эти же контакты с КПП, за исключением E277, L254 и T275 (рис. 2).

Вторая молекула *L*-фениллактата занимает сайт $S1$, причем карбоксильная группа *L*-фениллактата образует ионную связь с ионом цинка (рис. 3). Одна молекула воды располагается рядом с фенильным кольцом *L*-фениллактата. Заметим, что в случае лигандов-аналогов переходного состояния сульфамил–*L*-лейцина и сульфамил–*L*-аргинина с ионом цинка образует связь лиганд, занимающий $S1'$ -субсайт [19].

Этот же $S1$ -сайт занимает молекула ВОС–лейцина в комплексе с КПП (PDB ID: 4F8Z) [9], причем боковая группа лейцина располагается на месте бензольного кольца *L*-фениллактата. Окружение бензольного кольца этой молекулы, равное 5 Å , составляют Y206, S207, L254, Y255. В окружение боковой группы ВОС–лейцина не входят L254 и Y255 (рис. 3).

При связывании двух молекул *L*-фениллактата по сравнению с молекулой бензилянтарной кислоты (лиганд $S1'$ -сайта) в активном центре происходят сдвиги боковых групп Y255 OH на 0.68 Å , CD2 L254 на 0.43 Å , OE2 E277 на 0.48 Å ($S\alpha$ на 0.11 Å). Кроме того, вне активного центра происходит сдвиг OE2 E59 на 0.64 Å , а также G192, входящего в состав γ -поворота, и S127, входящего в состав поверхностной петли.

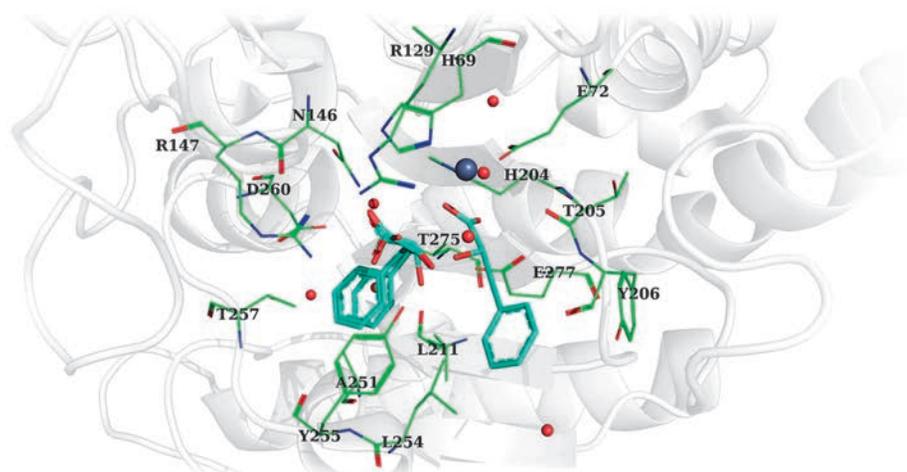


Рис. 1. Молекулы *L*-фениллактиата (показаны темными стержнями) в активном центре КПТ. Аминокислотные остатки в 5 Å окружении *L*-фениллактиата показаны светлыми проволочными моделями. Атом цинка изображен большой серой сферой, фиксированная вода – малыми сферами.

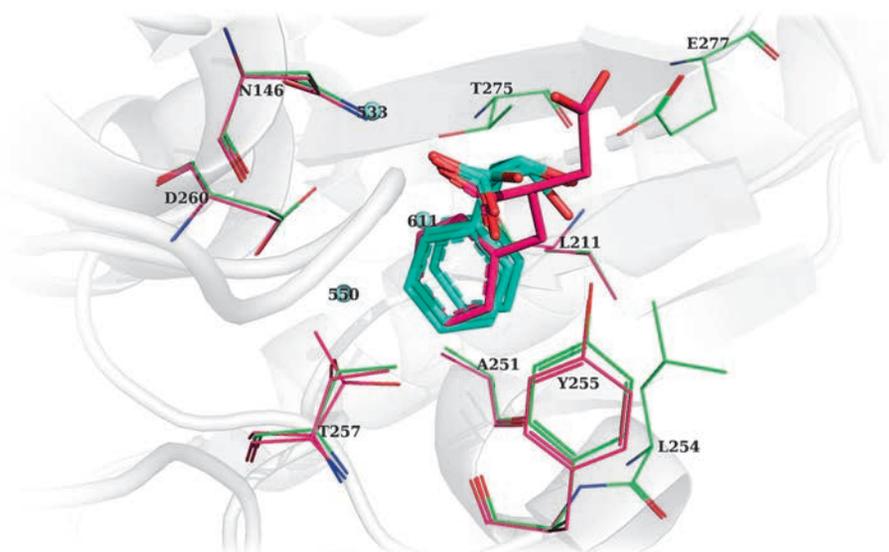


Рис. 2. Окружение молекулы фениллактиата (светлые стержни) в $S1'$ -субсайте КПТ, наложенной на молекулу бензилярной кислоты (темные стержни). Остатки, окружающие (4 Å) *L*-фениллактиат, обозначены светлыми проволочными моделями, остатки вокруг (4 Å) бензилярной кислоты – темными. Вода показана малыми темными сферами.

Связывание двух молекул *L*-фениллактиата по сравнению с ВОС-лейцином (лиганд $S1$ -сайта) вызывает сдвиг (указаны максимальные значения) OE2 карбоксила боковой группы E277 на 0.28 Å, CD2 L254 на 0.49 Å. Вне активного центра на 0.77 Å смещается OE2 E59 и на меньшее расстояние (0.593 Å) – а.о. Y218, входящий в состав поверхностной петли.

Отметим, что E59 находится в составе сайта связывания иона кальция, удаление которого

влияет на селективность КПТ через взаимодействие с A251 [20].

Смещение среднеквадратичного отклонения $C\alpha$ -атомов по всей длине первичной структуры КПТ в комплексе с *L*-фениллактиатом по сравнению с комплексами КПТ с ВОС-лейцином и бензилярной кислотой показано на рис. 4. Оно касается остатков G57, Y214, T247 в первом случае и остатков G55, I120, A181, M240 и T275 во втором. Таким образом, занятие одновременно $S1$ - и $S1'$ -сайтов

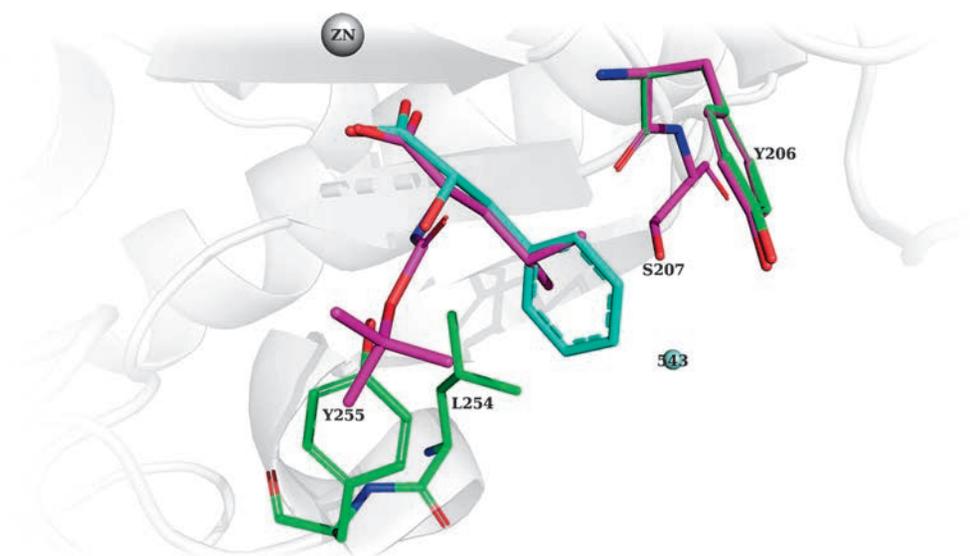


Рис. 3. 4 Å окружение молекулы *L*-фениллактата, наложенной на ВОС-лейцин, в S1-субсайте КПТ. ВОС-лейцин выделен темным, *L*-фениллактат – светлым цветом. Окружение фенильного кольца *L*-фениллактата – Y255, L254, Y206, а 4 Å окружение боковой группы ВОС-лейцина – S207, Y206. Молекулы воды показаны малой сферой, ион цинка – большой.

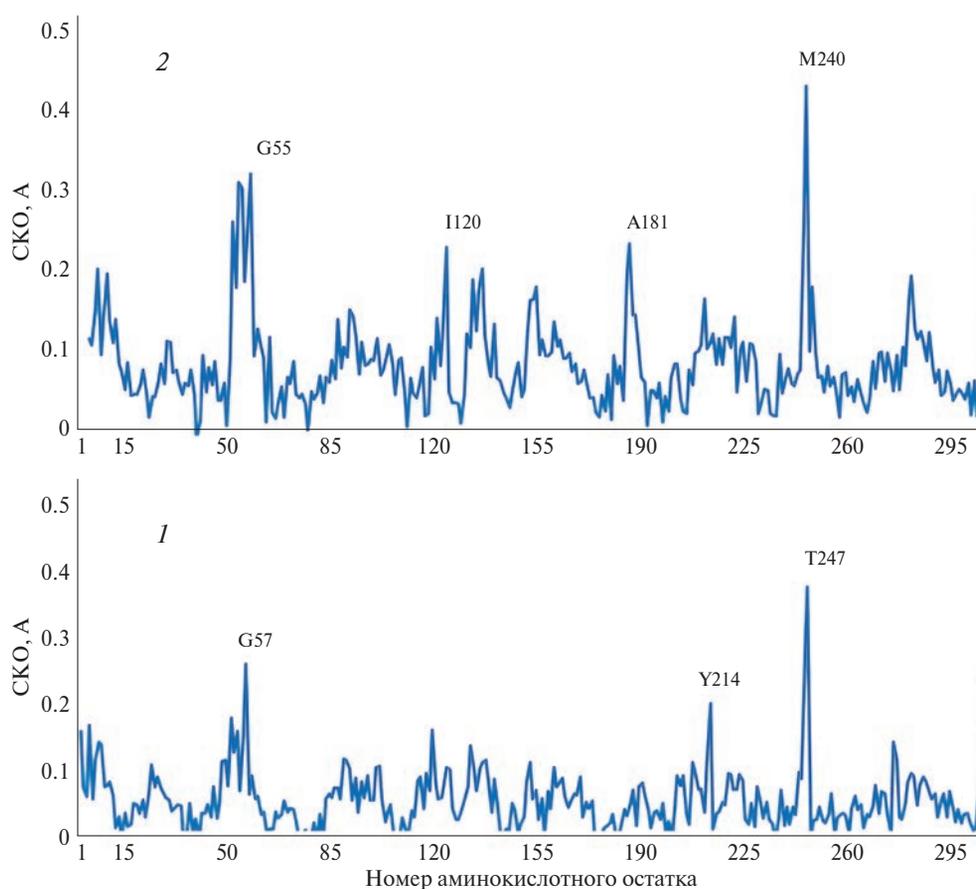


Рис. 4. Расположение конформационных сдвигов α -атомов по первичной структуре КПТ в результате комплексобразования с *L*-фениллактатом по сравнению с комплексами КПТ с ВОС-лейцином (1) и бензилянтарной кислотой (2).

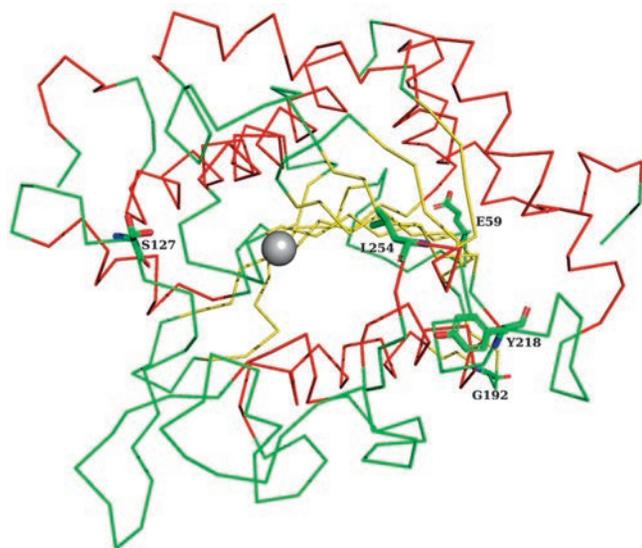


Рис. 5. Расположение конформационных перестроек в КПТ при связывании лигандов S1- и S1'-сайтов. Пронумерованы а.о. с максимальным ($>0.2 \text{ \AA}$) смещением боковых групп при связывании *L*-фенил-лактата по сравнению с бензилянтарной кислотой и ВОС-лейцином. Остальные а.о. окрашены по типу вторичной структуры.

вызывает изменения конформации КПТ, которые не наблюдаются при их поочередном занятии. Участвующие в этих смещениях остатки металлокарбоксихептидазы Т часто не совпадают с остатками активного центра и образуют сеть конформационных перестроек, возможно, имеющих значение для активности и селективности КПТ.

Подвижность G192, S127 и Y218 связана, вероятно, с тем, что они находятся на поверхности белка. Изменение в положении E277, L254 при связывании лиганда с КПТ хорошо известно [7]. Изменение в положении E59 может означать, что он является новой структурной детерминантой селективности КПТ [3] (рис. 5).

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boehr D.D., Nussinov R., Wright P.E.* // Nat. Chem. Biol. 2009. V. 5 (11). P. 789. <http://doi.org/10.1038/nchembio.232>
2. *Smulevitch S.V., Osterman A.L., Galperina O.V. et al.* // FEBS Lett. 1991. V. 291 (1). P. 75. [http://doi.org/10.1016/001-5793\(91\)81107-j](http://doi.org/10.1016/001-5793(91)81107-j)
3. *Grishin A.M., Akparov V.K., Chestukhina G.G.* // Biochemistry (Mosc). 2008. V. 73 (10). P. 1140. <http://doi.org/10.1134/s0006297908100118>
4. *Schechter I., Berger A.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2012. V. 425 (3). P. 497. [http://doi.org/10.1016/s0006-291x\(67\)80055-x](http://doi.org/10.1016/s0006-291x(67)80055-x)
5. *Bown D.P., Gatehouse J.A.* // Eur. J. Biochem. 2004. V. 271 (10). P. 2000. <http://doi.org/10.1111/j.1432-1033.2004.04113.x>
6. *Sukenaga Y., Akanuma H., Suekane C. et al.* // J. Biochem. 1980. V. 87 (3). P. 695.
7. *Akparov V.K., Timofeev V.I., Konstantinova G.E. et al.* // PLoS One. 2019. V. 14 (12). P. 1. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0226636>
8. *Akparov V.K., Timofeev V.I., Khaliullin I.G. et al.* // FEBS J. 2015. V. 282 (7). P. 1214. <http://doi.org/10.1111/febs.13210>
9. *Timofeev V.I., Kuznetsov S.A., Akparov V.K.* // Biochem. Biokhimiia. 2013. V. 78 (3). P. 252. <http://doi.org/10.1134/S0006297913030061>
10. Novagen pET System Manual TB055 7th Ed. Novagen Madison WI. 1997.
11. *Battye T., Kontogiannis L., Johnson O. et al.* // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. P. 271. <http://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
12. *McCoy A.J., Grosse-Kunstleve R.W., Adams P.D. et al.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40 (4). P. 658. <http://doi.org/10.1107/S0021889807021206>
13. *Murshudov G.N., Skubák P., Lebedev A.A. et al.* // Acta Cryst. D. 2011. V. 67 (4). P. 355. <http://doi.org/10.1107/S90744911001314>
14. *Emsley P., Lohkamp B., Scott W. et al.* // Acta Cryst. D. 2010. V. 66. P. 486. <http://doi.org/10.1107/S0907444910007493>
15. *Teplakov A., Polyakov K., Obmolova G. et al.* // Eur. J. Biochem. 1992. V. 208 (2). P. 281. <http://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1992.tb17184.x>
16. *Akparov V.K., Timofeev V.I., Khaliullin I.G.* // Biochemistry (Mosc). 2019. V. 83 (12–13). P. 1594. <http://doi.org/10.1134/s0006297918120167>
17. *Akparov V.K., Timofeev V.I., Maghsoudi N.N. et al.* // Crystallography Reports. 2017. V. 62 (2). P. 249. <http://doi.org/10.1134/S106377451702002X>
18. *Teplakov A., Wilson K.S., Orioli P. et al.* // Acta Cryst. D. 1993. V. 49. P. 534. <http://doi.org/10.1107/S0907444993007267>
19. *Akparov V., Timofeev V., Khaliullin I. et al.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36 (4). P. 956. <http://doi.org/10.1080/07391102.2017.1304242>
20. *Akparov V.K., Timofeev V.I., Kuranova I.P.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56 (4). P. 596. <http://doi.org/10.1134/S106377451104002X>

STRUCTURE OF THE CARBOXYPEPTIDASE T FROM *THERMOACTINOMYCES VULGARIS* COMPLEX WITH *L*-PHENYL LACTATE

© 2024 V. Kh. Akparov^{a,*}, G. E. Konstantinova^a,
V. I. Timofeev^a, M. B. Shvetsov^b, I. P. Kuranova^{a,b}

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

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

*e-mail: valery.akparov@yandex.ru

The crystal structure of the metallo-carboxypeptidase T from *Thermoactinomyces vulgaris* complex with *L*-phenylactate was obtained with a resolution of 1.73 Å. Unlike pancreatic carboxypeptidase A, which binds one *L*-phenylactate molecule, in complex with CPT, the ligand occupies both S1 and S1' sites of the active center simultaneously. In this case, conformational changes occur that differ from the changes caused by the alternate occupation of the S1 and S1' sites by BOC-leucine and benzylsuccinic acid. These changes concern the residues E277, E59, L254, G192, S127 and Y218 and reach a span of 0.77 Å. A conclusion is made about the possible role of these residues in the recognition and catalysis of substrates by carboxypeptidase T.

ВЛИЯНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ LaVGeO_5 НА ИХ ГИРОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. Ф. Константинова¹, Т. Г. Головина^{1,*}, Е. И. Мареев¹, А. В. Бутахин¹,
И. С. Волчков¹, Р. В. Гайнутдинов¹, Н. М. Ашарчук¹, В. М. Касимова², Е. В. Забелина²,
Н. С. Козлова²

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

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Проведено измерение спектров коэффициентов пропускания и показателей поглощения монодоменного и полидоменного образцов LaVGeO_5 . Показано, что для более точного измерения вращения плоскости поляризации света ρ необходимо использовать спектры коэффициентов пропускания не только при параллельных и скрещенных поляризаторах, но и при других углах между ними. Полученные значения ρ для обоих образцов достаточно хорошо описываются одной дисперсией с помощью формулы Друде. Это согласуется с тем, что величина ρ не должна меняться при монодоменизации кристалла при данной симметрии ($P3_1$ в сегнетоэлектрической фазе и $P3_121$ в параэлектрической). Показано, что генерация второй гармоники черенковского типа наблюдается только в полидоменном образце, при этом излучение второй гармоники не поляризовано. Доменная структура образцов наблюдалась методами растровой электронной микроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика. Для полидоменного образца показано наличие лабиринтной доменной структуры, для монодоменного образца изменения контраста в пределах области сканирования не наблюдалось.

DOI: 10.31857/S0023476124030079, EDN: XOOWZP

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл LaVGeO_5 впервые выращен в 1990 г. и на основании структурных исследований отнесен к семейству стиллвеллита CeBSiO_5 (пр. гр. $P3_1$, $a = 0.7020(5)$, $c = 0.6879(4)$ нм) [1]. Сегнетоэлектрические свойства данного кристалла обнаружены и описаны в [2, 3]: при охлаждении до температуры $T_C = 530^\circ\text{C}$ в нем наблюдается фазовый переход в полярную фазу с изменением точечной симметрии $32 \rightarrow 3$ ($P3_121 \rightarrow P3_1$). Диэлектрические, тепловые и пьезоэлектрические свойства LaVGeO_5 исследованы в [4–6], доменная структура и особенности переключения спонтанной поляризации – в [7, 8].

Изучены спектры комбинационного рассеяния, оптические и нелинейно-оптические свойства кристаллов LaVGeO_5 , включая показатели преломления, спектры показателей поглощения и люминесценции [9]. При этом оптическая активность кристаллов LaVGeO_5 измерена только при одной длине волны [10]. При пико- и фемтосекундной нагрузке объемного кристалла LaVGeO_5 возбуждена

конусно-кольцевая генерация второй гармоники (ГВГ) с фазовым согласованием черенковского типа; впервые наблюдалась так называемая “черенковская радуга” [11]. Кристалл LaVGeO_5 допускает частичное замещение ионов лантана на люминесцирующие редкоземельные ионы с близким радиусом (Nd^{3+} , Pr^{3+}) с сохранением структуры стиллвеллита, что делает возможным его использование в качестве активной среды для лазеров с самоудвоением частоты [9]. Монокристаллы LaVGeO_5 являются перспективными кандидатами для создания эффективных лазерных источников в УФ-диапазоне [12].

Цель настоящей работы – провести сравнение некоторых свойств монодоменных и полидоменных кристаллов LaVGeO_5 , включая доменную структуру, оптическую активность и ГВГ.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LaVGeO_5

Рост кристаллов. Кристаллы LaVGeO_5 выращивали методом Чохральского из расплава

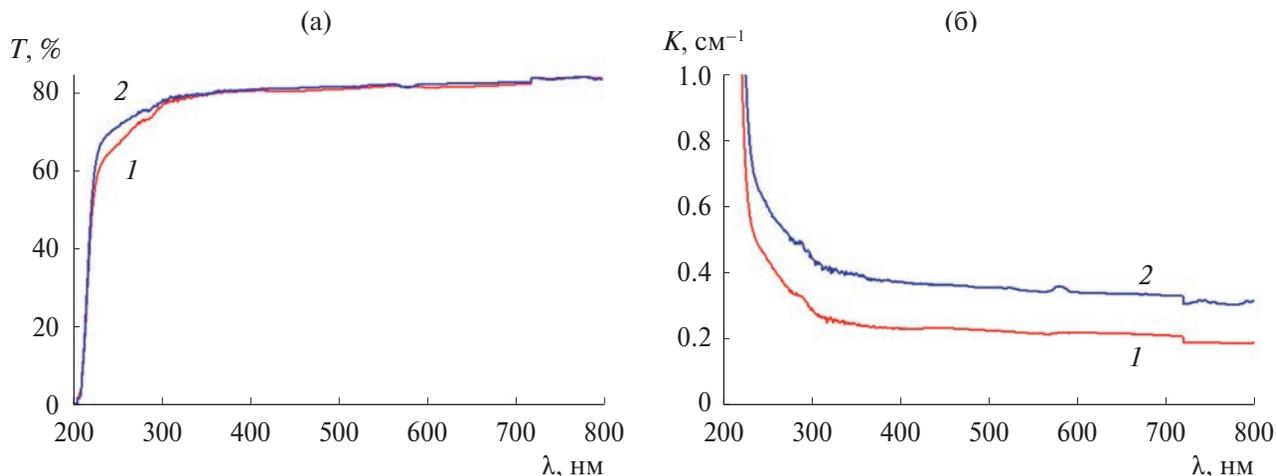


Рис. 1. Спектры коэффициентов пропускания (а) и показателей поглощения (б) образцов LaBGeO_5 в неполяризованном свете: кривые 1 и 2 соответствуют образцам 1 и 2.

при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$. Затравку вырезали вдоль тройной оси, скорость подъема затравки $\sim 1\text{--}2$ мм/ч. Основными препятствиями в получении прозрачных совершенных кристаллов были: интенсивное испарение борного ангидрида из расплава, его высокая вязкость и склонность к переохлаждению [9]. В таких условиях кристалл LaBGeO_5 получался полидоменным [2]. Для монодоменизации использовали стандартную процедуру с нанесением электродов на шлифованные Z -границы вырезанной из кристалла шайбы с дальнейшим нагреванием до $\sim 600^\circ\text{C}$ и медленным охлаждением в постоянном электрическом поле до комнатной температуры.

Исследованы два образца LaBGeO_5 , вырезанные перпендикулярно оптической оси: монодоменный образец (1) толщиной $d_1 = 9.33$ мм и полидоменный образец (2) толщиной $d_2 = 5.7$ мм.

Спектры коэффициентов пропускания и показателей поглощения. Спектры коэффициентов пропускания кристаллов LaBGeO_5 в неполяризованном свете измеряли в диапазоне 200–1000 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA [13]. Полученные спектры показаны на рис. 1а.

Показатель поглощения K можно оценить по приближенной формуле [14]:

$$K = -\frac{\ln T}{d}, \quad (1)$$

где $T = I/I_0$ – измеренный коэффициент пропускания, I_0 , I – соответственно интенсивности падающего и прошедшего света, $d = d_{1,2}$ – толщина образца. Полученные зависимости K от длины волны показаны на рис. 1б. Видно, что величины K для образца 2 больше, чем для образца 1.

Например, при 589 нм $K_1 = 0.2185$ cm^{-1} (образец 1), $K_2 = 0.3486$ cm^{-1} (образец 2).

Оптическая активность одноосных кристаллов в первую очередь характеризуется вращением плоскости поляризации света (ρ) при его распространении в направлении оптической оси [15]. Для определения величины ρ необходимы измерения спектров коэффициентов пропускания в поляризованном свете для пластинок, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Такие измерения проведены в диапазоне 200–1000 нм с шагом 1 нм на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA [13] с использованием двух поляризаторов Глана–Тейлора.

Пусть α и β – углы между направлениями наибольшего пропускания поляризатора и анализатора и осью x в выбранной системе координат (ось x перпендикулярна оптической оси кристалла). Тогда интенсивность прошедшего света при произвольном угле $\tau = \alpha - \beta$ между поляризатором и анализатором рассчитывается по формуле [16]:

$$I_{\pm\tau} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} (1 + \cos 2(\rho d \mp \tau)), \quad (2)$$

где $\zeta = Kd$, ρ – вращение плоскости поляризации света.

Наиболее часто при расчетах используют интенсивности света при параллельных (I_{\parallel}) и скрещенных (I_{\perp}) поляризаторах, но иногда целесообразно использовать другие углы τ [17]. При разных углах τ между поляризатором и анализатором получим формулы:

$$I_{\perp} = I_0 e^{-\zeta} \sin^2 \rho d, \quad I_{\parallel} = I_0 e^{-\zeta} \cos^2 \rho d, \quad (3)$$

$$\rho d = \arctg \sqrt{I_{\perp}/I_{\parallel}},$$

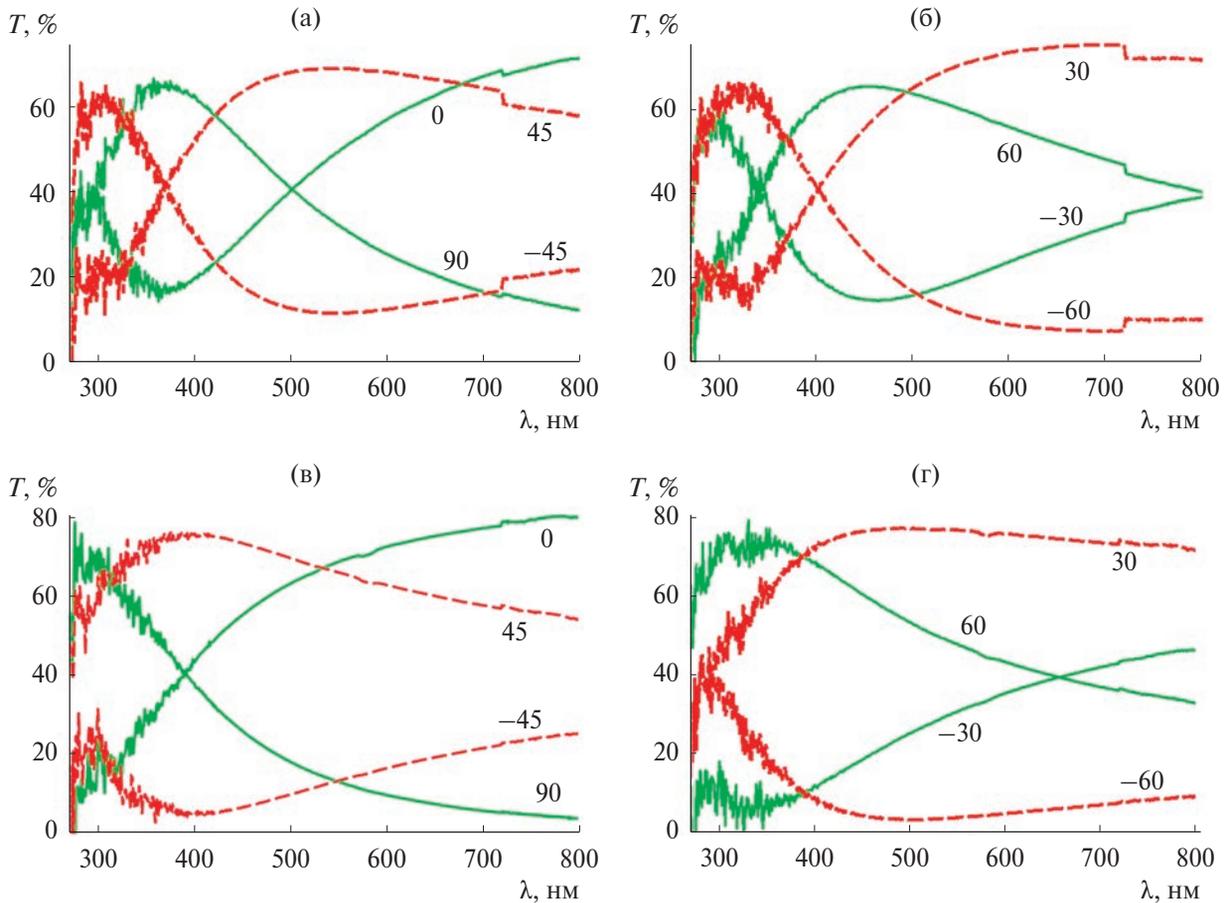


Рис. 2. Экспериментальные спектры коэффициентов пропускания в поляризованном свете при углах $\tau = 0^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 60^\circ, 90^\circ$ между поляризатором и анализатором: а, б – образец 1, в, г – образец 2.

максимумы и минимумы I_{\perp} и I_{\parallel} соответствуют $\rho d = \pi/2 + \pi n, n$ – целое число;

$$I_{\pm 45} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} (1 \pm \sin 2\rho d),$$

$$\rho d = \frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{45} + I_{-45}} \right], \quad (4)$$

максимумы и минимумы I_{45} и I_{-45} : $\rho d = \pi/4 + \pi n$;

$$I_{\pm 30} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \left(1 + \cos \left(2\rho d \mp \frac{\pi}{3} \right) \right),$$

$$I_{\pm 60} = \frac{I_0}{2} e^{-\zeta} \left(1 - \cos \left(2\rho d \pm \frac{\pi}{3} \right) \right),$$

$$\rho d = \frac{\pi}{6} - \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{I_{30} - I_{-60}}{I_{30} + I_{-60}} \right], \quad (5)$$

$$\rho d = -\frac{\pi}{6} + \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{I_{-30} - I_{60}}{I_{-30} + I_{60}} \right],$$

максимумы и минимумы I_{30} и I_{-60} : $\rho d = \pi/6 + \pi n$; для I_{60} и I_{-30} : $\rho d = \pi/3 + \pi n$.

Отметим, что при расчете по формуле (3) первый максимум I_{\perp} и минимум I_{\parallel} имеют место при $\rho d = \pi/2$, что может быть неудобно при малых величинах оптической активности ρ . Тогда целесообразно использовать формулы (4) и (5).

Измеренные дисперсии интенсивностей прошедшего света приведены на рис. 2. На всех спектрах образца 1 имеется не больше одного максимума и одного минимума, на спектрах образца 2 – или один максимум, или один минимум, что свидетельствует о небольшой величине вращения плоскости поляризации света для обоих образцов.

Для оценки величины ρ использовали максимумы и минимумы, а также точки пересечения для всех измеренных зависимостей для обоих образцов. Дисперсию ρ рассчитывали по формуле Друде [18]:

$$\rho = \frac{K_D}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (6)$$

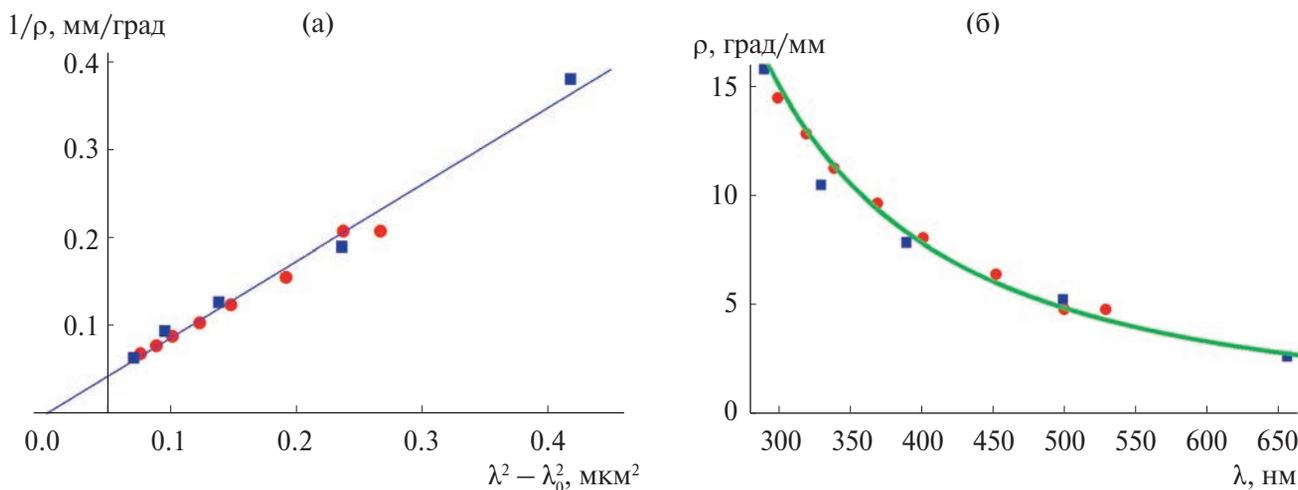


Рис. 3. Зависимость величины $1/\rho$ от $(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ и ее аппроксимация прямой линией (а); дисперсия ρ (б). Крестики – образец 1, квадратики – образец 2.

где λ_0 принималось равным соответствующему значению для показателя преломления обыкновенной волны ($\lambda_0 = 0.1173$ мкм) [9]. Величину K_D определяли, аппроксимируя прямой линией зависимость $1/\rho = (\lambda^2 - \lambda_0^2)/K_D$ (рис. 3а). Из рис. 3а следует, что значения $1/\rho$ для обоих образцов достаточно хорошо аппроксимируются одной прямой, получено значение $K_D = 1.15$. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (6) значения ρ для обоих образцов приведены на рис. 3б. Видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо согласуются с рассчитанной дисперсией. Полученные результаты соответствуют тому факту, что оптическая активность должна быть одинакова в монокристалле и полидоменном кристаллах при данной симметрии [18, 19]. В кристалле LaVGeO_5 имеет место фазовый переход из параэлектрической фазы с симметрией 32 в сегнетоэлектрическую фазу с симметрией 3, обе фазы являются гиротропными. При этом домены имеют вращение одного знака (в данном случае кристаллы правые), и гиротропия кристалла не должна меняться ни при монокристаллизации, ни при переполяризации.

Сравнение спектров коэффициентов пропускания, рассчитанных по формуле (2) с использованием дисперсии ρ (6), с экспериментальными показано на рис. 4 для некоторых значений τ . Видно, что положения экспериментальных (сплошные линии) и рассчитанных (пунктир) кривых совпадают достаточно хорошо. Численные значения коэффициентов пропускания различаются, что связано, вероятно, с несовершенством образца [20].

При исследовании кристаллов LaVGeO_5 выявлено, что их оптическая активность не слишком велика. В таком случае для получения большего

числа максимумов и минимумов функции (2) целесообразно использовать спектры коэффициентов пропускания не только при параллельных и скрещенных поляризаторах, но и при других углах между ними (например, $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$). Получены значения вращения плоскости поляризации света ρ , которые удовлетворительно описываются формулой Друде (рис. 3). В пределах погрешности величины ρ одинаковы для обоих образцов, что согласуется с теорией [18, 19].

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ЧЕРЕНКОВСКОГО ТИПА В КРИСТАЛЛЕ LaVGeO_5

Синхронная генерация второй гармоники (ВГ) в нелинейных кристаллах происходит строго под определенными углами фазового синхронизма, когда групповые скорости обыкновенной и необыкновенной волн совпадают. При этом ГВГ черенковского типа возможна при любых углах падения лазерного импульса на кристалл. Впервые ГВГ черенковского типа зарегистрирована в полидоменном кристалле LaVGeO_5 и описана в [11], где ВГ возбуждалась пикосекундным излучением титан-сапфировой лазерной системы при мягкой фокусировке в образец, при этом было проведено упрощенное описание ГВГ черенковского типа без учета влияния полидоменности на процесс генерации. Позднее экспериментально и теоретически было показано, что ГВГ черенковского типа происходит только при условии, что лазерный импульс распространяется в области с локализованной пространственной модуляцией квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$ [21–23].

В приближении дальнего поля интенсивность ВГ, генерируемой в нелинейных кристаллах,

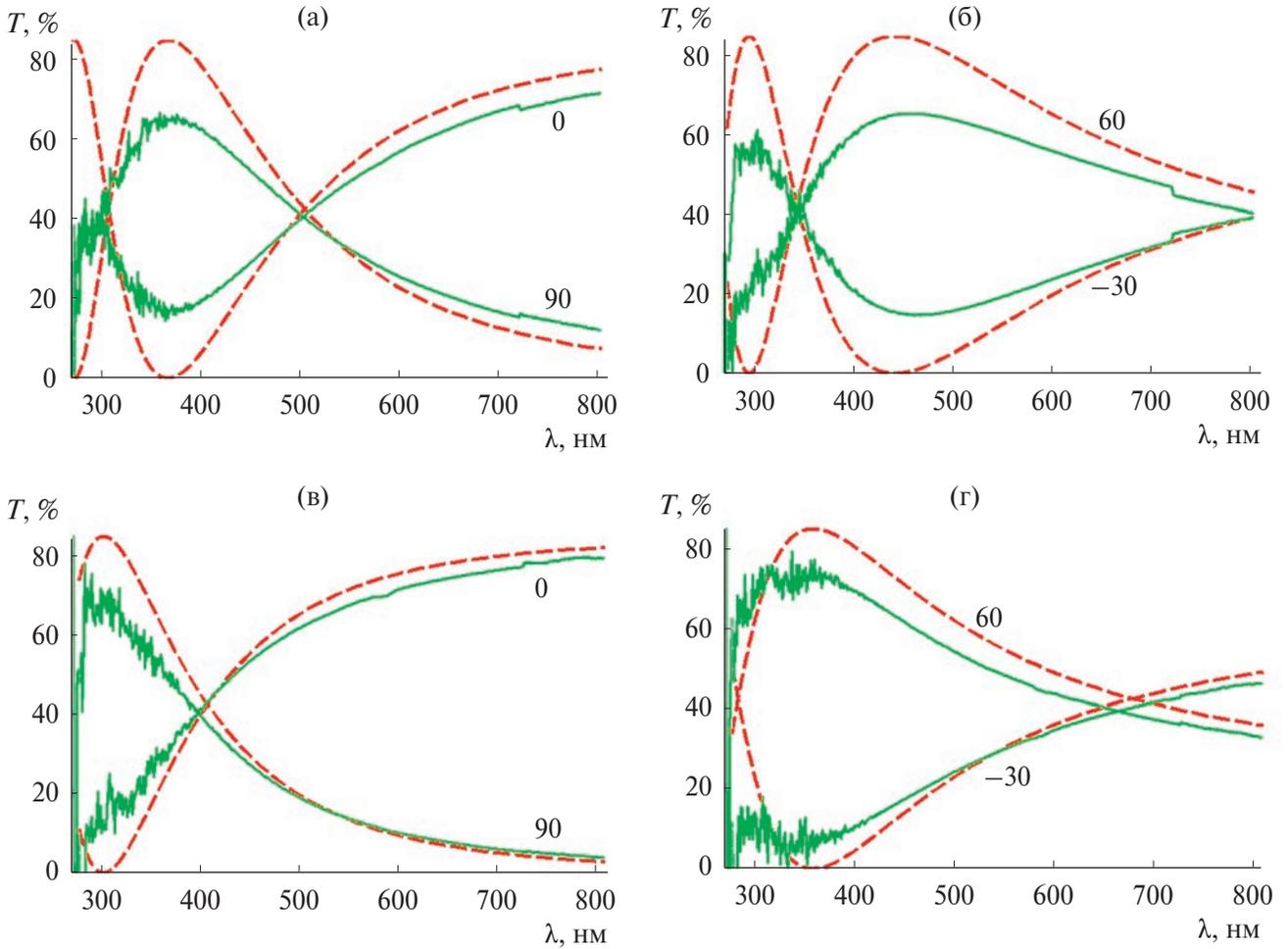


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктир) спектры коэффициентов пропускания света при разных значениях τ : а, б – образец 1, в, г – образец 2.

пропорциональна квадрату коэффициентов Фурье, полученных в результате фурье-преобразования пространственного распределения нелинейности $\chi^{(2)}$. Для пространственного распределения $\chi^{(2)}$, модулированного в плоскости xu (перпендикулярной оси распространения лазерного импульса z), интенсивность ВГ в дальнем поле можно записать как [21, 22]:

$$I_{SH} \sim d_{eff}^2 I_{FW}^2 L_z^2 |S(\Delta k_x, \Delta k_y)|^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k_z L_z}{2}\right), \quad (7)$$

где d_{eff} – эффективный коэффициент нелинейности второго порядка; I_{FW} – интенсивность лазерного импульса на фундаментальной длине волны, распространяющегося вдоль оси z ; L_z – длина нелинейной среды; $S(\Delta k_x, \Delta k_y)$ – фурье-спектр доменной структуры с поперечными векторами фазовой расстройки $\Delta k_x, \Delta k_y$. Для угла излучения ВГ θ в xz -плоскости компоненты вектора фазовой расстройки могут быть записаны как

$\Delta k_x = k_{2\omega} \sin\theta - 2k_\omega \sin\alpha, \Delta k_y = 0, \Delta k_z = k_{2\omega} \cos\theta - 2k_\omega \cos\alpha$, где α – угол падения световой волны фундаментальной частоты ω на нелинейный кристалл, $k_\omega, k_{2\omega}$ – волновые векторы волны на фундаментальной частоте и частоте ВГ соответственно. При $\theta = \theta_c$ (угол Черенкова) $\Delta k_z = 0$, т.е. процесс ГВГ фазово согласован на протяжении всего домена. В монодоменном кристалле S практически равно нулю, и ГВГ черенковского типа не происходит. Так как распределение доменов в полидоменном образце случайно, величина $|S(\Delta k_x, \Delta k_y)|$ должна быть заменена на среднее значение $\langle |S(\Delta k_x, \Delta k_y)| \rangle$, рассчитанное для всех доменов.

Это доказывает, что резкая модуляция $\chi^{(2)}$ является достаточным условием для излучения ВГ по Черенкову в ацентричных кристаллах [23]. Такая модуляция может быть обусловлена наличием в кристалле LaVGeO_5 сегнетоэлектрических доменов [2].

Эксперименты по оптической регистрации ВГ черенковского типа проводили с использованием

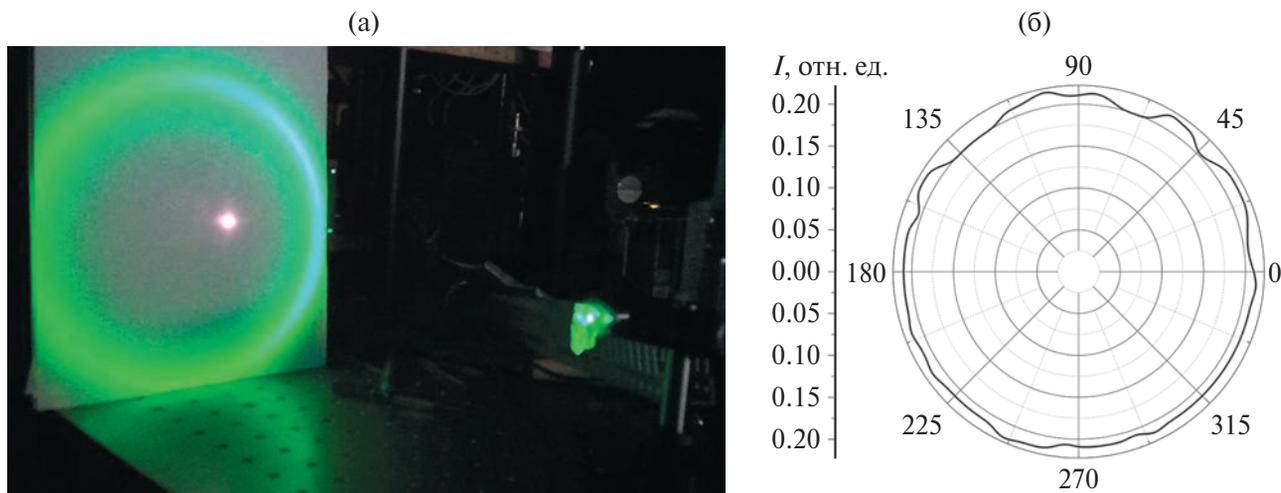


Рис. 5. Фотография излучения ВГ черенковского типа (а) и зависимость энергии ВГ от угла поворота полуволновой пластины (б) для полидоменного образца 2.

фемтосекундного лазерного излучения на длине волны 1030 нм (ТЕТА-20, Авеста-проект). Длительность лазерного импульса составляла 200 фс, энергия — 1 мДж, частота повторения — 1 кГц. Лазерное излучение с диаметром пучка 5 мм проходило сквозь образец — полидоменный кристалл LaVGeO_5 , интенсивность составляла $\sim 2.5 \times 10^8$ Вт/см². После образца устанавливали экран для наблюдения ВГ, сгенерированной в кристалле. Вторая гармоника представляет собой кольцо [21, 22] с конусным углом $36.9^\circ \pm 0.1^\circ$ (рис. 5а). В монодоменном кристалле кольцевой ГВГ не наблюдалось.

Также провели измерение поляризации ВГ и эффективности ее генерации. Для этого с помощью диэлектрических зеркал излучение на основной длине волны направляли вбок, а энергию ВГ измеряли с помощью измерителя мощности Coherent. Предварительно ВГ была сфокусирована на измеритель мощности с помощью линзы с фокусным расстоянием 75 мм. Эффективность преобразования составила $\sim 0.7\%$. Для измерения поляризации в схему после линзы помещали полуволновую пластину, а также призму Глана, измеритель мощности был заменен на кремниевый фотодетектор. Сигнал с фотодетектора регистрировался осциллографом Tektronix. Для вращения поляризации использовалась полуволновая пластина (Авеста-проект, Троицк, Россия), поворачивающая плоскость поляризации ВГ, шаг поворота пластины составлял 5° . Зависимость интенсивности ВГ от угла поворота полуволновой пластины представлена на рис. 5б, из которого можно сделать вывод, что излучение ВГ не поляризовано. Вероятно, это вызвано случайной ориентацией доменов внутри образца [21]. В отличие от [11] фокусировку в объем кристалла не проводили, что позволяет считать

фронт квазиплоским, при этом высокие интенсивности достигаются за счет гораздо меньшей длительности лазерного импульса. Кроме того, в такой геометрии измерена поляризация ВГ черенковского типа, а также эффективность ее генерации.

ДОМЕНЫ В КРИСТАЛЛАХ LaVGeO_5

Для получения изображений доменной структуры образцов LaVGeO_5 использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) [24] и силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) [25].

Изображения получены на растровом электронном микроскопе JCM-6000 PLUS (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Эксперименты по исследованию поверхности образцов методом СМП проводили в контролируемых условиях измерительного комплекса "TRACKPORE ROOM-05", класс чистоты 5 ИСО (100) с поддержанием влажности (40 ± 1 отн. %) и температуры ($22 \pm 0.05^\circ\text{C}$). Поверхность образцов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия) с использованием кремниевых кантилверов (НА_FM/Pt, балка В, ООО Капелла, Россия), покрытых Pt, со следующими характеристиками: резонансная частота $f = 140$ кГц, жесткость $k_{tip} = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм.

Метод СМП основан на регистрации механического отклика образца на внесение в переменное электрическое поле, которое создается посредством подачи переменного напряжения на проводящее острие зондового датчика. Таким образом, работа метода основана на обратном пьезоэлектрическом эффекте. Построение карты сигнала фазы пьезоотклика дает информацию о распределении

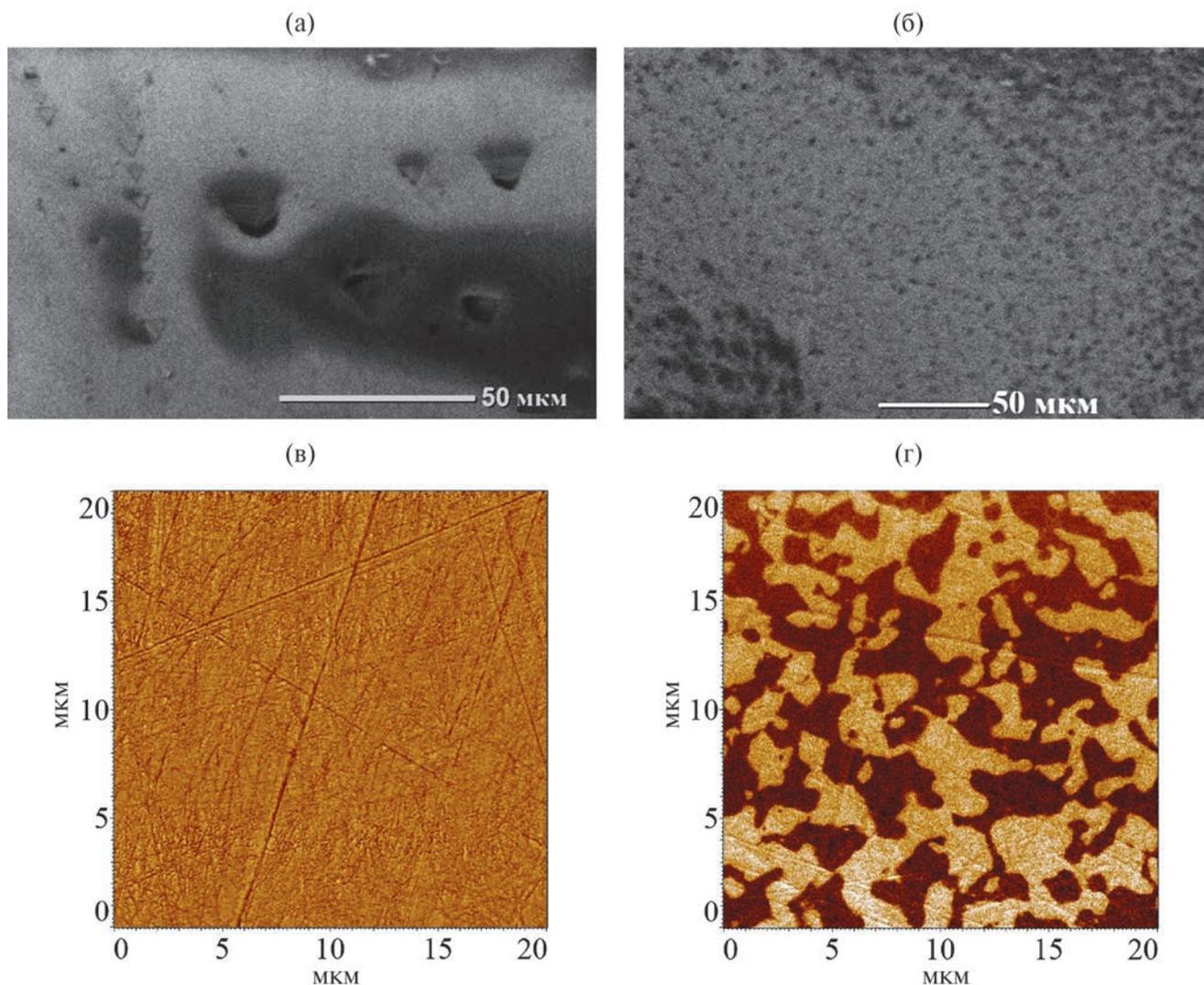


Рис. 6. Результаты исследования доменов в кристаллах LaVGeO_5 методами РЭМ (а, б) и СМП (в, г): а, в – образец 1, б, г – образец 2.

направления поляризации кристалла: в зависимости от ее направления пьезоэлектрический отклик может быть синфазным или противофазным возбуждающему отклику электрическому напряжению. Сегодня метод СМП широко применяется для исследования доменной структуры сегнетоэлектриков [25, 26].

Результаты исследования доменов методами РЭМ и СМП показаны на рис. 6. На РЭМ-изображении монодоменного образца 1 (рис. 6а) на поверхности заметны домены, имеющие ярко выраженную треугольную форму. Четкая группировка стенок правильных треугольников соответствует ориентации доменов вдоль кристаллографического направления Y , что наблюдается при воздействии слабых импульсов с амплитудой до 3.75 кВ/мм [8]. Это соответствует амплитуде используемого

в данной работе электронного пучка, так как, учитывая толщину образца, амплитуда не превышала 1.7 кВ/мм . В то же время на СМП-изображении образца 1 (рис. 6в) вариации контраста не наблюдалось (в пределах области сканирования), что указывает на его монодоменность. Доменная структура полидоменного образца 2, показанная на РЭМ-изображении (рис. 6б), повторяется на СМП-изображении (рис. 6г) с поправкой на мощность электронного пучка при РЭМ-исследованиях (при больших мощностях импульсов или пучка наблюдается общее переключение массива доменов [8]). Изменение контраста СМП для образца 2 (рис. 6г) указывает на наличие лабиринтной доменной структуры с размерами доменов от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров в пределах области $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ (максимально достижимая область сканирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование оптических свойств кристаллов LaVGeO_5 , выращенных методом Чохральского, для монокристаллического и поликристаллического образцов, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Измерены спектры коэффициентов пропускания и показателей поглощения образцов LaVGeO_5 в неполяризованном и поляризованном свете. Показано, что для поликристаллического образца показатель поглощения больше приблизительно в 1.5 раза.

Из спектров пропускания в поляризованном свете получены дисперсии вращения плоскости поляризации света ρ для обоих образцов. Выявлено, что для более точного измерения ρ необходимо использовать спектры коэффициентов пропускания не только при параллельных и скрещенных поляризаторах, но и при других углах между ними. Полученные значения ρ в зависимости от длины волны удовлетворительно описываются формулой Друде, рассчитанные дисперсии совпадают в пределах погрешности для монокристаллического и поликристаллического образцов.

Проведены эксперименты по оптической регистрации второй гармоники черенковского типа. Показано, что ГВГ наблюдается только в поликристаллическом образце, причем излучение второй гармоники не поляризовано, что обусловлено именно поликристаллической структурой образца.

Проведено исследование доменной структуры образцов методами РЭМ и СМП. Для поликристаллического образца показано наличие лабиринтной доменной структуры с размерами доменов от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. Для монокристаллического образца изменения контраста в пределах области сканирования не наблюдалось.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Использовали оборудование ЦКП “Структурная диагностика материалов” КККиФ НИЦ “Курчатовский институт”, а также оборудование испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (контракт FSME-2023-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский А.А., Буташи А.В., Милль Б.В., Белоконева Е.Л. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1990. Т. 26. № 5. С. 1105.
2. Стефанович С.Ю., Милль Б.В., Буташи А.В. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 965.
3. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/17/002>
4. Uesu Y., Horiuchi N., Osakabe E. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1993. V. 62. P. 2522. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.62.2522>
5. Onodera A., Strukov B.A., Belov A.A. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1993. V. 62. P. 4311. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.62.4311>
6. Милов Е.В., Струков Б.А. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 495.
7. Strukov B.A., Milov E.H., Milov V.N. et al. // Ferroelectrics. 2005. V. 314. P. 105. <https://doi.org/10.1080/00150190590926247>
8. Akhmatkhanov A., Plashinnov C., Nebogatikov M. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 7. P. 583. <https://doi.org/10.3390/cryst10070583>
9. Kaminskii A.A., Butashin A.V., Maslyanitsin I.A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1991. V. 125. № 2. P. 671.
10. Kaminsky W. // Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P. 1575. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/63/10/201>
11. Каминский А.А., Нишиока Х., Уэда К. и др. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 5. С. 391.
12. Hirohashi J., Imai K., Watanabe S. et al. // Proc. SPIE10902, Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XVIII. 2019. P. 1090206. <https://doi.org/10.1117/12.2514795>
13. Универсальная измерительная приставка Agilent Cary Universal Measurement Accessory (UMA) // Agilent Technologies. <http://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-2529RU.pdf>
14. Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б. Основы кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1940. 488 с.
15. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
16. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
17. Golovina T.G., Konstantinova A.F., Dudka A.P. et al. // Crystallography Reports. 2023. V. 68. № 5. P. 732. <https://doi.org/10.1134/S106377452360045X>
18. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
19. Шувалов Л.А., Иванов Н.Р. // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 2. С. 363.
20. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Набатов Б.В., Евдищенко Е.А. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 921. <https://doi.org/10.1134/S0023476118060139>
21. Ayoub M., Roedig P., Koynov K. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. № 7. P. 20117. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008220>
22. Sheng Y., Saltiel S.M., Krolkowski W. et al. // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 9. P. 1317. <https://doi.org/10.1364/OL.35.001317>

23. *Sheng Y., Roppo V., Kalinowski Ks., Krolkowski W.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.1364/OL.37.003864>
24. *Roede E.D., Mosberg A.B., Evans D.M. et al.* // APL Mater. 2021. V. 9. № 2. P. 021105. <https://doi.org/10.1063/5.0038909>
25. *Kholkin A.L., Kalinin S.V., Roelofs A., Gruverman A.* // Scanning Probe Microscopy. Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale / Eds. Kalinin S.V., Gruverman A. New York: Springer, 2007. P. 173.
26. *Калинин А.С.* Методы атомно-силовой микроскопии для неразрушающего анализа электромеханических свойств наноструктур. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИЦ КИ, 2017. 104 с.

INFLUENCE OF THE DOMAIN STRUCTURE OF LaBGeO_5 POLAR CRYSTALS ON THEIR GYROTROPIC PROPERTIES

© 2024 A. F. Konstantinova^a, T. G. Golovina^{a,*}, E. I. Mareev^a, A. V. Butashin^a, I. S. Volchkov^a, R. V. Gainutdinov^{a,*}, N. M. Asharchuk^a, V. M. Kasimova^b, E. V. Zabelina^b, N. S. Kozlova^b

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", 119333 Moscow, Russia*

^b*National University of Science and Technology MISIS, 119049 Moscow, Russia*

*e-mail: tatgolovina@mail.ru

The spectra of transmission coefficients and absorption indices of monodomain and polydomain LaBGeO_5 samples were measured. It is shown that for a more accurate measurement of the rotation of the plane of polarization of light, it is necessary to use the transmission coefficient spectra not only for parallel and crossed polarizers, but also at other angles between them. The obtained values of p for both samples are described quite well by a single variance using the Drude formula. This is consistent with the fact that the value of p should not change with monodomenization of the crystal at a given symmetry ($P3_1$ in the ferroelectric phase and $P3_121$ in the paraelectric phase). It is shown that the generation of the second harmonic of the Cherenkov type is observed only in a polydomain sample, while the radiation of the second harmonic is not polarized. The domain structure of the samples was observed by scanning electron microscopy and piezoelectric force microscopy. For a polydomain sample, the presence of a labyrinthine domain structure was shown, for a monodomain sample, no contrast changes were observed within the scanning area.

ДВУМЕРНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

© 2024 г. В. М. Фридкин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: fridkinv@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

В рамках теории Ландау–Гинзбурга рассмотрены кинетика переключения поляризации сегнетоэлектрических кристаллов и переход от доменного переключения к однородному в наноразмерных монокристаллических пленках. Показано, что в рамках выбранной теории однородное (бездоменное) переключение может быть описано только для двумерных сегнетоэлектриков. Приведены экспериментальные результаты для двумерных пленок сегнетоэлектрического полимера и титаната бария. Для сверхтонких полимерных пленок эти результаты подтверждаются также расчетами из первых принципов.

DOI: 10.31857/S0023476124030083, EDN: XOONSU

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектричеством в русскоязычной научной литературе назвали явление возникновения спонтанной поляризации кристалла (и иного материала), первоначально обнаруженное в сегнетовой соли в 1920 г. Валашекком [1, 2]. В 1945 г. были открыты сегнетоэлектрические свойства в титанате бария BaTiO₃ [3, 4]. Стало ясно, что такие сегнетоэлектрические свойства могут существовать у всех кристаллов, принадлежащих к десяти точечным пироэлектрическим группам симметрии. В том же году Гинзбург, а позднее и Девоншир развили на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау феноменологическую теорию сегнетоэлектричества (теорию среднего поля) [5–7]. Теория Ландау–Гинзбурга–Девоншира (ЛГД) объяснила все основные свойства сегнетоэлектриков, в том числе переключение поляризации во внешнем электрическом поле и петли гистерезиса. Но оказалось, что эта теория не описывает переключение сегнетоэлектрика, так как предсказывает величину коэрцитивного поля на 2–3 порядка больше экспериментальной. Это противоречие оставалось невыясненным в течение нескольких лет.

Большие коэрцитивные поля, предсказываемые теорией ЛГД, называются собственными, а их экспериментальные значения – несобственными.

Собственное значение коэрцитивного поля получается в рамках теории среднего поля из разложения термодинамического потенциала по поляризации:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 - EP, \quad (1)$$

где Φ – термодинамический потенциал, P – спонтанная поляризация, E – внешнее поле. Отсюда следует выражение для собственного коэрцитивного поля E_c :

$$E_c = \frac{P}{\chi_0} f(t), \quad (2)$$

$$f(t) = \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}} \left(1 - \frac{25}{24} t \right), \quad (3)$$

где t – приведенная температура:

$$t = \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2} = \frac{4\gamma}{\epsilon_0 C \beta^2} (T - T_0). \quad (4)$$

Здесь χ_0 – восприимчивость, α , β , γ – известные из теории ЛГД коэффициенты разложения термодинамического потенциала по четным степеням поляризации. Для оценок можно принять, что $E_c \sim P/\chi_0 \sim P/\epsilon\epsilon_0$, где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

Для сегнетовой соли, титаната бария и других сегнетоэлектрических кристаллов собственное коэрцитивное поле E_c , определяемое по формуле (2), оказалось на несколько порядков выше его экспериментальных (несобственных) значений. При этом существенно, что в теории ЛГД

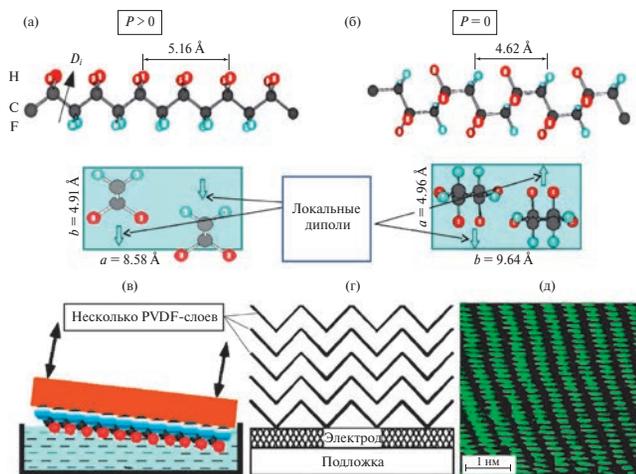


Рис. 1. Сегнетоэлектрический полимер поливинилиденфторид (PVDF): а – полярная трансформация с суммарной поляризацией $P > 0$; б – неполярная *gou*-конформация с суммарной поляризацией $P = 0$; в – формирование PVDF-пленки Ленгмюра–Блоджетт на поверхности воды; г – перенос нескольких слоев ЛБ-пленки PVDF на подложку электродом; д – изображение ЛБ-пленки P(VDF-TrFE) методом сканирующей туннельной микроскопии [21, 23] (из [21]).

сегнетоэлектрический кристалл рассматривается как однородная бесконечная среда.

Это противоречие было снято открытием доменов сначала в сегнетовой соли [8], а позднее в титанате бария [9] и других сегнетоэлектриках. Было показано, что переключение сегнетоэлектрика во внешнем поле связано с движением доменов, а кинетика переключения в теории Колмогорова–Аврами–Исибаси (КАИ) [10–12] определяется размером и формой доменов, их распределением по размеру и вероятностью зародышеобразования. Зависимость времени переключения поляризации от приложенного напряжения $\tau = \tau(V)$ в теории КАИ близка к экспоненциальной.

В отсутствие внешнего (адсорбция ионов) и внутреннего экранирования разбиение сегнетоэлектрика на домены вызвано минимизацией свободной энергии и термодинамического потенциала кристалла. Теория и эксперимент, связанные с зародышеобразованием и доменным переключением объемных сегнетоэлектриков и пленок, подробно изложены в монографии Кросса, Таганцева и Фоусека [13] и здесь детально не рассматриваются.

ДВУМЕРНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

До начала 1990-х гг. для исследований были доступны кристаллы и сегнетоэлектрические пленки толщиной ~ 1 мкм. Они рассматривались как объемные среды, толщина которых на много порядков превосходит размер критического зародыша

домена, по теоретическим оценкам не превышающий 10 нм [13–15]. Между тем еще в 1940-х гг. Онзагер [16] и позднее Вдовиченко и Рязанов теоретически предсказали существование двумерного сегнетоэлектрика, рассмотрев взаимодействие диполей, расположенных в узлах плоской (двумерной) квадратной решетки. Взаимодействие диполей приводит к спонтанной поляризации P и сегнетоэлектрическому фазовому переходу второго рода в точке Кюри T_c [17]:

$$P \sim (T_c - T)^{1/2}. \quad (5)$$

Первое экспериментальное наблюдение двумерных сегнетоэлектриков было осуществлено более чем через 50 лет для пленок сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) толщиной один–два монослоя (МС) (0.5–1.0 нм) [18–22]. Данные исследования выполнялись автором настоящей работы совместно с сотрудниками лабораторий фазовых переходов и жидких кристаллов Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и с лабораторией Дюшарма в Университете Линкольна (США) [23–25].

Для выращивания сегнетоэлектрических пленок полимера P(VDF-TrFE) был применен метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [18–25], основанный на переносе цепей полимера с поверхности воды на подложку, несущую электрод. На рис. 1а, 1б показаны цепи полимера в полярной (сегнетоэлектрической) и неполярной (параэлектрической) фазах, на рис. 1в–1д – схема переноса и цепи, наблюдаемые в туннельном микроскопе. Полученные этим методом в 1995 г. ленгмюровские сегнетоэлектрические пленки оказались рекордно тонкими. Толщина одного МС составила 0.5 нм, т.е. значительно меньше известной из литературы теоретической оценки размера критического зародыша домена [13–15]. Толщина ленгмюровских полимерных пленок (двумерных сегнетоэлектриков) контролировалась методами эллисометрии и атомно-силовой спектроскопии. В [18, 19] впервые были получены двумерные сегнетоэлектрики толщиной 0.5–1.0 нм, состоящие из одного МС.

В сегнетоэлектрической фазе пленки P(VDF-TrFE) являлись орторомбическими (точечная группа $2mm$), что подтверждалось рентгеновскими и электронографическими методами, а также сканирующей туннельной микроскопией. Двумерные сегнетоэлектрики обнаруживали петли гистерезиса и собственное коэрцитивное поле (2), на несколько порядков превышающее несобственное коэрцитивное поле, известное до этого в кристаллах и пленках. Кинетика их переключения также принципиально отличалась от известной кинетики доменного переключения, описываемой, например, теорией КАИ.

На рис. 2 показаны петли гистерезиса для ленгмюровских пленок P(VDF-TrFE) с разным числом МС,

вплоть до двух МС толщиной в 1 нм, демонстрирующие существование сегнетоэлектричества [21, 23].

Начиная с 1970-х гг. тонкие монокристаллические сегнетоэлектрические пленки (типа пленок титаната бария) готовились методом лазерной эпитаксии [23]. В 1990-е гг. толщина пленок составляла не менее нескольких десятков нанометров. Синтез ленточных пленок в 1995 г. привел к получению рекордно тонких сегнетоэлектрических пленок [18, 21], толщиной меньше возможного размера доменного зародыша [13–15]. Тем самым разработка ленточных сегнетоэлектриков привела к первому экспериментальному наблюдению двумерных сегнетоэлектриков [18–25].

КИНЕТИКА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ДВУМЕРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА (КИНЕТИКА ЛАНДАУ–ХАЛАТНИКОВА)

В [26, 27] описана кинетика переключения поляризации двумерных сегнетоэлектриков. Теория КАИ не могла быть привлечена к объяснению этого явления, так как толщина пленки была сравнима с размером доменного зародыша или меньше него. Разумеется, переключение может осуществляться в плоскости двумерного сегнетоэлектрика, т.е. благодаря двумерному варианту КАИ [28]. Отметим также, что при рассмотрении кинетики переключения в двумерных сегнетоэлектриках применялся феноменологический подход, который (как, впрочем, и вся теория среднего поля ЛГД) не отвечает на вопрос о механизме переключения.

В [26, 27] уравнение Ландау–Халатникова [29] было решено для фазовых переходов первого рода:

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial P} = -\alpha P - \beta P^3 - \gamma P^5 + E, \quad (6)$$

где ξ – коэффициент демпфирования. В общем случае может быть учтен градиентный член. Исследование решения уравнения (6) показало, что в окрестности коэрцитивного поля E_c время переключения неограниченно возрастает, и его обратная величина может быть записана выражением [26]:

$$\tau^{-2} \approx \frac{1}{\tau_0^2} \left(\frac{E}{E_c} - 1 \right), \quad (7)$$

где $\tau_0 \approx 6.3\gamma\xi/\beta^2$. При этом E_c (2) является собственным коэрцитивным полем сегнетоэлектрика, определяемым коэффициентами Ландау–Гинзбурга.

Экспериментальные результаты оказались в хорошем согласии с кинетикой Ландау–Халатникова. В [30, 31] непосредственно показано критическое поведение τ^{-2} при приближении $E \rightarrow E_c$ для ЛБ-пленок P(VDF-TrFE). На рис. 3 приведены данные для пленки в 10 МС (5 нм), штриховая кривая

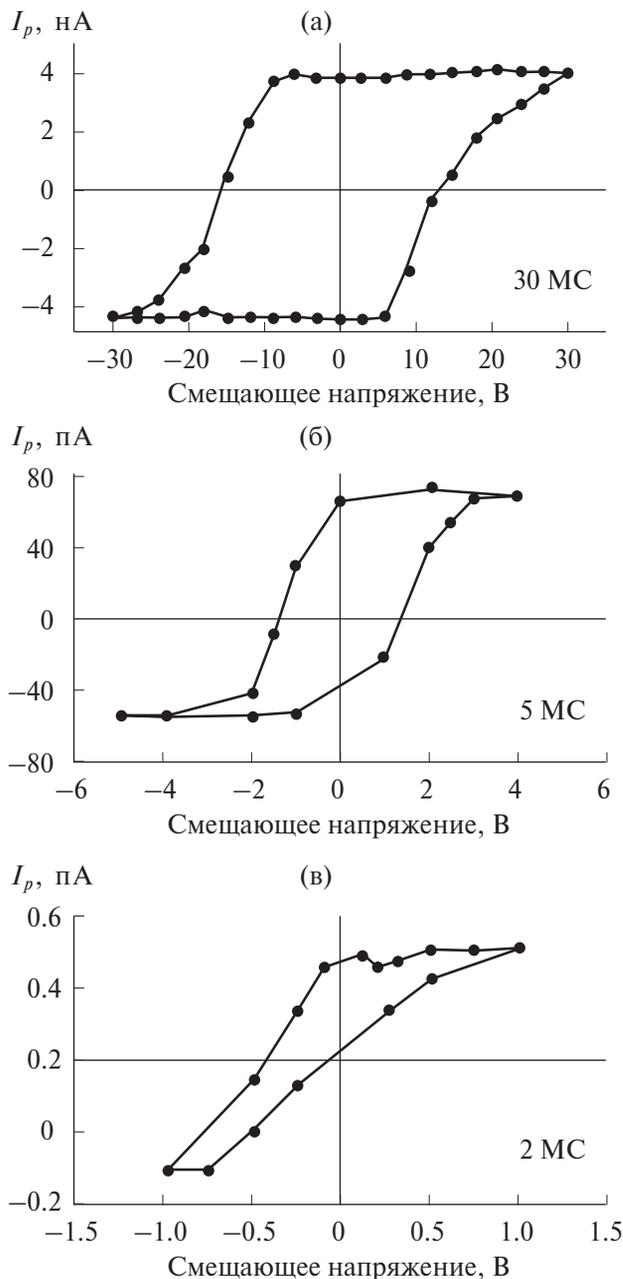


Рис. 2. Петли гистерезиса при температуре 25°C, измеренные пироэлектрическим методом в ЛБ-пленках P(VDF-TrFE) 70:30 с разным числом МС [21, 23]; I_p – пироэлектрический ток.

представляет теоретический результат, треугольниками показаны данные эксперимента. Для более толстой пленки в 30 МС (15 нм) кружками показаны экспериментальные значения τ^{-2} , штриховая кривая представляет экспоненциальную зависимость.

Подобное исследование ЛБ-пленок P(VDF-TrFE) разной толщины проведено в [32] (рис. 4). Показано, что при малых толщинах (2–6 нм)

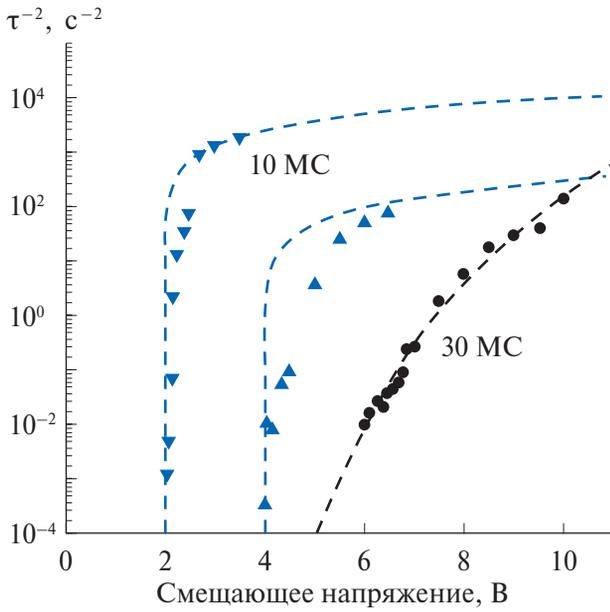


Рис. 3. Зависимость τ^{-2} от напряжения V для ЛБ-пленок P(VDF-TrFE), измеренная импульсно-зондовым методом. Для образца с 30 МС кружки соответствуют экспериментальным данным, штриховая кривая показывает соответствие данных образца экспоненциальной зависимости. Треугольники представляют экспериментальные данные для образцов с 10 МС, штриховые кривые показывают соответствие уравнению (7) данным образца [30, 31].

коэрцитивное поле E_c является собственным и практически не изменяется, в области толщин более 8 нм наблюдается переходная зона, а при толщинах более 10–12 нм собственное коэрцитивное поле E_c становится несобственным и определяется доменным механизмом (рис. 4).

Таким образом, показано, что кинетика Ландау–Халатникова удовлетворительно описывает кинетику переключения двумерного сегнетоэлектрика, если только исследуемый нанокристалл можно считать однородным.

В связи с этим под двумерным сегнетоэлектриком подразумевается наноразмерный кристалл, который в направлении его переключения можно считать однородным. В принципе он может состоять из нескольких элементарных ячеек (или монослоев). Феноменология теории ЛГД и следующее из нее уравнение Ландау–Халатникова не содержат в себе микроскопического механизма.

ОДНОРОДНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ДВУМЕРНОМ ТИТАНАТЕ БАРИЯ

С момента открытия однородного переключения в сегнетоэлектрических полимерах стало очевидным, что однородный характер переключения

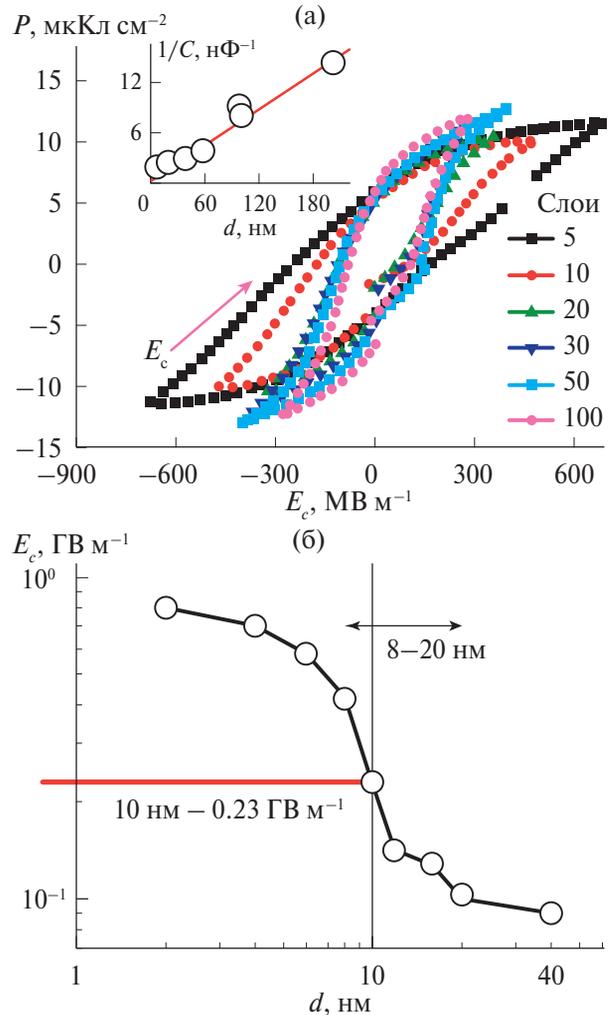


Рис. 4. Петли гистерезиса ЛБ-пленки PVDF [32] с разным числом монослоев: 5, 10, 20, 30, 50 и 100 МС (а); вставка показывает линейную зависимость обратного значения емкости C от толщины пленки d . E_c как функция толщины ЛБ-пленки PVDF (при $d = 8\text{--}20$ нм – переходная область) (б).

может существовать у всех наноразмерных сегнетоэлектрических пленок, толщина которых меньше размера доменного зародыша или сравнима с ним. Это было доказано на примере сегнетоэлектрических пленок титаната бария [23, 24, 33].

Кинетика переключения в сверхтонких монокристаллических лазерно-эпитаксиальных пленках BaTiO_3 толщиной 2–8 и 40 нм, синтезированных на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, исследована в конденсаторе $\text{SrRuO}_3\text{--ITO}$ (indium tin oxide) с помощью атомно-силового микроскопа. Подробное описание методики можно найти в [34]. Различие между собственным и несобственным поведением показано на рис. 5, где приведена зависимость времени переключения τ от приложенного напряжения V для пленки толщиной 8 нм

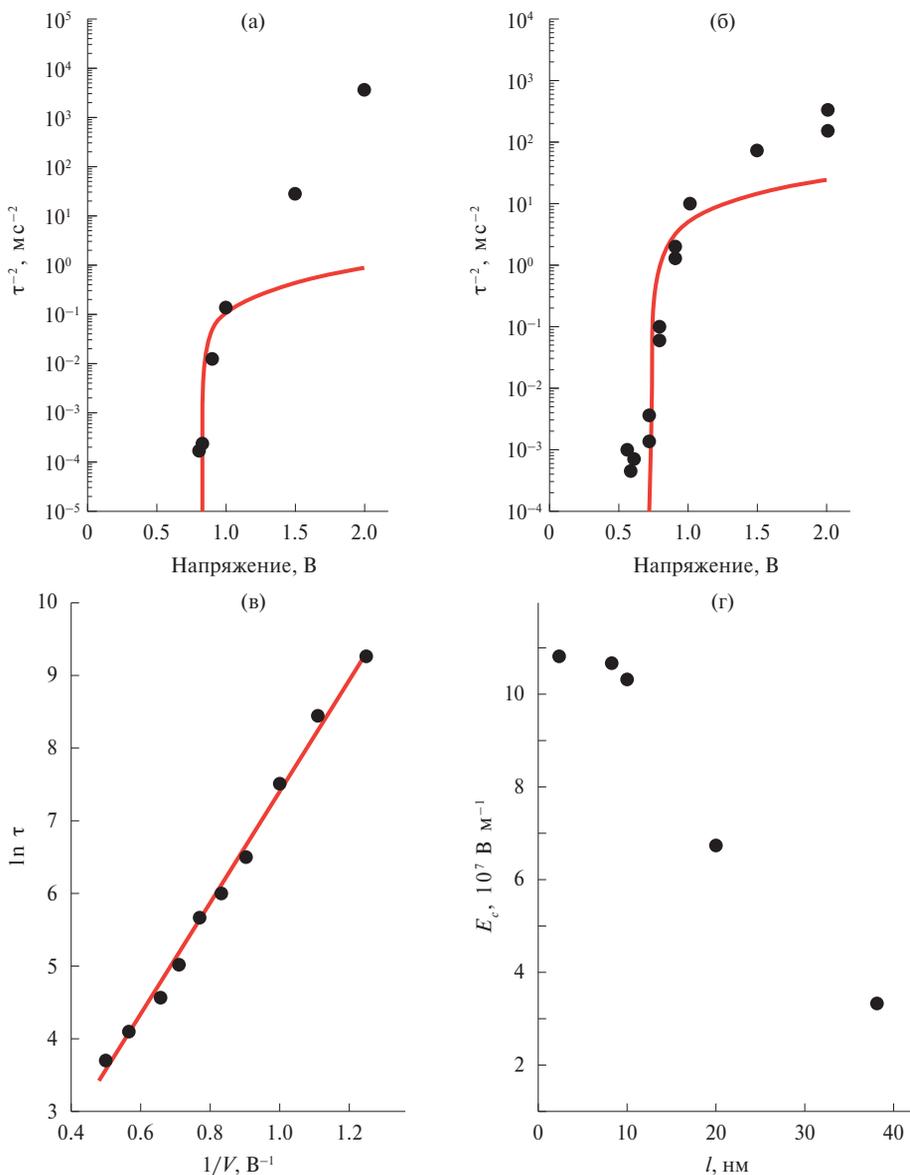


Рис. 5. Зависимость времени переключения τ от напряжения для пленки BaTiO_3 толщиной 8 нм [23, 24, 33]: а – в конденсаторе, б – при зондовом режиме в атомно-силовом микроскопе (кривые $\tau^{-2}(V)$ соответствуют расчетам по формуле (7)); в – объемный кристалл BaTiO_3 , кривая соответствует экспоненте в виде $\ln \tau(V^{-1})$ (получено с помощью пьезоотклика на атомно-силовом микроскопе); г – зависимость коэрцитивного поля E_c от толщины пленки.

в конденсаторе (рис. 5а) и под зондом в атомно-силовом микроскопе (рис. 5б). Для сравнения представлена такая же зависимость для объемного монокристалла BaTiO_3 толщиной 1 мм (рис. 5в). Экспериментальные зависимости $\tau^{-2}(V)$ на рис. 5а, 5б для пленки титаната бария не только хорошо согласуются с формулой (7), но и указывают на то, что коэрцитивное поле E_c (2) является собственным. Напротив, кинетика переключения объемного кристалла (рис. 5в) близка к экспоненте, переключение носит доменный характер, соответственно, собственное коэрцитивное поле (2) на 2 порядка больше несобственного.

На рис. 5г представлена зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки титаната бария. Видно, что в диапазоне толщин от 3 до 10 нм коэрцитивное поле является собственным ($E_c \sim 0.12 \text{ ГВ м}^{-1}$) и слабо зависит от толщины, что согласуется с теорией ЛГД. При толщинах 40 нм и более коэрцитивное поле резко уменьшается, что соответствует переходу к доменному переключению. Соответственно, пленки толщиной 3 и 8 нм обнаруживают собственное ЛГД-переключение (7), а более толстые пленки – доменную экспоненциальную зависимость. Эти данные хорошо согласуются с результатами для ЛБ-пленок полимеров [32] (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 1945–1946 гг. были открыты сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 . Это стимулировало развитие Гинзбургом теории сегнетоэлектричества (так называемой теории среднего поля Ландау–Гинзбурга–Девоншира). Теория объяснила все свойства сегнетоэлектрических кристаллов и пленок с фазовыми переходами первого и второго рода (в окрестности критической точки). Но эта теория не описывает переключение сегнетоэлектриков, которое было объяснено движением доменов во внешнем электрическом поле, а коэрцитивное поле в соответствии с экспериментальными данными оказалось низким.

В 1970–1980-е гг. были доступны только сегнетоэлектрические монокристаллы, и лишь в начале 1990-х гг. начали получать методом лазерной эпитаксии пленки перовскитов толщиной несколько десятков нанометров. Выращивание пленок лангмюровских сегнетоэлектриков привело к открытию двумерных сегнетоэлектриков, а исследование наноразмерных пленок титаната бария показало, что и они могут быть двумерными. В этом случае феноменологическая теория ЛГД хорошо описывает кинетику переключения. Поэтому следует различать собственное коэрцитивное поле для наноразмерных однородных сегнетоэлектрических пленок E_c и известное несобственное коэрцитивное поле E_c в толстых пленках и кристаллах, связанное с доменным механизмом, причем собственное поле на несколько порядков больше экспериментального (несобственного).

Для объемных сегнетоэлектриков ($l > l^*$, где l^* – размер домена) имеют место зарождение и движение доменов. В двумерных или наноразмерных сегнетоэлектриках ($l \leq l^*$), видимо, происходит поворот зародышей. На самом деле в наноразмерных сегнетоэлектрических пленках имеет место конкуренция этих двух механизмов. При увеличении толщины пленки доменный механизм должен превалировать.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valasek J. // Phys. Rev. 1920. V. 15. P. 537.
2. Valasek J. // Phys. Rev. 1921. V. 17. P. 475. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475>
3. Вул Б.М., Гольдман И.М. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. С. 154.
4. Acosta M., Novak N., Rojas V. et al. // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. P. 041305. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
5. Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 627.
6. Гинзбург В.Л. // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 739.

7. Гинзбург В.Л. // ЖЭТФ. 1949. Т. 19. С. 36.
8. Класен-Неклюдова М.В., Чернышова М.А., Штенберг А.А. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 18. С. 527.
9. Merz W.J. // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 513. <https://doi.org/10.1103/physrev.91.513>
10. Ishibashi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 2822. <https://doi.org/10.1143/jjap.31.2822>
11. Колмогоров А.Н. // Изв. АН СССР. Серия матем. 1937. Т. 1. С. 355.
12. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212.
13. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. New York: Springer, 2010. 822 p.
14. Shin Y.-H., Grinberg I., Chen I.-W. et al. // Nature. 2007. V. 449. P. 881. <https://doi.org/10.1038/nature06165>
15. Miller R.C., Weinreich G. // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 1460. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.1460>
16. Onsager L. // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика: М.: Наука, 1964. 568 с.
18. Palto S.P., Blinov L.M., Bune A.V. et al. // Ferroelectrics Lett. 1995. V. 19. P. 65. <https://doi.org/10.1080/07315179508204276>
19. Bune A., Fridkin V., Ducharme S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 3975. <https://doi.org/10.1063/1.114423>
20. Palto S., Blinov L., Bune A. et al. // Ferroelectrics. 1996. V. 184. P. 127.
21. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S. et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 874. <https://dx.doi.org/10.1038/36069>
22. Bune A.V., Zhu C., Ducharme S. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 7869. <https://digitalcommons.unl.edu/physicsducharme/15>
23. Fridkin V.M., Ducharme S. Ferroelectricity at the Nanoscale. Basic and Applications. New York: Springer, 2014. 120 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-41007-9>
24. Фридкин В.М., Дюшарме С. // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. С. 645. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201406d.0645>
25. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. С. 247. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200003b.0247>
26. Vizdrik G., Ducharme S., Fridkin V.M., Yudin S.G. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 094113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.094113>
27. Ievlev A., Verkhovskaya K., Fridkin V. // Ferroelectrics Lett. 2006. V. 33. P. 147. <https://doi.org/10.1080/07315170601015031>

28. *Ricinschi D., Harnagia C., Papusoi C. et al.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 477.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/2/026>
29. *Ландау Л.Д., Халатников И.Т.* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. С. 469.
30. *Gaynutdinov R.V., Mitko S., Yudin S.G. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 142904.
<https://doi.org/10.1063/1.3646906>
31. *Gaynutdinov R.V., Yudin S., Ducharme S., Fridkin V.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 015902.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/1/015902>
32. *Wang J.L., Liu B.L., Tian B.B. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 182907.
<https://doi.org/10.1063/1.4875907>
33. *Ducharme S., Fridkin V.M.* // *Condensed Matter.* 2003.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0307293>
34. *Gu Z., Imbrenda D., Bennett-Jackson A.L. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 096601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.096601>
35. *Stolichnov I., Cavalieri M., Colla E. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 30514.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b07988>
36. *Buragohain P., Richter C., Schenk T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 222901.
<https://doi.org/10.1063/1.5030562>
37. *Hoffmann M., Fengler F.P.G., Herzig M. et al.* // *Nature.* 2019. V. 565. P. 464.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0854-z>
38. *Bystrov V.S.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2014. V. 432. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.09.016>
39. *Paramonova E.V., Filippov S.V., Gevorkyan V.E. et al.* // *Ferroelectrics.* 2017. V. 509. P. 143.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1296317>
40. *Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bystrova A.V. et al.* // *Math. Biol. Bioinform.* 2015. V. 10. P. 372.
<https://doi.org/10.17537/2015.10.372>
41. *Gevorkyan V.E., Paramonova E.V., Avakyan L.A., Bystrov V.S.* // *Math. Biol. Bioinform.* 2015. V. 10. P. 131.
<https://doi.org/10.17537/2015.10.131>
42. *Murrell J.N., Harget A.J.* *Semi-Empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory of Molecules.* London: John Wiley & Sons, 1972. 180 p.
43. *Stewart J.J.P.* // *J. Comput. Chem.* 1989. V. 10. P. 209.
<https://dx.doi.org/10.1002/jcc.540100208>
44. *Stewart J.J.P.* // *J. Comput. Aided Mol. Des.* 1990. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/BF00128336>
45. HyperChem (TM) 7.51, Tools for Molecular Modeling, HyperChem 8.0, Professional Edition, Gainesville, Hypercube. Inc., 2002 and 2010, Accessed 27.02.2020.
<http://www.hyper.com/7tabidD360>
46. *Bystrov V.S., Bystrova N.K., Paramonova E.V. et al.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 456210.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/45/456210>
47. *Bystrov V.S., Paramonova E.V., Dekhtyar Y. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 104113.
<https://doi.org/10.1063/1.4721373>
48. *Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bdikin I.K. et al.* // *J. Mol. Model.* 2013. V. 19. P. 3591.
<https://doi.org/10.1007/s00894-013-1891-z>
49. *Nakhmanson S.M., Korlacki R., Johnston J.T. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 174120.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174120>
50. *Duan C., Mei W.N., Hardy J.R. et al.* // *Europhys. Lett.* 2003. V. 61. P. 81.
<https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00248-2>
51. *Yamada K., Saiki A., Sakaue H. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. P. 4829.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.40.4829>

TWO-DIMENSIONAL FERROELECTRIC CRYSTALS

© 2024 V. M. Fridkin^{a,*}

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” 119333, Moscow, Russia*

**e-mail: fridkinv@gmail.com*

Within the framework of the Landau–Ginzburg theory, the kinetics of polarization switching of ferroelectric crystals and the transition from domain switching to homogeneous switching in nanoscale monocrystalline films are considered. It is shown that, within the framework of the chosen theory, homogeneous (domain-free) switching can be described only for two-dimensional ferroelectrics. Experimental results for two-dimensional films of ferroelectric polymer and barium titanate are presented. For ultrathin polymer films, these results are also confirmed by calculations based on first principles.

ВЕРХНЯЯ ГРАНИЦА ПОДВИЖНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ФТОРИДНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ СО СТРУКТУРАМИ ФЛЮОРИТА И ТИСОНИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

В рамках кристаллофизической модели рассчитаны максимальные значения подвижности и концентрации носителей заряда во фторидных суперионных проводниках, принадлежащих структурным типам флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2) и тисонита (LaF_3). Показано, что верхние границы ионной проводимости, подвижности и концентрации носителей заряда в кристаллическом состоянии фторидных супериоников составляют 4 ± 1 См/см, $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ см²/(сВ) и $(5 \pm 2) \times 10^{21}$ см⁻³ ($10 \pm 4\%$ от общего количества ионов фтора) соответственно.

DOI: 10.31857/S0023476124030096, EDN: ХОКVGL

ВВЕДЕНИЕ

Фториды, кристаллизующиеся в структурных типах флюорита (тип CaF_2) и тисонита (тип LaF_3), являются одними из лучших суперионных проводников с униполярной фтор-ионной электропроводностью [1–3]. Изучение их особенностей синтеза, дефектной структуры и свойств представляет особый интерес для химии и физики фторидов, фторидного материаловедения [4–6], сенсорики и химических источников тока [7–11].

Однако выполнение высокотемпературных электрофизических измерений фторидных кристаллов, находящихся в суперионном состоянии, затруднено из-за сильного негативного влияния реакции пирогидролитического разложения на физические свойства неорганических фторидов в области высоких ($T > 1000$ К) температур. В настоящее время данные по высокотемпературной ионной проводимости доступны для ограниченного числа фторидных суперионных проводников [12–18].

Величина ионной проводимости кристаллов является интегральной характеристикой, зависящей от микроскопических параметров носителей заряда: подвижности и концентрации, частоты и расстояния прыжков, энтальпии активации ионного переноса. Для характеристики фторидных материалов с высокой анионной проводимостью важными параметрами являются максимальные значения подвижности (μ_{mob}) и концентрации (n_{mob})

носителей заряда, достигаемые в кристаллическом состоянии.

Цель настоящей работы – оценка предельной величины подвижности и концентрации ионных носителей в кристаллах фторидных суперионных проводников, принадлежащих структурным типам флюорита и тисонита.

РАСЧЕТ ПОДВИЖНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ФТОРИДНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Расчет проводили для фторидов LiF (структурный тип поваренной соли), CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 (тип флюорита), LaF_3 (тип тисонита), а также в качестве сравнения для хлорида SrCl_2 (тип флюорита). Структурные характеристики кристаллов приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки фторидов взяты из [19, 20].

Полная концентрация ионов фтора в кристаллических структурах фторидов равна

$$n_F = NZ/V_c, \quad (1)$$

где N – число фторов в химической формуле, Z – число формульных единиц, V_c – объем элементарной ячейки. Рассчитанные из структурных данных значения концентрации n_F для фторидов даны в табл. 1.

Таблица 1. Симметрия, число формульных единиц (Z), параметры элементарной ячейки (a , c) и концентрация ионов фтора (n_F) в кристаллах фторидных соединений

Кристалл	Симметрия	Параметры решетки, Å	Концентрация n_F , 10^{22} см $^{-3}$
LiF	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 4.028$	6.12
CaF $_2$	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 5.463$	4.91
SrF $_2$		$a = 5.800$	4.10
BaF $_2$		$a = 6.200$	3.36
β -PbF $_2$		$a = 5.940$	3.82
LaF $_3$	$P\bar{3}c1$ $Z = 6$	$a = 7.186$ $c = 7.350$	5.48
α -LuF $_3$	$P\bar{3}m1$ $Z = 1$	$a = 4.018$ $c = 4.150$	5.21
α -YF $_3$	$P\bar{3}m1$ $Z = 1$	$a = 4.117$ $c = 4.225$	4.84
SrCl $_2$	$Fm\bar{3}m$ $Z = 4$	$a = 6.978$	2.35

Постоянно-токовая электропроводность ионных кристаллов является макроскопической физической величиной, объединяющей микроскопические характеристики носителей заряда. В суперионных фторидных проводниках с униполярной анионной проводимостью она равна

$$\sigma_F = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (2)$$

где q , n_{mob} и μ_{mob} — заряд, концентрация и подвижность ионов проводимости соответственно. Для разделения вкладов в электропроводность σ_F от подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} необходимо какую-либо из этих величин определить независимо. Отметим, что подвижность ионных носителей в суперионных кристаллах представляет самостоятельный научный интерес, поскольку характеризует микроскопическое движение ионов проводимости в кристаллической решетке по отношению к воздействию внешнего электрического поля. Предельные значения подвижности и концентрации ионных носителей определяют максимально достижимый уровень ионной электропроводности твердых тел.

В кристаллофизической модели “прыжкового” ионного транспорта (*anion motion by discrete jumps*) проводимость фторпроводящего кристалла и подвижность носителей заряда имеют вид [21]:

$$\sigma_F = \gamma q^2 l_h^2 n_{mob} (1 - n/n_{mob}) v_h / kT, \quad (3)$$

$$\mu_{mob} = \gamma q l_h^2 (1 - n/n_{mob}) v_h / kT, \quad (4)$$

где γ — числовой множитель, n — концентрация структурных позиций для ионов фтора в кристалле,

l_h и v_h — длина и частота прыжков ионов фтора соответственно.

Частота прыжков ионных носителей равна

$$v_h = V/l_h, \quad (5)$$

где V — средняя скорость их движения. Полагая выполнение закона сохранения энергии, имеем

$$mV^2/2 = 3kT/2, \quad (6)$$

где масса иона фтора равна $m = 31.55 \times 10^{-27}$ кг = 18.9984 а.е.м. Вблизи температуры плавления выполняется условие $n \gg n_{mob}$, тогда подвижность ионных носителей можно записать в виде

$$\mu_{mob} = \gamma q l_h \sqrt{(3/mkT)}. \quad (7)$$

Значения параметров n_{mob} и l_h определяются структурным механизмом ионного переноса в кристаллах.

Рассчитанные из уравнения (7) значения μ_{mob} для фторидов LiF, CaF $_2$, SrF $_2$, BaF $_2$, PbF $_2$, LaF $_3$ и хлорида SrCl $_2$ приведены в табл. 2. За температуру расчета принята температура плавления фторидов [14]. Структурные характеристики фторидных кристаллов взяты из [19, 20, 22, 23].

С другой стороны, подвижность носителей заряда можно оценить из уравнения Нернста—Эйнштейна, связывающего подвижность μ_F и коэффициент диффузии ионов фтора D_F :

$$\mu_{mob} = qD_F/kT, \quad (8)$$

Таблица 2. Расчет подвижности ионных носителей заряда во фторидных кристаллах

Кристалл	Температура T_{fus} , К [19]	Расстояние $l_f(F-F)$, Å [19, 20, 22, 23]	Диффузия D_F , 10^{-5} см ² /с	Подвижность μ_{mob} , 10^{-3} см ² /(сВ)	
				по (7)	по (8)
LiF	1121	2.014		4.2	
CaF ₂	1691	2.731	3.84 ± 0.05 [13] 2.6 (1590 К) [24]	4.6	2.6 1.9
SrF ₂	1737	2.900		4.9	
BaF ₂	1627	3.100	8.8 [25]	5.4	6.3
β-PbF ₂	1098	2.970		6.3	
LaF ₃	1773	2.997		5.0	
SrCl ₂	1148	3.489		5.3	

Таблица 3. Расчет концентрации ионных носителей заряда во фторидных кристаллах

Кристалл	Температура T_{fus} , К [19]	Проводимость σ , См/см	Концентрация	
			n_{mob} , см ⁻³	n_{mob}/n_F , %
LiF	1121	0.002 [16]	3×10^{18}	5×10^{-3}
CaF ₂	1691	3.2 [14, 16] 3.45 ± 0.30 [18] 3.56 [17] 4.0 [12] 5.1 ± 0.2 [13]	$(4.3-6.9) \times 10^{21}$	8.9-14.1
SrF ₂	1737	4 [14] 4.2 [12]	$(5.1-5.4) \times 10^{21}$	12.4-13.1
BaF ₂	1627	3.9 [12]	4.5×10^{21}	13.4
β-PbF ₂	1098	4 [15]	4.0×10^{21}	10.4
LaF ₃	1773	2.6 [28]	3.2×10^{21}	5.9
α-LuF ₃	1455	2.6 [16]		
α-YF ₃	1425	0.5 [16]		
SrCl ₂	1148	1.3 [12] 1.8 [14]	$(1.5-2.1) \times 10^{21}$	6.5-9.0

где k – постоянная Больцмана, T – температура. В уравнении (8) исходными данными служат значения коэффициента диффузии ионов F⁻ при температуре плавления, полученные в основном методом молекулярной динамики.

Предельные значения коэффициента диффузии ионов фтора в супериониках CaF₂ и BaF₂ [13, 24, 25] равны $D_F = 10^{-5}-10^{-4}$ см²/с. Отметим, что эти значения D_F хорошо совпадают с коэффициентами диффузии ионов фтора в расплавах. Вопрос предельной величины коэффициента диффузии в суперионных проводниках подробно рассматривался в [26]. С учетом диффузионных данных [13, 24, 25] рассчитанные по уравнению (8) значения μ_{mob} для кристаллов CaF₂ и BaF₂ приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что верхняя

граница μ_{mob} в кристаллическом состоянии фторидных суперионных проводников составляет $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ см²/(сВ).

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по проводимости для рассматриваемых фторидных соединений LiF, CaF₂, SrF₂, BaF₂, PbF₂, LaF₃ и хлорида SrCl₂, а также даны кондуктометрические данные [16] для высокотемпературных модификаций α-LuF₃, α-YF₃ (структурный тип α-UO₃ [27]). К сожалению, кристаллические модификации α-LuF₃ и α-YF₃ не закаливаются, поэтому их высокотемпературные структурные исследования не проводили. Можно видеть, что верхняя граница проводимости носителей заряда в кристаллическом состоянии суперионных фторидов составляет 4 ± 1 См/см.

Таблица 4. Проводимость, подвижность и концентрация ионных носителей заряда во флюоритовой модификации β -PbF₂ и твердых растворах на ее основе

Кристалл	Температура T , К	Проводимость σ , См/см	Подвижность μ_{mob} , см ² /(сВ)	Концентрация n_{mob} , см ⁻³
β -PbF ₂ $T_{fus} = 1098$ К [19]	1098	4 [15]	6.3×10^{-3}	4.0×10^{21}
Pb _{0.67} Cd _{0.33} F ₂ $T_{fus} = 1018$ К [40]	873	2.5 [36, 37]	3.1×10^{-3} [38]	5.1×10^{21} [38]
Pb _{0.9} Sc _{0.1} F _{2.1} $T_{fus} = 1023$ К [41]	873	1.2 [36, 37]	3.7×10^{-3} [39]	2.0×10^{21} [39]
β -PbSnF ₄ $T_{fus} = 663$ К [42, 43]	597	0.2 [36]		

*Тетрагональное искажение флюоритовой структуры.

С учетом рассчитанных значений μ_{mob} из уравнения (2) можно оценить концентрацию носителей заряда и сравнить ее с общей концентрацией ионов фтора в кристаллах. Расчеты показывают, что концентрация носителей заряда равна $(5 \pm 2) \times 10^{21}$ см⁻³ или $10 \pm 4\%$ от общего количества ионов фтора.

Согласно полученным результатам модель “расплавленной подрешетки ионов проводимости” (*cooperative liquid-like diffusion, sub-lattice melting*) [21] для фторидных суперионных проводников не справедлива. Основу этой модели составляет положение, что высокая ионная проводимость твердых тел обусловлена переходом подрешетки ионов проводимости в “расплавленное” состояние, при этом другие подрешетки остаются в “жестком” кристаллическом состоянии. В рамках такого подхода концентрация n_{mob} мобильных ионов фтора должна составлять 100% от их содержания во фторидных кристаллах. Благодаря проведенным расчетам выявлено, что во фторидных суперионных кристаллах при плавлении концентрация носителей заряда меньше на порядок величины. Этот вывод хорошо согласуется с термодинамическими расчетами [29–31] концентрации носителей заряда для анионных и катионных проводников, согласно которым относительная концентрация носителей заряда в ионных кристаллах при плавлении составляет 10–20%.

При высоких температурах разупорядочение анионной подрешетки фторидных кристаллов со структурами флюорита и тисонита является причиной появления высокой фтор-ионной проводимости, при этом катионная подрешетка остается упорядоченной и не участвует в ионном транспорте. В [32] высказана гипотеза, что строение анионных подрешеток гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; R – редкоземельные

элементы) при комнатных температурах и их флюоритовых матриц MF₂ при высоких температурах близки. Активно проводятся исследования дефектной структуры кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (обзоры [4, 33, 34] и ссылки в них). Попытки сохранить до комнатной температуры высокотемпературное разупорядоченное состояние кристаллов MF₂ методами термической обработки (закалкой) были неудачными. Непосредственно высокотемпературные структурные исследования [35, 36] выполнены только для флюоритовой модификации β -PbF₂.

В табл. 4 приведены высокотемпературные данные по проводимости, подвижности и концентрации ионных носителей для флюоритовой модификации β -PbF₂ и твердых растворов Pb_{1-x}Cd_xF₂ и Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x} на ее основе. Кристаллы Pb_{1-x}Cd_xF₂ и Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x} являются одними из лучших фтор-проводящих суперионных проводников. Можно видеть, что максимальные значения подвижности и концентрации дефектов в твердых растворах того же порядка, что и во флюоритовой матрице. Полученные данные подтверждают высказанную в [32] гипотезу, что анионную подрешетку твердых растворов Pb_{1-x}Cd_xF₂ и Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x} можно рассматривать как стабилизированную изоморфными замещениями высокотемпературную разупорядоченную (по анионам) форму матрицы β -PbF₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана предельная величина подвижности ионов фтора в ионных кристаллах LiF (структурный тип NaCl), CaF₂, SrF₂, BaF₂, PbF₂ (структурный тип флюорита) и LaF₃ (тип тисонита). Расчеты выполнены в рамках кристаллофизической модели “прыжкового” ионного переноса. Верхняя граница подвижности, концентрации носителей заряда и ионной проводимости в суперионных фторидах составляют $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ см²/(сВ), $(5 \pm 2) \times$

$\times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $4 \pm 1 \text{ См/см}$ соответственно. Полученные результаты будут способствовать пониманию процессов электропереноса во фторидных материалах с высокой анионной проводимостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. *Preishuber-Pflugl F., Wilkening M.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8675.
<https://doi.org/10.1039/c6dt00944a>
3. *Duvel A., Bendnarcik J., Sepelak V., Heitjans P.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117.
<https://doi.org/10.1021/jp410018t>
4. *Suluanova E.A., Sobolev B.P.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762.
<https://doi.org/10.1039/d2ce00280a>
5. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 53.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.01.46893.181>
6. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 701.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050199>
7. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
<https://doi.org/10.1039/c1jm13535>
8. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
9. *Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M.* // Joule. 2021. V. 5. P. 2823.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
10. *Fergus J.W.* // Sensors and Actuators. 1997. V. 42. P. 119.
11. *Sotoudeh M., Baumgart S., Dillenz M. et al.* // ChemRxiv. 2023.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-26618>
12. *Voronin V.M., Volkov S.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 1349.
13. *Evangelakis G.A., Pontikis V.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 4. P. 3180.
14. *Derrington C.E., Lindher A., O’Keeffe M.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 171.
15. *Derrington C.E., O’Keeffe M.* // Nature Phys. Sci. 1973. V. 246. № 19. P. 44.
16. *O’Keeffe M.* // Science. 1973. V. 180. P. 1276.
17. *Vaak T.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 1195.
18. *Ure R.W.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1363.
19. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. Pt. 1. The temperature chemistry of the rare earth trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona. 2000. 520 p.
20. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294.
21. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
22. *Mansmann M.* // Z. Kristallgr. 1965. V. 122. S. 375.
23. *Belzner A., Schulz H., Heger G.* // Z. Kristallgr. 1994. V. 209. S. 239.
24. *Jacucci G., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 9. P. 4117.
25. *Айтъян С.Х., Иванов-Шиц А.К.* // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1360.
26. *O’Keeffe M.* // Fast ion transport in solids / Ed. Van Gool W. Amsterdam: North-Holland, 1973. P. 165.
27. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
28. *Воронин В.М., Волков С.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 1. С. 54.
29. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
30. *Bollmann W.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 5. P. 661.
31. *Bollmann W., Uvarov N.F., Hairetdinov E.F.* // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 24. № 4. P. 421.
32. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 63. P. 31.
33. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. Pt. 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona. 2001. 460 p.
34. *Сорокин Н.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 275.
35. *Koto K., Schulz H., Huggins R.A.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 381.
36. *Shapiro S.M., Reidinger F.* // Physics of Superionic Conductors / Ed. Salamon M.B. Berlin: Springer, 1979. P. 45.
37. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1506.
38. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2022. Т. 64. № 7. С. 847.
39. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1325.
40. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 710.
41. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
42. *Федоров П.И., Трновцова В., Мелешина В.А. и др.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 406.
43. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.

UPPER LIMIT OF MOBILITY AND CONCENTRATION OF CHARGE CARRIERS IN FLUORIDE SUPERIONIC CONDUCTORS WITH FLUORITE AND TYSONITE STRUCTURES

© 2024 N. I. Sorokin^{a,*}

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” 119333 Moscow, Russia

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Within the framework of a crystal-physical model, the maximum values of mobility and concentration of charge carriers in fluoride superionic conductors belonging to the structural types of fluorite (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2) and tysonite (LaF_3) were calculated. It has been shown that the upper limit of ionic conductivity, mobility and charge carrier concentration in the crystalline state of fluoride superionics is $4 \pm 1 \text{ S/cm}$, $(5 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{сВ})$ и $(5 \pm 2) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($10 \pm 4\%$ of the total fluoride ions), respectively.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ФАЗОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В КУБИЧЕСКОМ ФОТОРЕФРАКТИВНОМ КРИСТАЛЛЕ

© 2024 г. В. Н. Навныко^{1,*}

¹Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина, Мозырь, Республика Беларусь

*E-mail: valnav@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Изучена зависимость изменения компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости кубического фоторефрактивного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ от направления волнового вектора голографической решетки в кристаллографической системе координат. Показано, что при записи фазовой голограммы наибольшее изменение показателя преломления кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ достигается при ориентации волнового вектора голографической решетки вдоль симметрично эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$. Установлено, что максимально возможная амплитуда модуляции показателя преломления голографической решетки при ориентации ее волнового вектора вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ оказывается больше, чем при ориентации вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. При расчетах компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ принималось в учет, что запись фазовой голограммы происходит под действием линейного электрооптического, фотоупругого и обратного пьезоэлектрического эффектов.

DOI: 10.31857/S0023476124030103, EDN: XOJCFD

ВВЕДЕНИЕ

Фоторефрактивные кристаллы занимают особое место среди неорганических голографических материалов, поскольку они обладают более высокими эксплуатационными характеристиками (механическая и термическая прочность, химическая устойчивость и др.) по сравнению с фоточувствительными полимерами, галлоидосеребряными эмульсиями и бихромированной желатиной, а также допускают запись и считывание сверхглубоких голографических решеток [1]. Кроме того, такие кристаллы позволяют осуществлять запись голографической решетки в режиме реального времени, а за счет электрооптического эффекта допускают эффективное электрическое управление условиями дифракции световых волн [2]. Указанные особенности фоторефрактивных кристаллов обусловили их широкое использование в качестве фоточувствительных сред при создании элементной базы голографических интерферометров, оптических модуляторов, дифракционных фильтров и иных устройств [2, 3].

Вследствие бурного развития биомедицинских и информационно-коммуникационных технологий сфера практического применения фоторефрактивных кристаллов в последние годы существенно

расширилась. Достигнут прогресс при изучении способов использования фоторефрактивных сегнетоэлектриков $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в биологии и медицине, благодаря которому открыты новые горизонты научных и технологических возможностей. В настоящее время перечень возможных биомедицинских технологий, в которых применяются фоторефрактивные кристаллы, включает в себя такие направления, как клеточная биология, передача сигналов, проблемы регенерации, противоопухолевого действия и клеточной биоинженерии [4]. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и CdTe рассматриваются в качестве фоторегистрирующих сред в детекторах оптического излучения, которые используются в системах позиционно-эмиссионной томографии [5]. В настоящее время также изучается возможность использования сегнетоэлектриков $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в системах голографического шифрования и дешифрования [6]. В [7] предложена возможность применения фоторефрактивных кристаллов для нейроморфных вычислений в телекоммуникационных приложениях.

Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) образуют перспективный для записи и считывания голографических решеток класс фоторефрактивных сред. Такие кристаллы обладают меньшим временем фоторефрактивного

отклика по сравнению с кристаллами BaTiO_3 , LiNbO_3 , SBN и могут использоваться в устройствах, работающих в режиме реального времени [2, 8]. Этим кристаллам присуща оптическая активность, что обуславливает возникновение комплекса поляризационных эффектов при записи и считывании голографических решеток [8]. В настоящее время активно анализируются особенности взаимодействия световых пучков с кубическими фоторефрактивными кристаллами [9–11]. В [9] на примере монокристаллического образца BSO выполнен анализ применимости метода λ -модуляции для изучения процессов, определяющих поглощение света в кристаллах силленитов, по оптическому пропусканию плоскопараллельных образцов. Использование такой методики позволяет осуществлять идентификацию внутрицентровых переходов и в других кристаллах класса силленитов, в том числе легированных различными примесями. Динамика фотоиндуцированного поглощения и записи голографических решеток в кристалле BSO изучена в [10]. Установлено, что существуют два механизма записи голографических решеток с временами жизни, различающимися на три порядка, причем вклад каждого механизма существенно зависит от интенсивности лазерного излучения. В [11] предложена схема адаптивного интерферометра, в которой используется ортогональная схема двухволнового взаимодействия в оптически активном фоторефрактивном кристалле.

Важной задачей при изучении особенностей записи и считывания голографической решетки в фоторефрактивном кристалле является установление условий эксперимента, при которых достигаются наибольшие значения выходных энергетических характеристик голограммы (дифракционная эффективность, коэффициент усиления предметной волны). Как показано, например, в [12–14], решение этой задачи во многом зависит от выбора направления волнового вектора голографической решетки (далее – вектор решетки) в кристаллографической системе координат. В [12] теоретически и экспериментально исследована зависимость коэффициента усиления при двухволновом взаимодействии в пропускающей геометрии от пространственной ориентации фоторефрактивных кристаллов GaAs:Cr и InP:Fe . Выявлено, что при подходящих экспериментальных условиях для кристаллических пластин, вырезанных в плоскости (100), может достигаться 50% максимально возможного коэффициента усиления предметной волны. Зависимость коэффициента усиления при двухволновом взаимодействии от направления вектора решетки в кристаллографической системе координат для кристаллов BSO и BTO исследована в [13]. Найдено, что в пропускающей геометрии направление [111] является выгодным только в случае, если удельное вращение кристалла

пренебрежимо мало, поскольку оптическая активность обуславливает смещение оптимального направления вектора голографической решетки к оси [001]. Зависимость дифракционной эффективности пропускающей голограммы, сформированной в кристалле BGO при приложении внешнего постоянного электрического поля вдоль направления [110], от ориентации вектора решетки при его вращении в плоскости (110) изучена в [14]. Показано, что наибольшая эффективность дифракции достигается при ориентации вектора решетки под углами $\pm 30^\circ$ к направлению [110] и обуславливает двукратное увеличение дифракционной эффективности.

Был опубликован ряд работ (например, [15–17]), в которых более детально изучались условия достижения наибольших значений выходных энергетических характеристик пропускающих голограмм, сформированных в кубических фоторефрактивных кристаллах. В [15] теоретически получено, что в оптически активном фоторефрактивном пьезокристалле класса симметрии 23 наибольший коэффициент усиления при двухволновом взаимодействии может достигаться в кристаллических образцах среза (110). Более общий случай рассмотрен в работе [16], в которой исследована зависимость дифракционной эффективности пропускающей голограммы от ориентации вектора решетки, напряженности приложенного к кристаллу постоянного электрического поля и входной поляризации световых волн. В отличие от [12–16], где рассматривались только фазовые голограммы, в [17] анализировалась задача о нахождении оптимальных ориентаций вектора решетки, при которых достигаются наибольшие выходные энергетические характеристики фазово-амплитудной голограммы. Определены кристаллические срезы, для которых достигается наибольшая дифракционная эффективность фазово-амплитудных голограмм. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования оптических устройств, в которых используются в качестве фоточувствительных сред кристаллы ВТО.

Условия достижения наибольших значений выходных энергетических характеристик отражательной голограммы в зависимости от ориентации ее волнового вектора в кристаллографической системе координат изучены в [18–20]. При изучении зависимостей дифракционной фазовой отражательной голограммы и относительной интенсивности предметной волны от толщины установлено [18, 19], что для фоторефрактивных кристаллов класса симметрии 23 существует критическое значение толщины. Если толщина кристалла меньше критической, то наибольшие значения выходных энергетических характеристик отражательной голограммы при оптимальных условиях могут достигаться для срезов семейства {100}, а для остальных

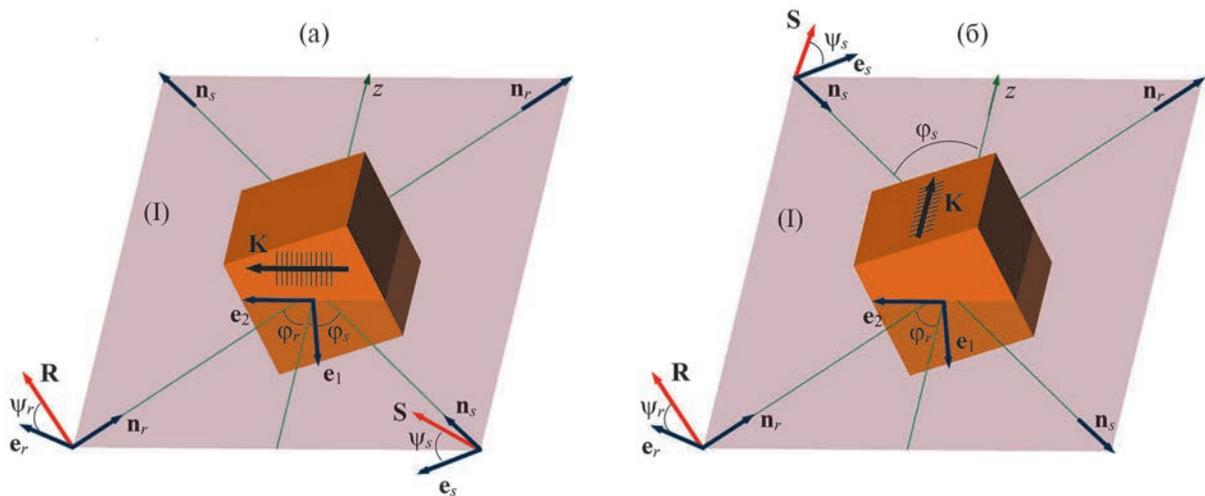


Рис. 1. Схема двухволнового взаимодействия в кубическом фоторефрактивном кристалле: а – пропускающая геометрия, б – отражательная геометрия.

значений толщины максимум достигается для срезов семейства $\{111\}$. В [20] получены уравнения связанных волн, пригодных для описания встречного взаимодействия на отражательной фазово-амплитудной решетке при произвольной ориентации кристалла с учетом электрооптического и пьезоэлектрического эффектов, а также оптической активности и поглощения кристалла. Исследована зависимость эффективности внутримодовых и межмодовых процессов при встречном двухволновом взаимодействии в кристалле ВТО от угла между волновым вектором решетки и кристаллографической осью $[001]$.

Несмотря на наличие большого количества работ по тематике исследования, остается открытым следующий вопрос: для каких направлений вектора решетки в фоторефрактивном кристалле класса симметрии 23 может быть достигнута максимальная амплитуда модуляции показателя преломления кристалла. Для получения ответа на этот вопрос следует для каждого направления вектора решетки в кристаллографической системе координат построить указательную поверхность [21] нормальной составляющей изменения компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости кристалла и найти соответствующие ей экстремальные значения. Решение этой задачи позволит установить такие направления вектора решетки, для которых могут быть достигнуты максимальные значения выходных энергетических характеристик голограммы.

Таким образом, целью настоящей работы является нахождение экстремальных направлений вектора решетки в фоторефрактивном кристалле BSO, для которых амплитуда модуляции показателя преломления фазовой решетки будет наибольшей. При расчетах нормальной составляющей

изменения компоненты обратного тензора диэлектрической проницаемости кристалла BSO будет приниматься во внимание совместное действие линейного электрооптического, фотоупругого и обратного пьезоэлектрического эффектов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть в кубическом фоторефрактивном кристалле класса симметрии 23 в результате взаимодействия двух линейно поляризованных световых волн в пропускающей (рис. 1а) или отражательной (рис. 1б) геометриях сформирована фазовая синусоидальная решетка. Единичные векторы \mathbf{n}_r и \mathbf{n}_s совпадают по направлению с волновыми нормальными опорной и предметной волн соответственно и лежат в плоскости падения (I). Векторные амплитуды \mathbf{R} и \mathbf{S} световых волн образуют углы ψ_r и ψ_s с единичными векторами \mathbf{e}_r и \mathbf{e}_s , которые лежат в плоскости (I) под прямыми углами к векторам \mathbf{n}_r и \mathbf{n}_s . Единичные векторы \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 принадлежат ортогональному базису $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$, который зафиксирован относительно плоскости (I). Единичный вектор \mathbf{e}_3 (не показан на рис. 1) совпадает по направлению с осью Oz , вдоль которой отсчитывается толщина кристалла. Угловые расстояния φ_r, φ_s соответствуют углам Брэгга и откладываются в плоскости (I) между осью Oz и направлениями векторов $\mathbf{n}_r, \mathbf{n}_s$ соответственно. Вектор \mathbf{K} является волновым вектором решетки. На рис. 1 параллельными линиями, перпендикулярными вектору решетки \mathbf{K} , схематически отображены периодически расположенные фазовые плоскости голограммы, рассеивающие световые волновые фронты. Из сравнения рис. 1а и 1б видно, что при симметричном распространении световых волн для пропускающих голограмм волновой вектор \mathbf{K} лежит в плоскости, содержащей

векторы \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , а рассеивающие фазовые плоскости голограммы перпендикулярны этой плоскости. В случае отражательной голограммы волновой вектор \mathbf{K} направлен вдоль оси Oz , а рассеивающие фазовые плоскости голограммы параллельны плоскости, содержащей векторы \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 .

Дифференциальные уравнения, пригодные для описания одновременной дифракции опорной и предметной световых волн на элементарной синусоидальной фазовой решетке, известны в литературе как уравнения Когельника [22] и в простейшем случае для кубического фоторефрактивного кристалла могут быть представлены в виде [2]:

$$\frac{dR(z)}{dz} = i \frac{\pi n_0^3}{2\lambda \cos \varphi_R} (\mathbf{e}_R^* \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e}_S) S(z), \quad (1)$$

$$\frac{dS(z)}{dz} = i \frac{\pi n_0^3}{2\lambda \cos \varphi_S} (\mathbf{e}_S^* \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e}_R) R(z), \quad (2)$$

где R и S – модули векторных амплитуд \mathbf{R} и \mathbf{S} ; \mathbf{e}_R и \mathbf{e}_S – нормированные векторы поляризации опорной и предметной световых волн; $\Delta \hat{\mathbf{b}}$ – изменение обратного тензора диэлектрической проницаемости кристалла; n_0 – показатель преломления невозмущенного кристалла; λ – длина световой волны; i – мнимая единица. В уравнениях (1) и (2) множитель $\pi n_0^3 / (2\lambda \cos \varphi_{R,S})$ является постоянной связи, а тензорная свертка $(\mathbf{e}_{R,S}^* \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e}_{S,R})$ используется для задания амплитуды модуляции показателя преломления фазовой голограммы, записанной в фоторефрактивном кристалле.

Поскольку в работе анализируется случай, когда световые волны имеют линейную поляризацию, при рассмотрении уравнений (1) и (2) будем полагать, что $\mathbf{e}_R^* = \mathbf{e}_R$ и $\mathbf{e}_S^* = \mathbf{e}_S$. Известно (например, [8]), что наибольшая глубина модуляции записываемой интерференционной картины при двухволновом взаимодействии достигается в случае, если векторные амплитуды линейно поляризованных световых волн параллельны друг другу ($\mathbf{e}_R = \mathbf{e}_S$) при их распространении в кристалле. С учетом этого и вследствие симметричности обратного тензора диэлектрической проницаемости $\Delta \hat{\mathbf{b}}$ можно полагать, что $(\mathbf{e}_R \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e}_S) = (\mathbf{e}_S \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e}_R)$. Таким образом, амплитуда модуляции показателя преломления фоторефрактивного кристалла может быть задана с использованием параметра

$$\chi_{mn}(\mathbf{e}) = \mathbf{e} \Delta \hat{\mathbf{b}} \mathbf{e} = \Delta b_{mn} e_m e_n, \quad (3)$$

где χ_{mn} – нормальная составляющая изменения компонент симметричного обратного тензора диэлектрической проницаемости фоторефрактивного кристалла; $\mathbf{e} = \mathbf{e}_R = \mathbf{e}_S$ – единичный вектор.

Аналитические выражения для нахождения компонент обратного тензора диэлектрической

проницаемости фоторефрактивного кристалла класса симметрии 23 приведены в [23]:

$$b_{11} = p_1 n_1 R_1 + p_2 n_2 R_2 + p_3 n_3 R_3,$$

$$b_{22} = p_1 n_2 R_2 + p_2 n_3 R_3 + p_3 n_1 R_1,$$

$$b_{33} = p_1 n_3 R_3 + p_2 n_1 R_1 + p_3 n_2 R_2,$$

$$b_{12} = b_{21} = p_4 (n_1 R_2 + n_2 R_1) + r_{41} n_3,$$

$$b_{13} = b_{31} = p_4 (n_1 R_3 + n_3 R_1) + r_{41} n_2,$$

$$b_{23} = b_{32} = p_4 (n_2 R_3 + n_3 R_2) + r_{41} n_1,$$

$$R_1 = \gamma_{11} Q_1 + \gamma_{12} Q_2 + \gamma_{13} Q_3, \quad R_2 = \gamma_{21} Q_1 + \gamma_{22} Q_2 + \gamma_{23} Q_3,$$

$$R_3 = \gamma_{31} Q_1 + \gamma_{32} Q_2 + \gamma_{33} Q_3,$$

$$\gamma_{11} = (\Gamma_{22} \Gamma_{33} - \Gamma_{23}^2) / D, \quad \gamma_{22} = (\Gamma_{11} \Gamma_{33} - \Gamma_{13}^2) / D,$$

$$\gamma_{33} = (\Gamma_{11} \Gamma_{22} - \Gamma_{12}^2) / D,$$

$$\gamma_{12} = \gamma_{21} = (\Gamma_{13} \Gamma_{23} - \Gamma_{12} \Gamma_{33}) / D,$$

$$\gamma_{13} = \gamma_{31} = (\Gamma_{12} \Gamma_{23} - \Gamma_{13} \Gamma_{22}) / D,$$

$$\gamma_{23} = \gamma_{32} = (\Gamma_{12} \Gamma_{13} - \Gamma_{11} \Gamma_{23}) / D,$$

$$D = \Gamma_{11} (\Gamma_{22} \Gamma_{33} - \Gamma_{23}^2) - \Gamma_{22} \Gamma_{13}^2 - \Gamma_{33} \Gamma_{12}^2 + 2 \Gamma_{12} \Gamma_{13} \Gamma_{23}$$

$$\Gamma_{11} = c_1 n_1^2 + c_3 (n_2^2 + n_3^2), \quad \Gamma_{22} = c_1 n_2^2 + c_3 (n_1^2 + n_3^2),$$

$$\Gamma_{33} = c_1 n_3^2 + c_3 (n_1^2 + n_2^2),$$

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = n_1 n_2 (c_2 + c_3), \quad \Gamma_{13} = \Gamma_{31} = n_1 n_3 (c_2 + c_3),$$

$$\Gamma_{23} = \Gamma_{32} = n_2 n_3 (c_2 + c_3),$$

$$Q_1 = 2e_{14} n_2 n_3, \quad Q_2 = 2e_{14} n_1 n_3, \quad Q_3 = 2e_{14} n_1 n_2.$$

Здесь приняты следующие обозначения для ненулевых компонент тензоров линейного электрооптического (\hat{r}^S), фотоупругого (\hat{p}^E) и обратного пьезоэлектрического (\hat{e}) эффектов, а также компонент тензора упругости (\hat{c}^E): $r_{123}^S = r_{132}^S = r_{213}^S = r_{231}^S = r_{312}^S = r_{321}^S \equiv r_{41}$, $e_{123} = e_{132} = e_{213} = e_{231} = e_{312} = e_{321} \equiv e_{14}$, $c_{11}^E = c_{22}^E = c_{33}^E \equiv c_1$, $c_{12}^E = c_{13}^E = c_{23}^E = c_{21}^E = c_{31}^E = c_{32}^E \equiv c_2$, $c_{44}^E = c_{55}^E = c_{66}^E \equiv c_3$, $p_{11}^E = p_{22}^E = p_{33}^E \equiv p_1$, $p_{12}^E = p_{23}^E = p_{31}^E \equiv p_2$, $p_{13}^E = p_{21}^E = p_{32}^E \equiv p_3$, $p_{44}^E = p_{55}^E = p_{66}^E \equiv p_4$. Индекс S для тензора линейного электрооптического эффекта r^S означает, что компонента r_{41} тензора линейного электрооптического эффекта измерялась для зажатого кристалла; компоненты тензоров упругости c^E и фотоупругого эффекта p^E измерялись при постоянном электрическом поле. Параметры n_1 , n_2 , n_3 являются направляющими единичного вектора \mathbf{n} в кристаллографической системе координат, который параллелен вектору решетки \mathbf{K} . В приведенных выражениях тензор $\hat{\gamma}$ является обратным к тензору $\hat{\Gamma}$ с компонентами $\Gamma_{ik}^E = c_{ijkl}^E n_j n_l$, где c_{ijkl}^E – компоненты тензора упругости c^E .

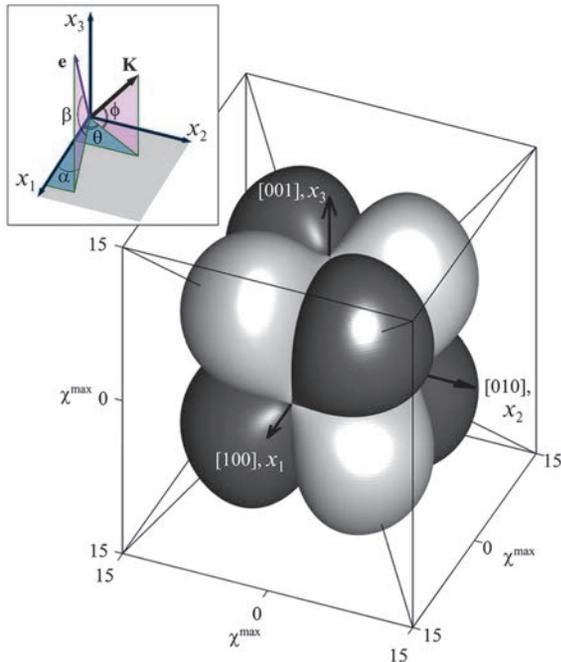


Рис. 2. Указательная поверхность, иллюстрирующая зависимость χ^{\max} от направления вектора решетки \mathbf{K} в кристаллографической системе координат.

При расчетах использовались следующие значения физических параметров кристалла BSO: показатель преломления невозмущенного кристалла $n_0 = 2.54$ при $\lambda = 633 \times 10^{-9}$ м [2]; электрооптический коэффициент $r_{41} = 5 \times 10^{-12}$ м/В [2]; коэффициенты упругости $c_1 = 12.96 \times 10^{10}$, $c_2 = 2.99 \times 10^{10}$, $c_3 = 2.45 \times 10^{10}$ Н/м² [24]; коэффициенты фотоупругости $p_1 = -0.16$, $p_2 = -0.13$, $p_3 = -0.12$, $p_4 = -0.015$ [25]; пьезоэлектрический коэффициент $e_{14} = 1.12$ К/м² [24].

Методика расчета указательной поверхности, используемой для исследования зависимости наибольших значений амплитуды модуляции показателя преломления фоторефрактивного кристалла от направления вектора решетки \mathbf{K} , заключается в следующем. Сначала фиксируется направление вектора решетки \mathbf{K} в кристаллографической системе координат и на основании приведенных в [23] аналитических выражений вычисляются компоненты обратного тензора диэлектрической проницаемости фоторефрактивного кристалла. С использованием выражения (3) строится указательная поверхность $\chi(\mathbf{e})$, определяется максимальное значение параметра χ^{\max} , которое ставится в соответствие вектору решетки \mathbf{K} . Далее такая процедура повторяется для других направлений вектора \mathbf{K} , в результате чего формируется массив значений параметра χ^{\max} , каждый из которых соответствует своему направлению вектора \mathbf{K} в кристаллографической системе координат. Для построения искомой указательной поверхности по всем возможным

направлениям вектора \mathbf{K} , исходящим из начала кристаллографической системы координат, откладываются отрезки, равные по длине соответствующему численному значению χ^{\max} . Концы этих отрезков в совокупности образуют указательную поверхность. Для некоторых направлений нормальная составляющая χ^{\max} может принимать отрицательные значения. Поэтому при построении указательной поверхности принималось следующее правило: если параметр χ^{\max} имеет положительный знак, то соответствующая точка поверхности окрашивается в светло-серый цвет, а если χ^{\max} имеет отрицательное значение – в темно-серый.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена указательная поверхность, которая используется для отображения зависимости $\chi^{\max}(\theta, \phi)$ и получена для кристаллического образца с параметрами BSO. Вставка на рис. 2 приведена для иллюстрации описанной методики расчета и построения указательной поверхности: при фиксированном векторе \mathbf{K} ($\theta, \phi = \text{const}$) значение χ^{\max} определяется в результате нахождения максимума функции $\chi(\alpha, \beta)$. Указательная поверхность представляет собой фигуру, которая состоит из восьми симметрично расположенных и равных между собой яйцеобразных областей: четырех светло-серых и четырех темно-серых. В соответствии с принципом Неймана [21] элементы внешней симметрии указательной поверхности включают в себя элементы точечной группы кристалла класса симметрии 23: кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$ соответствуют поворотные оси второго порядка, а кристаллографическим направлениям $\langle 111 \rangle$, которые совпадают с диагоналями куба, соответствуют поворотные оси третьего порядка.

Светло-серая и темно-серая фигуры, из которых составлена указательная поверхность на рис. 2, по отдельности представлены на рис. 3а и 3б. Как видно из построения, внешняя симметрия светло-серых и темно-серых фигур соответствует симметрии точечной группы кристалла BSO, а сами фигуры могут быть совмещены друг с другом при их вращении относительно точки отсчета. Вдоль поворотных осей второго порядка достигаются одинаковые значения χ^{\max} . Если рассматривать значения параметра χ^{\max} , достигаемые вдоль поворотных осей третьего порядка, то можно заметить, что они существенно различаются. Например, для светло-серой фигуры вдоль направления $[111]$ параметр χ^{\max} равен нулю, а вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ параметр χ^{\max} приблизительно равен 16.

Видимое на рис. 2 соприкосновение светло-серой и темно-серой частей указательной поверхности происходит по границам, лежащим в плоскостях, параллельных срезам $\{100\}$ и проходящих через начало системы координат. На этих границах

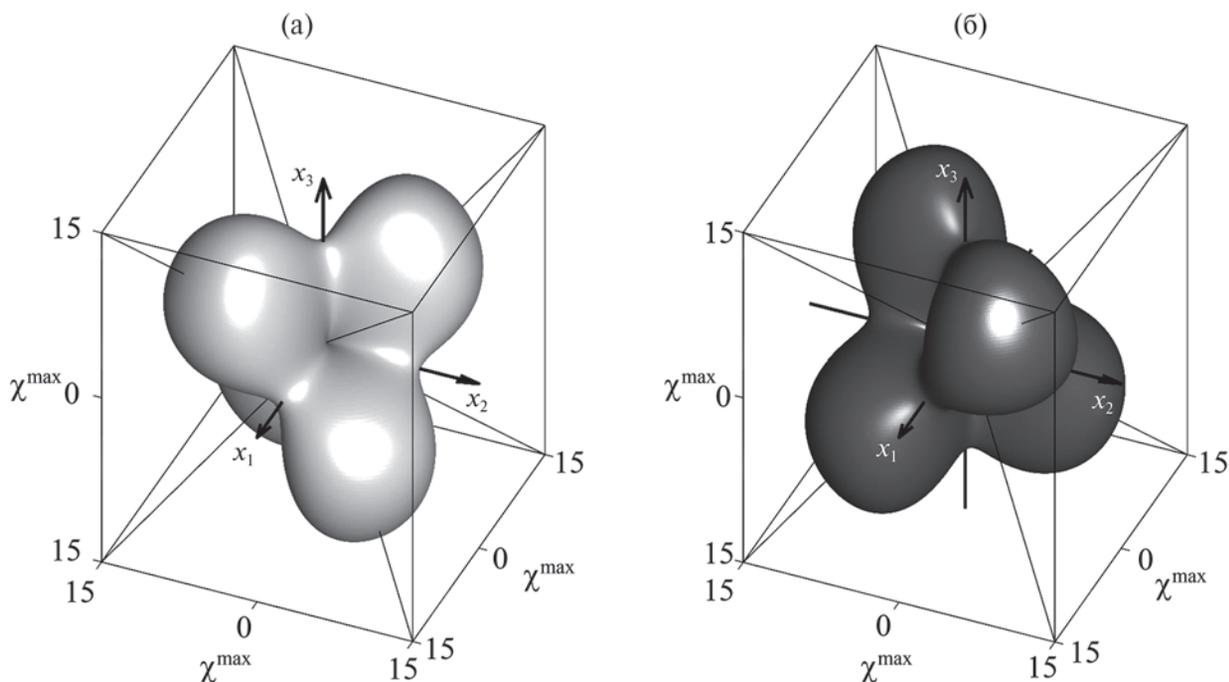


Рис. 3. Светло-серая (а) и темно-серая (б) части указательной поверхности, представленной на рис. 2.

при переходе между областями с разными знаками χ^{\max} не равен нулю, а происходит скачок между равными по модулю и различными по знаку значениями χ^{\max} . Это обусловлено тем, что светло-серая и темно-серая части указательной поверхности по сути являются отдельными фигурами (рис. 3), точки отсчета которых на рис. 2 пространственно совмещены. В результате формируется указательная поверхность, составленная из кусков поверхностей светло-серой и темно-серой фигур, которым соответствуют значения χ^{\max} . Истинной точкой касания этих фигур при их совмещении (не видна рис. 2) является начало отсчета системы координат, в котором значение нормальной составляющей обращается в нуль. Таким образом, видимые на рис. 2 границы соприкосновения фигур являются линиями их “сшивания” при пространственном совмещении.

При рассмотрении указательной поверхности на рис. 2 является существенным вопрос о нахождении направлений вектора решетки \mathbf{K} , для которых оптимизированное по направлению вектора \mathbf{e} значение нормальной составляющей χ^{\max} компонент симметричного обратного тензора диэлектрической проницаемости фоторефрактивного кристалла принимает экстремальное значение и чему оно равняется. Для решения этой задачи проанализируем сечения представленной на рис. 2 указательной поверхности плоскостями, проходящими через начало координат и параллельными плоскостям срезов (100) (рис. 4), (110) (рис. 5) и (112)

(рис. 6). На рис. 4а, 5а и 6а схематически отображено взаимное расположение секущих плоскостей и указательной поверхности в кристаллографической системе координат (x_1, x_2, x_3) . На рис. 4б, 5б и 6б изображены сечения указательной поверхности: светло-серые линии — это следы пересечения секущей плоскости с окрашенной в светло-серый цвет частью указательной поверхности; темно-серые линии — это следы пересечения секущей плоскости с окрашенной в темно-серый цвет частью указательной поверхности. Штриховые окружности на этих рисунках являются дополнительным построением и приведены для облегчения нахождения экстремальных направлений на сечениях указательной поверхности. Радиус штриховой окружности равен наибольшему значению параметра χ^{\max} , которое достигается для этого сечения.

Приведенный на рис. 4 случай соответствует голографическим конфигурациям, распространенным при записи как пропускающей, так и отражательной решеток. Случай, когда вектор решетки \mathbf{K} параллелен одному из симметрично эквивалентных направлений $\langle 100 \rangle$, наиболее распространен при записи отражательных голограмм [18–20]. Случай, когда вектор \mathbf{K} параллелен одному из симметрично эквивалентных направлений $\langle 110 \rangle$, встречается при изучении свойств пропускающих голограмм [16, 17]. Представленное на рис. 4б сечение является геометрическим местом точек соприкосновения поверхностей светло-серой и темно-серой фигур. Как видно из построения, для любого

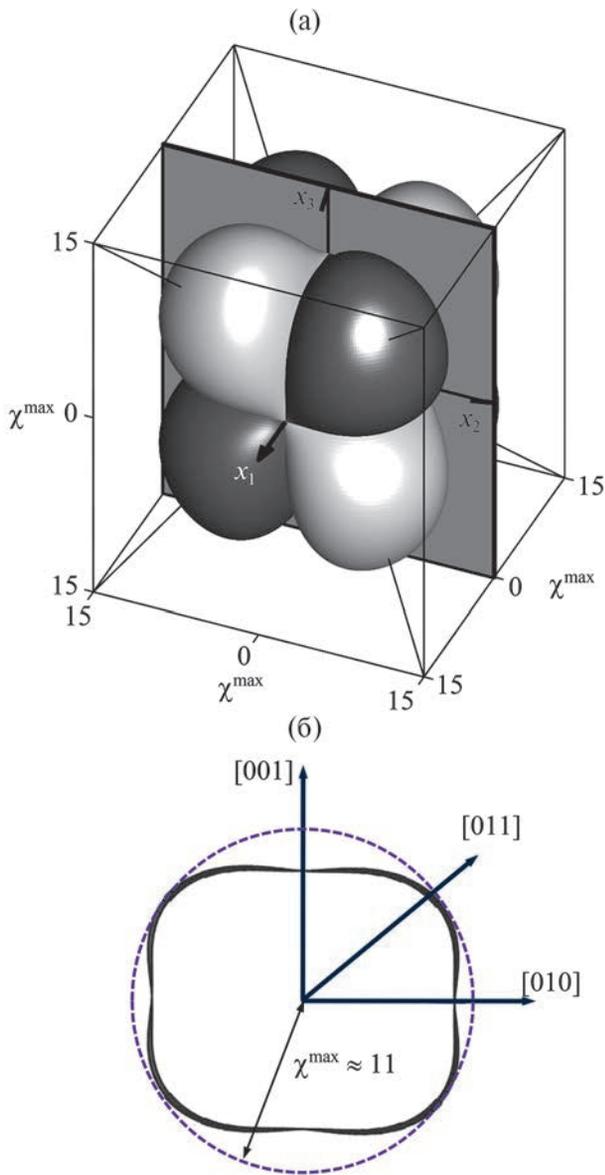


Рис. 4. Схема, отображающая взаимное расположение указательной поверхности и секущей плоскости, параллельной плоскости среза (100) и проходящей через начало кристаллографической системы координат (а); следы пересечения светло-серой и темно-серой частей указательной поверхности с секущей плоскостью (б).

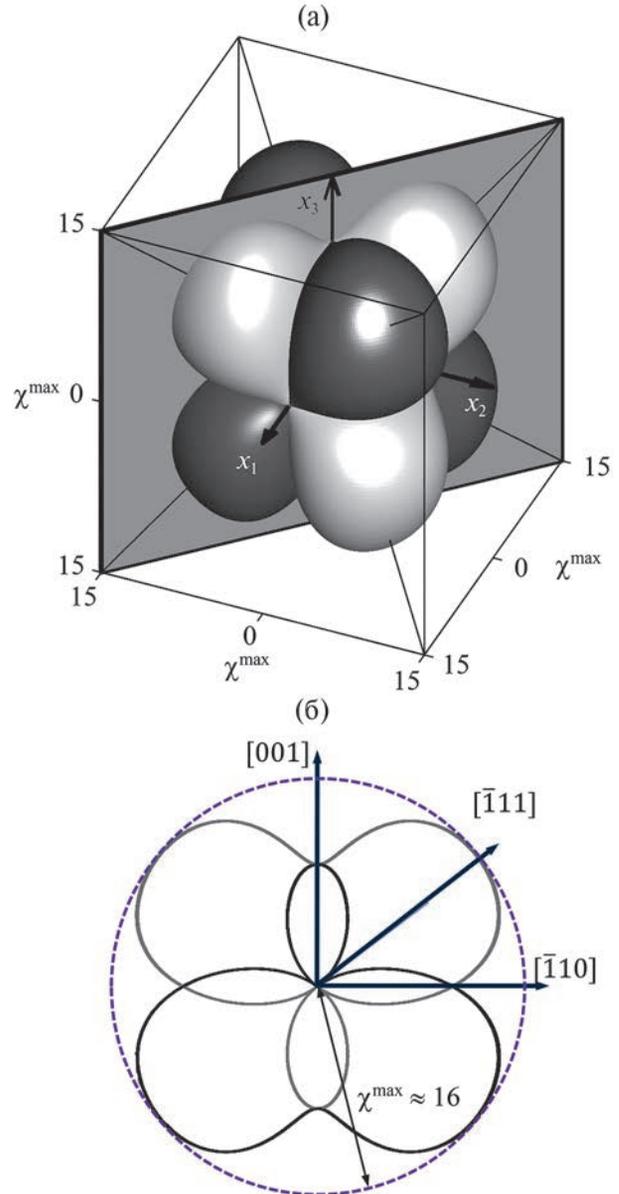


Рис. 5. Схема, отображающая взаимное расположение указательной поверхности и секущей плоскости, параллельной плоскости среза (110) и проходящей через начало кристаллографической системы координат (а); следы пересечения светло-серой и темно-серой частей указательной поверхности с секущей плоскостью (б).

кристаллографического направления в плоскости сечения параметр χ^{\max} отличен от нуля и его значение изменяется в зависимости от направления вектора \mathbf{K} . Вдоль кристаллографических направлений $[0\ 1\ 1]$, $[0\ 1\ \bar{1}]$, $[0\ \bar{1}\ 1]$ и $[0\ \bar{1}\ \bar{1}]$ параметр χ^{\max} достигает больших значений ($\chi^{\max} \approx 11$) по сравнению со случаями, когда вектор решетки параллелен кристаллографическим осям $[010]$ и $[001]$. С учетом внешней симметрии указательной поверхности, представленной на рис. 2, можно утверждать, что

при ориентации вектора решетки \mathbf{K} вдоль всех симметрично эквивалентных направлений $\langle 110 \rangle$ достигаются большие значения параметра χ^{\max} по сравнению с направлениями $\langle 100 \rangle$.

Рассмотрение сечения, представленного на рис. 4б, не позволяет судить, являются ли направления $\langle 110 \rangle$ экстремальными для указательной поверхности. Для ответа на этот вопрос рассмотрим сечение указательной поверхности плоскостью,

параллельной (110) и представленной на рис. 5б. Такая голографическая конфигурация рассмотрена во многих работах, где исследовались ориентационные зависимости выходных энергетических характеристик пропускающей голограммы в фоторефрактивном кристалле среза (110). В этом случае при изменении ориентационного угла кристалла за счет его вращения относительно направления [110] происходит вращение вектора пропускающей решетки \mathbf{K} в плоскости сечения [17].

Сечение указательной поверхности плоскостью, параллельной (110), позволяет сравнить нормальные составляющие изменения компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости кристалла в симметрично эквивалентных направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Как видно из рис. 5б, достигаемые значения параметра χ^{\max} в симметрично эквивалентных направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ не являются максимально возможными. Штриховая окружность на рис. 5б имеет больший радиус, чем на рис. 4б, и касается сечения указательной поверхности вдоль диагоналей куба. Следовательно, экстремальными направлениями рассматриваемого сечения являются оси $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[1\bar{1}1]$. С учетом внешней симметрии указательной поверхности можно утверждать, что ее экстремальными направлениями являются направления, симметрично эквивалентные $\langle 111 \rangle$. При этом достигаемое значение параметра χ^{\max} составляет 16 и приблизительно на 50% превышает значение χ^{\max} , которое достигается вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, что совпадает с выводами [12]. Таким образом, наибольшая амплитуда модуляции показателя преломления достигается при ориентации его волнового вектора вдоль одного из направлений семейства $\langle 111 \rangle$.

Рассмотрим практически важный случай, когда голографическая решетка записывается в кристалле BSO среза (112) (рис. 6). Такая голографическая конфигурация может быть использована как при записи пропускающих [16], так и отражательных голограмм [19]. Как видно из построения, наибольшие значения $\chi^{\max} \approx 16$ достигаются при ориентации вектора решетки \mathbf{K} вдоль направлений $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$. Вдоль остальных направлений в плоскости сечения достигаемые значения χ^{\max} имеют меньшие значения.

Величина амплитуды модуляции показателя преломления в фоторефрактивном кристалле является ключевым фактором, влияющим на интенсивность предметной волны. Отметим, что при решении задачи о нахождении наибольших значений выходных энергетических характеристик голограммы в кубическом фоторефрактивном кристалле необходимо учитывать поляризацию световых волн, а также оптическую активность, поглощение и толщину кристаллической среды.

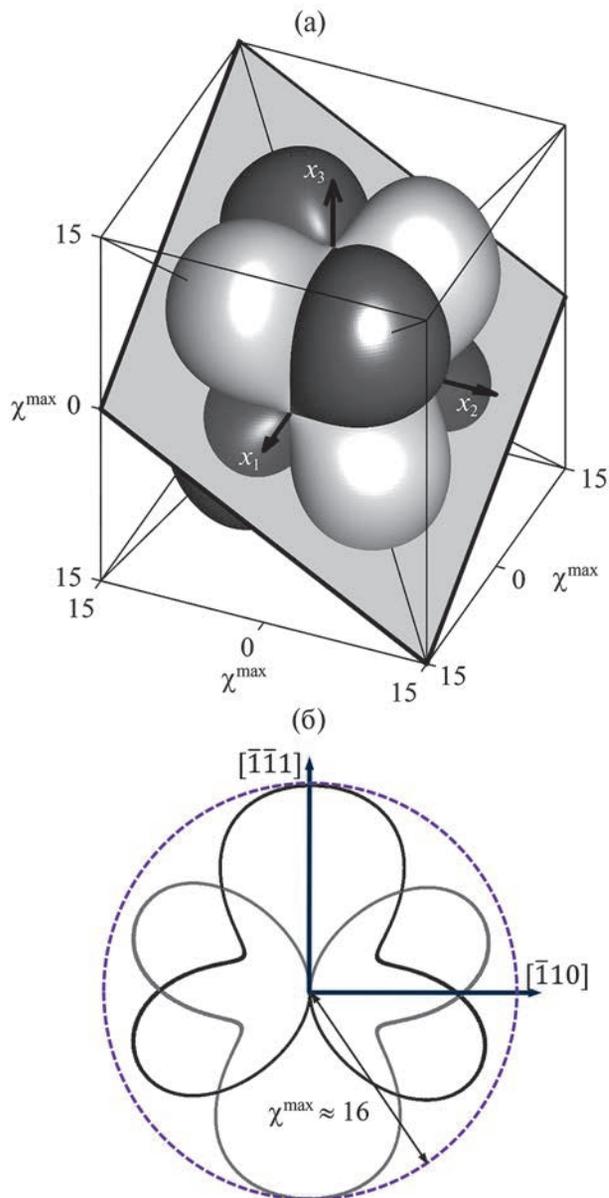


Рис. 6. Схема, отображающая взаимное расположение указательной поверхности и секущей плоскости, параллельной плоскости среза (112) и проходящей через начало кристаллографической системы координат (а); следы пересечения светло-серой и темно-серой частей указательной плоскости с секущей плоскостью (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифракционная эффективность фазовой голографической решетки и коэффициент усиления при двухволновом взаимодействии во многом зависят от амплитуды модуляции показателя преломления фоторефрактивного кристалла. Для нахождения направлений волнового вектора голографической решетки в кристаллографической

системе координат, при которых достигаются экстремальные значения амплитуды модуляции показателя преломления, была построена и изучена указательная поверхность максимальных значений нормальной составляющей изменения компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости, рассчитанной для кристалла BSO. Элементы внешней симметрии указательной поверхности в соответствии с принципом Неймана включают в себя элементы точечной группы симметрии кубического кристалла класса симметрии 23.

В результате анализа сечений указательной поверхности установлено, что наибольшего изменения показателя преломления кристалла BSO при записи в ней голограммы можно достичь в случае, когда волновой вектор решетки ориентирован вдоль одного из симметрично эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$. При этом в этом случае величина амплитуды модуляции показателя преломления оказывается существенно больше, чем в случае ориентации волнового вектора голографической решетки вдоль симметрично эквивалентных направлений $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$. Если сравнивать кристаллографические направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, то наибольшее изменение показателя преломления в кристалле BSO достигается в случае, если волновой вектор голограммы направлен вдоль $\langle 110 \rangle$.

Полученные в работе выводы о направлениях максимальных изменений компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости относятся только к кристаллическим образцам с параметрами BSO. Для фоторефрактивных кристаллов класса симметрии 23 (BTO, BGO) и $\bar{4}3m$ (InP, GaAs) направления, вдоль которых достигаются наибольшие значения χ^{\max} , могут отличаться от найденных для кристалла BSO экстремальных направлений. Это обусловлено тем, что компоненты тензоров линейного электрооптического, фотоупругого и обратного пьезоэлектрического эффектов различаются по величине для этих кристаллов, что, как показало численное моделирование, существенно влияет на форму указательной поверхности и приводит к смещению ее экстремальных направлений. Определение экстремальных направлений остальных фоторефрактивных кристаллов класса симметрии 23 и $\bar{4}3m$ требует их дополнительного рассмотрения.

Автор выражает благодарность рецензенту за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания, что способствовало повышению научного уровня работы и ее информативности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (договор от 22.03.2021 № 1410/2021) в рамках Государственной программы научных исследований № 6 “Фотоника и электроника для инноваций” на 2021–2025 гг. (задание 6.1.14).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikonorov N.V., Petrov V.M.* // Opt. Spectrosc. 2021. V. 129. P. 530.
<http://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50764.290-20>
2. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
3. *Петров В.М., Шамрай А.В.* Интерференция и дифракция для информационной фотоники. СПб.: Лань, 2019. 460 с.
4. *Blazquez-Castro A., Garcia-Cabanes A., Carrascosa M.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 041101.
<http://doi.org/10.1063/1.5044472>
5. *Tao L., Daghighian H.M., Levin C.S.* // J. Med. Imaging. 2017. V. 4. № 1. P. 011010.
<http://doi.org/10.1117/1.JMI.4.1.011010>
6. *Kwak C.H., Kim G.Y., Javidi B.* // Opt. Commun. 2019. V. 437. P. 95.
<http://doi.org/10.1016/j.optcom.2018.12.049>
7. *Laporte F., Dambre J., Bienstman P.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 2701.
<http://doi.org/10.1038/s41598-021-81899-w>
8. *Mallick S., Miteva M., Nikolova L.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. № 5. P. 1179.
<http://doi.org/10.1364/JOSAB.14.001179>
9. *Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M.* // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. P. 132.
<http://doi.org/10.1007/s11182-019-01693-0>
10. *Dadenkov I.G., Tolstik A.L., Miksyuk Yu.I., Saechnikov K.A.* // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 1401.
<http://doi.org/10.21883/OS.2020.09.49867.90-20>
11. *Ромашко Р.В., Безрук М.Н., Кульчин Ю.Н.* // Квантовая электроника. 2022. Т. 52. № 9. С. 850.
12. *Eichler H.J., Ding Y., Smandek B.* // Phys. Rev. A. 1995. V. 52. № 3. P. 2411.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.2411>
13. *Shamonina E., Kamenov V.P., Ringhofer K.H. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. № 10. P. 2552.
<http://doi.org/10.1364/JOSAB.15.002552>
14. *Papazoglou D.G., Apostolidis A.G., Vanidhis E.D.* // Ferroelectrics. 1998. V. 205. P. 87.
<http://doi.org/10.1080/00150199808228390>
15. *Kamenov V.P., Hu Yi, Shamonina E. et al.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2863.
<http://doi.org/10.1103/physreve.62.2863>
16. *Deliolanis N.C., Kourmoulis I.M., Apostolidis A.G. et al.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. P. 056602.
<http://doi.org/10.1103/physreve.62.2863>
17. *Макаревич А.В., Шепелевич В.В., Навыко В.Н. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 769.
<http://doi.org/10.1134/S002347611905014X>
18. *Naunykа V.N., Shepelevich V.V.* // Phys. Tech. Lett. 2007. V. 33. P. 726.
<http://doi.org/10.1134/S1063785007090039>

19. *Naunya V.N., Shepelevich V.V.* // Appl. Phys. B. 2009. V. 95. P. 459.
<http://doi.org/10.1007/s00340-009-3549-1>
20. *Plesovskikh A.M., Shandarov S.M., Mart'yanov A.G. et al.* // Quantum Electronics. 2005. V. 35. № 2. P. 163.
<http://doi.org/10.1134/S1063785007090039>
21. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
22. *Kogelnik H.* // J. Opt. Soc. Am. 1967. V. 57. № 3. P. 431.
<http://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x>
23. *Shandarov S.M., Shepelevich V.V., Khatkov N.D.* // Opt. Spectrosc. 1991. V. 70. № 5. P. 627.
24. *Александров К.С., Бондаренко В.С., Зайцева М.П. и др.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 12. С. 3603.
25. *Леонов Е.И., Бабонас Г.А., Реза А.А., Шандарис В.И.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1203.

DETERMINATION OF OPTIMAL DIRECTIONS OF THE WAVE VECTOR OF THE PHASE HOLOGRAPHIC GRATING IN CUBIC PHOTOREFRACTIVE CRYSTAL

© 2024 V. N. Naunya^{a,*}

^a*Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, 247760, Mozyr, Republic of Belarus*

^{*}*e-mail: valnav@inbox.ru*

The dependence of the change in the components of the inverse permittivity tensor of a cubic photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal on the direction of the wave vector of holographic grating in the crystal coordinate system has been studied. It is shown that, when recording a phase hologram, the largest change in the refractive index of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal is attained when the holographic grating wave vector is oriented along symmetrically equivalent $\langle 111 \rangle$ directions. The maximum possible modulation amplitude of the refractive index of a holographic grating with the wave vector oriented along the $\langle 110 \rangle$ directions is found to exceed that in the case of orientation along the $\langle 100 \rangle$ directions. The components of the inverse permittivity tensor of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal were calculated taking into account that a phase hologram is recorded under linear electro-optic, photoelastic, and inverse piezoelectric effects.

ПЛЕНКИ ПЕРОВСКИТА БРОМИДА МЕТИЛАММОНИЯ-СВИНЦА ДЛЯ ФОТОННЫХ МЕТАПОВЕРХНОСТЕЙ

© 2024 г. Г. А. Юрасик^{1,*}, И. В. Касьянова¹, В. В. Артемов¹, А. А. Ежов^{1,2},
И. С. Павлов¹, А. А. Антонов¹, G. Long³, М. В. Горкунов^{1,4}

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

³School of Materials Science and Engineering, National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin, China

⁴Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2024 г.

Поликристаллические пленки органо-неорганических перовскитных полупроводников перспективны в качестве основы для создания функциональных оптических метаповерхностей. Требования к их структурному совершенству, однородности толщины и отсутствию дефектов намного более строги, чем к перовскитным пленкам для фотовольтаики. Изложены результаты поиска оптимальных условий одностадийного синтеза пленок бромидов метиламмония-свинца методом центрифугирования, описано успешное изготовление на их основе субволновых оптических решеток путем обработки сфокусированным ионным пучком. Измеренные спектры пропускания света решетками продемонстрировали их отличное оптическое качество и подтвердили возможность создания полупроводниковых фотонных метаповерхностей с субмикрометровой периодичностью и высокодобротными диэлектрическими резонансами.

DOI: 10.31857/S0023476124030119, EDN: XOIZFD

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные органо-неорганические перовскитные полупроводники, такие как галогениды метиламмония-свинца, привлекают большое внимание исследователей во всем мире прежде всего как перспективные фотовольтаические материалы для солнечной энергетики нового поколения вследствие уникального сочетания ярко выраженных оптоэлектронных свойств пленок, эффективно конвертирующих световую энергию в электрическую [1], с простотой их приготовления. Очень перспективны для таких целей перовскитные йодиды металлов, поглощающие свет во всем видимом диапазоне. В последние годы активно исследуют и другие галогениды (бромиды и хлориды), край полосы поглощения которых приходится на видимый диапазон, что позволяет осуществлять разнообразные оптические процессы с участием

полупроводниковых поляритонов в удобных для наблюдения синей (хлориды) и зеленой (бромиды) областях видимого диапазона [2]. Структурирование пленок таких материалов на субмикрометровых масштабах позволяет создавать оптические метаповерхности, выполняющие функции плоских ультракомпактных источников, детекторов и всевозможных преобразователей видимого света [3].

Необходимым условием для экспериментальной реализации метаповерхностей на основе органо-неорганических перовскитных полупроводников является возможность получения пленок хорошего структурного и оптического качества. В целом процесс приготовления пленок сравнительно прост, так как их кристаллизация из растворов прекурсоров происходит в комнатных условиях. Инертная атмосфера необходима лишь для большей воспроизводимости. Наиболее

распространена методика осаждения пленок на вращающейся подложке из раствора с использованием антирастворителя (“одностадийный метод центрифугирования”) [4], которая позволяет быстро получить поликристаллические пленки, состоящие из зерен субмикронного или микронного размера [5]. Неравномерность толщины, щели и дефекты на границах крупных зерен не приводят к существенным негативным последствиям в случае простейших применений таких пленок в фотовольтаике. Однако для использования в качестве основы метаповерхностей, сформированных регулярным образом на субмикронных масштабах, необходимо намного большее структурное совершенство, а требования к однородности толщины, ориентации зерен и отсутствию выраженных границ между ними становятся критическими. В настоящей работе изложены результаты поиска оптимального метода получения на прозрачных подложках поликристаллических пленок перовскитного полупроводника бромида метиламмония-свинца (MAPbBr_3) заданной толщины (200–300 нм) и хорошего оптического качества. Для определения пригодности использования пленок в качестве основы метаповерхностей в них были сформированы субволновые решетки – периодические массивные полосы – путем травления щелей сфокусированным ионным пучком. Хорошее совпадение измеренных спектров пропускания поляризованного света изготовленными структурами со спектрами, предсказанными численным моделированием, продемонстрировало, что пленки могут служить отличной основой для создания разнообразных фотонных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Приготовление растворов. При приготовлении раствора прекурсоров MAPbBr_3 и формировании пленок использовали методику [6]: раствор бромида метиламмония (MABr) и бромида свинца(II) (PbBr_2) в диметилформамиде (ДМФА) готовили в равных молярных концентрациях (1.2 М). Для этого навески 246 мг MABr и 805 мг PbBr_2 отжигали в вакуумном шкафу при $t = 75^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (потеря массы не превышала 1%), затем растворяли в 1.83 мл ДМФА. Раствор помещали в аргоновый бокс (концентрация H_2O в атмосфере менее 0.1 млн^{-1}), перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, в день нанесения отфильтровывали (фильтр 0.2 мкм PTFE), выдерживали при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. Полимеры, предназначенные для создания защитной пленки, растворяли в толуоле в концентрации 0.1–1 мас. %, после чего растворы фильтровали аналогично раствору прекурсоров.

Подготовка подложек. Для нанесения пленок MAPbBr_3 использовали подложки размером $15 \times 25 \text{ мм}$ из дисплейного стекла толщиной 1.1 мм, покрытые сплошным прозрачным слоем проводящего оксида индия-олова (ИТО – indium tin oxide) толщиной 150–170 нм. Поверхность подложек обрабатывали следующим образом: тип 1 (ультразвуковая очистка) – последовательная обработка в ультразвуковой ванне в течение 20 мин раствором поверхностно-активного вещества (детергент Fairy/тридистиллированная вода), ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой трижды с заменой воды, деионизированной водой с последующей сушкой в потоке аргона; тип 2 (плазменная очистка) – обработка абразивным порошком с этанолом, промывка этанолом на центрифуге, обработка воздушной плазмой в течение 15 мин в день нанесения, использовали две плазменные установки с различными параметрами генератора: мощность 100 Вт и частота 13.5 МГц, мощность 660 Вт и частота 40 МГц; тип 3 (модификация поверхности) – поверхность подложек обрабатывали плазменной очисткой на первой установке, после чего на ней формировалась тонкая пленка полиимида – 1%-ный раствор полиамидной кислоты в ДМФА наносили на центрифуге при скорости вращения 2000 об./мин, затем пленку отжигали в течение 1 ч при 200°C для имидизации.

Изготовление пленок MAPbBr_3 . Пленки наносили в аргоновом перчаточном боксе с системой газоочистки СПЕКС ГБ 03М (“Спектроскопические системы”, Россия) на центрифуге со скоростью вращения, контролируемой в диапазоне 2200–5500 об./мин. На центр вращающейся с заданной скоростью подложки наносили 50 мкл раствора прекурсора, затем через время $\tau = 2–10 \text{ с}$ наносили 500 мкл толуола УФ ОСЧ (“Экос-1”), вращение подложки останавливали через 1 мин. Для повышения стабильности пленки в ходе дальнейших исследований в атмосфере ее поверхность покрывали защитной пленкой полиметилметакрилата (ПММА), нанося его из 0.5%-ного раствора в толуоле на вращающийся при скорости 2000 об./мин образец. Нанесение проводили при 22°C , если не оговорено другое.

Монокристаллы MAPbBr_3 , использовавшиеся для сравнения в рентгенофазовом анализе (РФА), были выращены по методике [7] путем медленного нагрева до 80°C раствора прекурсора в стеклянной вiale объемом 8 мл.

Характеризация пленок MAPbBr_3 . Визуально оптическое качество оценивали под микроскопом Olympus CX31PF-5 (объектив 10×, числовая апертура 0.25). Спектры пропускания измеряли с помощью оптоволоконного спектрометра Avantes Avaspec ULS2048, подсоединенного к микроскопу Olympus CX31PF-5 (объектив 4×, числовая апертура 0.1). Толщину пленок предварительно измеряли

с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) в контактном режиме (зонды AIST-NT серии fpC01, жесткость кантилевера 0.03 Н/м, радиус закругления иглы не более 25 нм), откалиброванного по вертикальной оси по образцу TGZ1 (NT-MDT). Более точное исследование толщин всех слоев и их дефектности проводили в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе (РЭМ) FEI Scios и просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ) Osiris (Thermo Fisher Scientific Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США). Кристаллическая структура пленок и порошков монокристаллов была исследована методом РФА на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK_α -излучения (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр).

Создание фотонных структур в пленках MAPbBr_3 . Для исследования возможности формирования в пленках структур с субволновой (для оптического диапазона) периодичностью их подвергали обработке сфокусированным ионным пучком на двухлучевой установке FEI Scios с использованием цифровых шаблонов в виде массивов сплошных параллельных полос. Для определения оптимального режима создавали тестовые массивы с постепенно увеличивающимся временем облучения ионами. Найденные параметры использовали для создания структур большего размера в виде квадратов со стороной 80 мкм. Во всех случаях применяли режим слабого тока ионного пучка 50 пА при ускоряющем напряжении 30 кВ и экранном увеличении 5000 крат. По окончании обработки тестовые структуры поперечно разрезали сфокусированным ионным пучком и наблюдали их сечение в РЭМ. Используя возможности микроскопа FEI Scios, изготавливали ламели для ПРЭМ как из сплошных участков образцов, так и из участков, обработанных пучком. Более детальная информация о распределении химических элементов по срезам структур была получена методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в ПРЭМ Osiris с рентгеновским анализатором SuperX.

Характеризация оптических свойств. Измерения спектров пропускания изготовленных пленок, а также их участков, обработанных сфокусированным ионным пучком, были выполнены с помощью оптической микроскопии и микроспектроскопии. Для этого использовали модернизированные экспериментальные установки на основе оптического микроскопа широкого поля и конфокального лазерного сканирующего микроскопа. Визуализацию образцов и измерение спектров пропускания неполяризованного света осуществляли на установке, созданной на основе оптического микроскопа Olympus BX53MTRF и оптоволоконного

спектрометра Ocean Optics QE Pro. Применяли режим проходящего света с галогенной лампой в качестве источника. Использовали объектив 10× с числовой апертурой 0.25. Для регистрации изображений поверхности образца применяли ПЗС-камеру Olympus DP26 (ПЗС – прибор с зарядовой связью). Числовую апертуру освещения выбирали минимально возможной (0.04), а выбор пространственной области измерения спектра осуществляли с помощью размещенного на двухкоординатном манипуляторе торца оптического волокна спектрометра. Для уменьшения области образца, в которой измеряли спектры пропускания, перед входным торцом оптоволоконного дополнения помещали диафрагму диаметром 400 мкм. В целом оптическая установка соответствовала использованной ранее установке [8], из которой была извлечена линза Бертрана, а щелевая диафрагма заменена круговой. Для измерения спектров пропускания поляризованного света использовали установку, созданную на основе конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus Fluoview FV1000, снабженного спектрометрическим детектирующим модулем и смонтированного на инвертированном моторизованном микроскопе Olympus IX81. В качестве источника света брали галогенную лампу. Применяли объектив 10× с числовой апертурой 0.4. Числовую апертуру освещения выбирали минимально возможной (0.04). Для контроля поляризации света использовали поляризатор с проволочной сеткой Moxtek UVB02A, помещенный перед конденсором микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий нанесения прекурсоров. При нанесении пленок перовскита методом центрифугирования с антирастворителем двумя принципиально важными параметрами являются скорость вращения подложки ω и временная задержка τ между нанесением прекурсора и антирастворителя. Скорость вращения определяет толщину жидкого слоя раствора прекурсора, от которого, в свою очередь, зависит кинетика испарения растворителя и, следовательно, оптимальная задержка между нанесением раствора прекурсора и антирастворителя. Антирастворитель подбирают таким образом, чтобы он неограниченно смешивался с растворителем (в данном случае ДМФА), но не растворял перовскит и компоненты его прекурсора. Для синтеза MAPbBr_3 такими антирастворителями могут быть толуол, ксилол, анизол. В настоящей работе использовали толуол.

Зависимость толщины пленки от скорости вращения подложки приведена на рис. 1. Целевая толщина $d \approx 200$ нм позволила определить оптимальную скорость вращения подложки $\omega \approx 4400$ об./мин. Качество пленок и само их

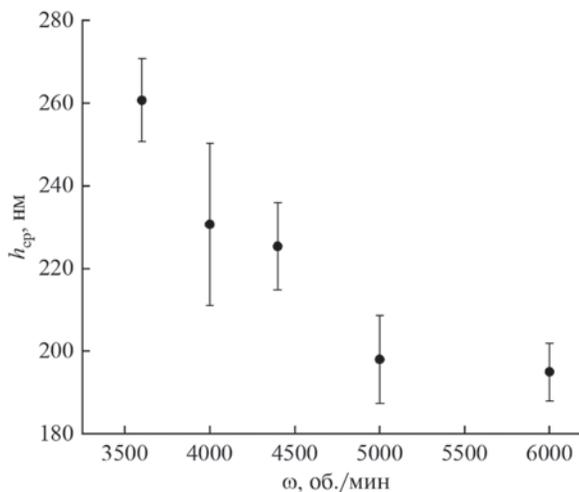


Рис. 1. Зависимость средней толщины пленок MAPbBr_3 , полученных при оптимальных временах внесения антирастворителя, от скорости вращения стеклянной подложки.

образование сильно зависят от времени внесения антирастворителя. Отметим, что в данных условиях самостоятельная кристаллизация пленки за счет испарения растворителя начинается через 6 с после нанесения раствора на вращающуюся подложку (о начале кристаллизации позволяет судить появление ярко-оранжевой окраски покрытия при образовании перовскита из неокрашенных прекурсоров). Время τ в отсутствие автоматизации процесса добавления антирастворителя определяется с точностью 1 с, что, с одной стороны, дает весьма ограниченный набор значений, но, с другой, позволяет исследовать каждый из возможных случаев; наиболее показательные представлены на рис. 2. Итак, при слишком раннем внесении толуола ($\tau = 2$ с) концентрация прекурсоров в жидком слое недостаточна для образования связной пленки перовскита, и он кристаллизуется в виде частиц круглой формы. При $\tau = 4$ с пленка уже покрывает всю поверхность подложки, но имеет дефектную структуру, состоящую из отдельных кристаллитов.

Значение $\tau = 5$ с является оптимальным в данных условиях и позволяет получить однородную пленку оптического качества. Увеличение τ еще на 1 с приводит к тому, что концентрация прекурсора в жидком слое приближается к критической, соответствующей началу кристаллизации перовскита в отсутствие антирастворителя. Поэтому покрытия, полученные при добавлении толуола через 6 с и без него, так похожи и представляют собой хаотичный набор частиц аналогичного вида.

Таким образом, при данной концентрации прекурсоров, скорости вращения и температуре имеется секундный диапазон значений τ , оптимальных для получения прозрачных и однородных пленок, который в случае ручного нанесения сводится к единственному значению. Оно соответствует достижению в жидком слое максимально возможной концентрации прекурсоров без их самопроизвольной кристаллизации. Отметим, что в соответствии с изменением скорости испарения растворителя в зависимости от температуры оптимальное значение τ увеличивается при уменьшении температуры окружающей среды (табл. 1). Качество пленок, полученных в пределах оптимальных диапазонов, существенно не различается.

Оптимизация подготовки поверхности подложек. При исследовании качества получившихся пленок MAPbBr_3 в РЭМ было выявлено, что при подготовке поверхности методом ультразвуковой очистки с использованием растворителей и поверхностно-активных веществ между слоем ИТО и слоем перовскита образуются полости (рис. 3а), что неприемлемо для применения пленок в качестве основы для создания фотонных метаповерхностей. В этой связи были исследованы другие подходы к подготовке поверхности. Эффективность плазменной очистки зависит от характеристик плазмы: обработка плазмой относительно малой мощности не дает сколь-либо заметного изменения, увеличение мощности плазмы приводит к уменьшению количества и размера, но не полному исчезновению полостей (рис. 3б). В третьем варианте обработки на очищенной подложке была сформирована

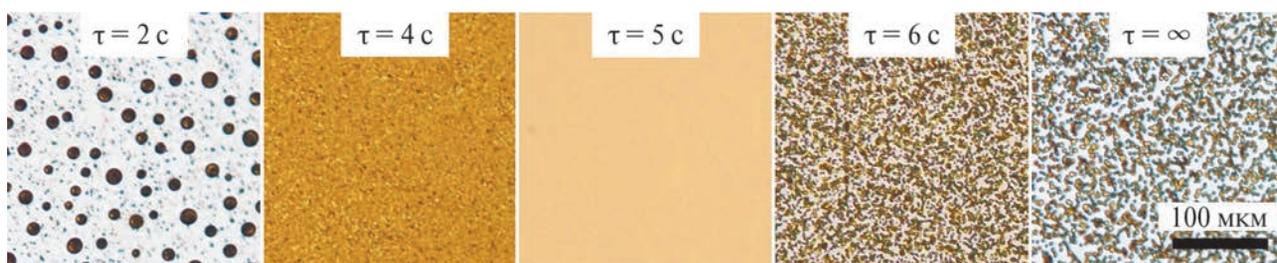


Рис. 2. Оптические изображения пленок MAPbBr_3 , приготовленных при скорости вращения центрифуги 4400 об./мин, температуре 22°C и различном времени внесения антирастворителя $\tau = 2, 4, 5, 6$ с и ∞ (антирастворитель не добавлялся).

Таблица 1. Зависимость оптимального значения τ от температуры в боксе при $\omega = 4400$ об./мин

$t, ^\circ\text{C}$	17–19	22–25	27
$\tau, \text{с}$	6	5	4

тонкая (~20 нм) пленка полиимида. Этот материал широко используется в ЖК-дисплейной технологии в качестве промежуточного покрытия дисплейных стекол с ITO-электродами для планаризации, улучшения сродства и адгезии последующих слоев [9]. Подход оказался эффективным и для слоя перовскита – его пленка плотно прилегает к слою полиимида, не образуя полостей (рис. 3в).

Определение кристаллической структуры пленок. Дифрактограммы полученных пленок отвечают кубическому MAPbBr_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 0.585$ нм),

они совпадают с данными [10], а наблюдаемые пики соответствуют дифракции на плоскостях (100), (200) и (300). Также было проведено сравнение дифрактограмм пленки с дифрактограммами порошка, полученного перемалыванием дополнительно выращенных отдельных монокристаллов MAPbBr_3 . Как видно из рис. 4, положения всех пиков на дифрактограмме пленки (кривая 2) близки к положениям аналогичных пиков на дифрактограмме порошка (кривая 1), но незначительно смещены, что связано с отклонением параметра решетки, который для порошка составляет $a = 0.593$ нм. Помимо трех пиков, характерных для пленки, дифрактограмма порошка демонстрирует дополнительные пики, отвечающие отражениям от плоскостей кубического MAPbBr_3 . Такое различие дифрактограмм однозначно свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллитов в пленке вдоль направления [100] перпендикулярно подложке.

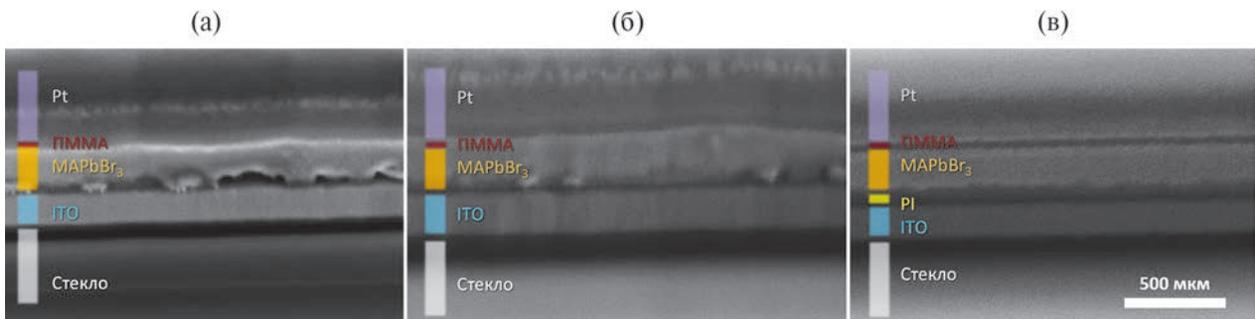


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечных срезов пленок MAPbBr_3 , нанесенных на стеклянную подложку со слоем ITO, очищенную ультразвуковой обработкой (а), воздушной плазмой (б), покрытую тонкой пленкой полиимида (в).

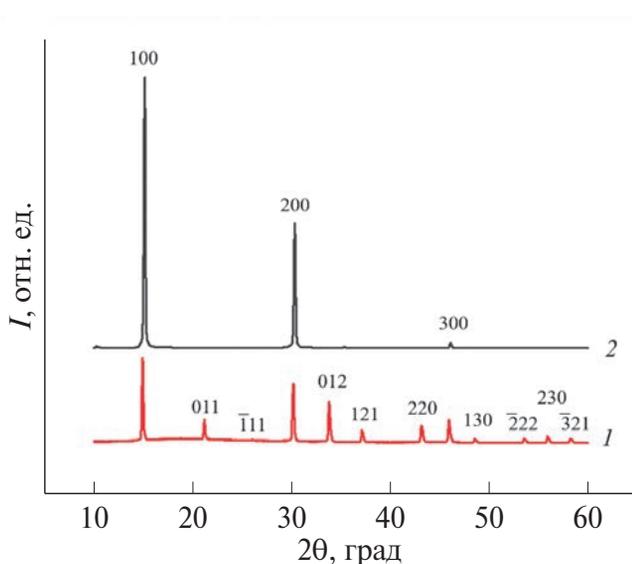


Рис. 4. Дифрактограммы порошка MAPbBr_3 (1) и поликристаллической пленки (2).

Создание тестовых структур. На первом этапе для выяснения возможности литографии с помощью сфокусированного ионного пучка полученных перовскитных пленок использовали цифровые шаблоны сплошных параллельных полос с постепенно увеличивающимся временем облучения. Для повышения качества обработки был выбран режим относительно слабого тока ионного пучка 50 пА при ускоряющем напряжении 30 кВ и экранном увеличении 5000 крат. По окончании обработки такие тестовые структуры поперечно разрезали пучком и исследовали в РЭМ (рис. 5а). Было обнаружено, что при толщине пленки перовскита ~260 нм можно сформировать сквозные щели шириной ~80 нм. Даже учитывая погрешности измерения в РЭМ в таком диапазоне размеров, можно сделать вывод о необычайно высоком соотношении размеров сечения щелей. По картам распределения элементов в срезах тестовых структур, полученных в ПРЭМ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, было установлено, что загрязнение образца атомами галлия при

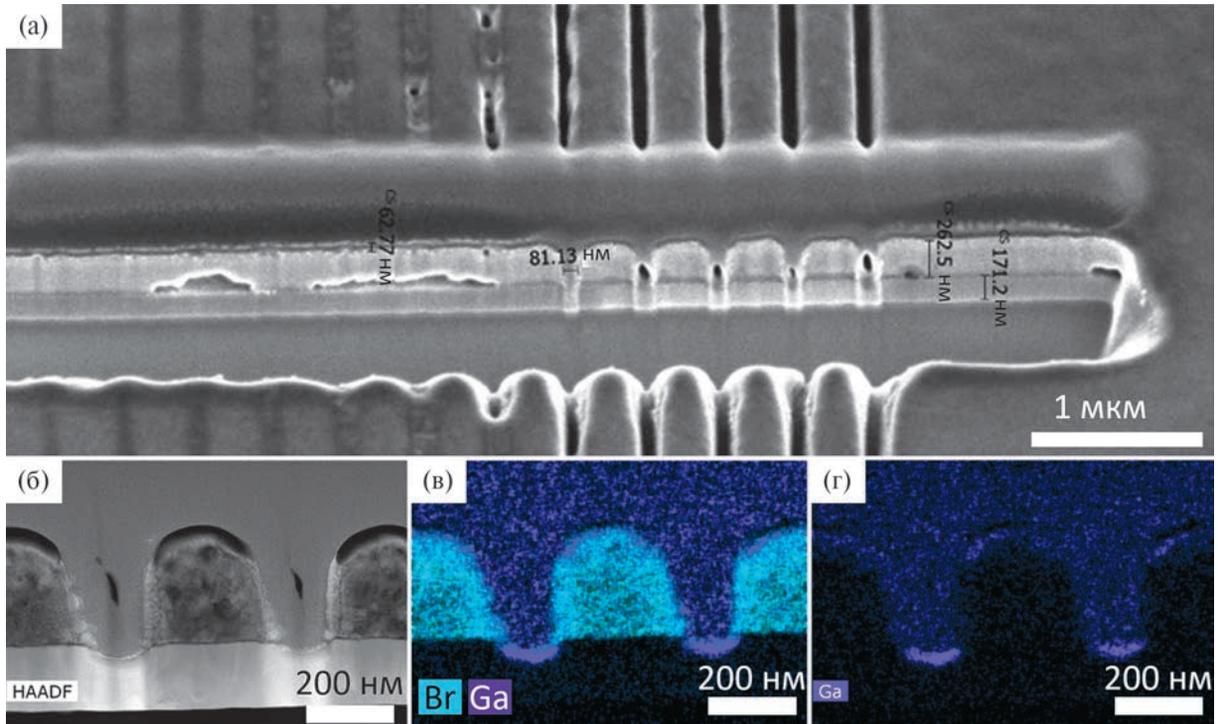


Рис. 5. Структура тестовых решеток, созданных травлением сфокусированным ионным пучком параллельных щелей с увеличивающимся временем облучения: РЭМ-изображение поперечного среза (а), темнопольное ПРЭМ-изображение среза (б), карты распределения атомов брома и галлия (в) и только галлия (г), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

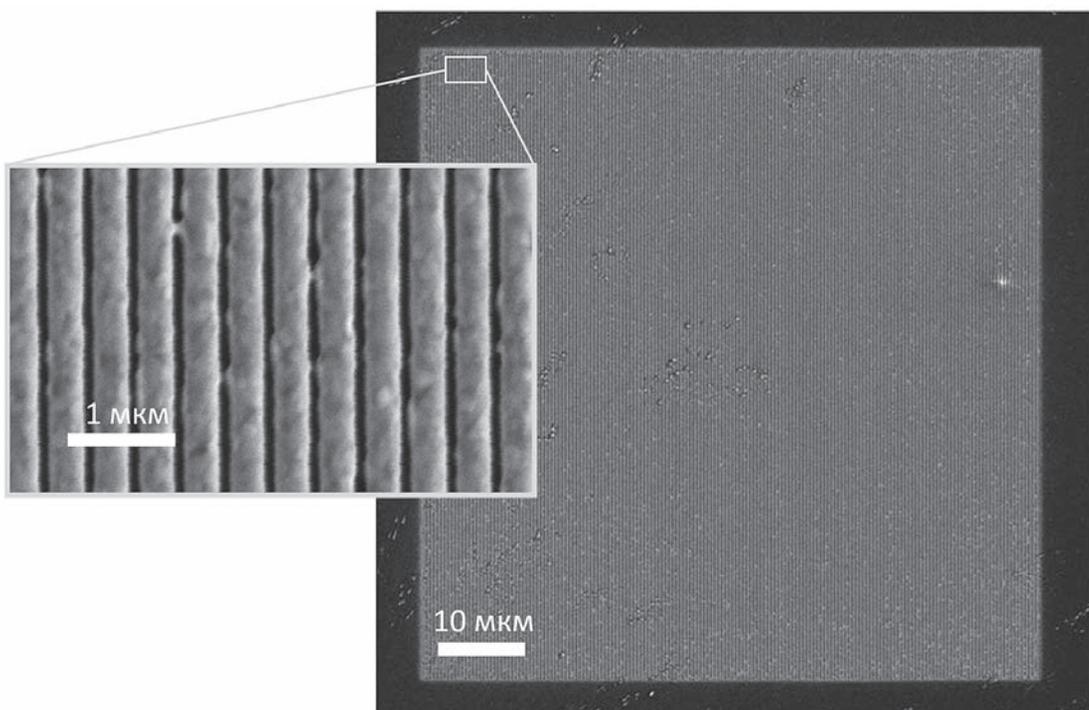


Рис. 6. РЭМ-изображение субволновой решетки, созданной травлением сфокусированным ионным пучком параллельных щелей в пленке MAPbVg_3 с периодом 400 нм: общий вид структуры в виде квадрата со стороной 80 мкм и изображение ее фрагмента, полученное при большем увеличении (вставка).

обработке пучком происходит преимущественно на поверхности ИТО на дне щелей. На стенках щелей значительного количества галлия не обнаружено (рис. 5б–5г).

Субволновые перовскитные решетки большей площади и их оптические свойства. Структуры большего размера в виде квадратов со стороной 80 мкм (рис. 6), подходящие для оптической диагностики, были созданы с использованием цифровых шаблонов травления сфокусированным ионным пучком массивов параллельных полос при оптимальных параметрах работы дулучевого РЭМ. Результаты оптической диагностики необработанной части

образца и решетки приведены на рис. 7. Для сравнения на рисунке также представлены результаты численного моделирования в COMSOL Multiphysics спектров пропускания света в предположении идеального совершенства слоев и профиля щелей в них. Оптические свойства всех материалов были взяты из литературных данных: показатель преломления света в ПММА – из [11], показатель преломления и поглощения света в MAPbBr_3 и ИТО – из [12, 13], показатель преломления дисплейного стекла – из [14].

Сравнение измеренного спектра пропускания света необработанной пленкой перовскитного

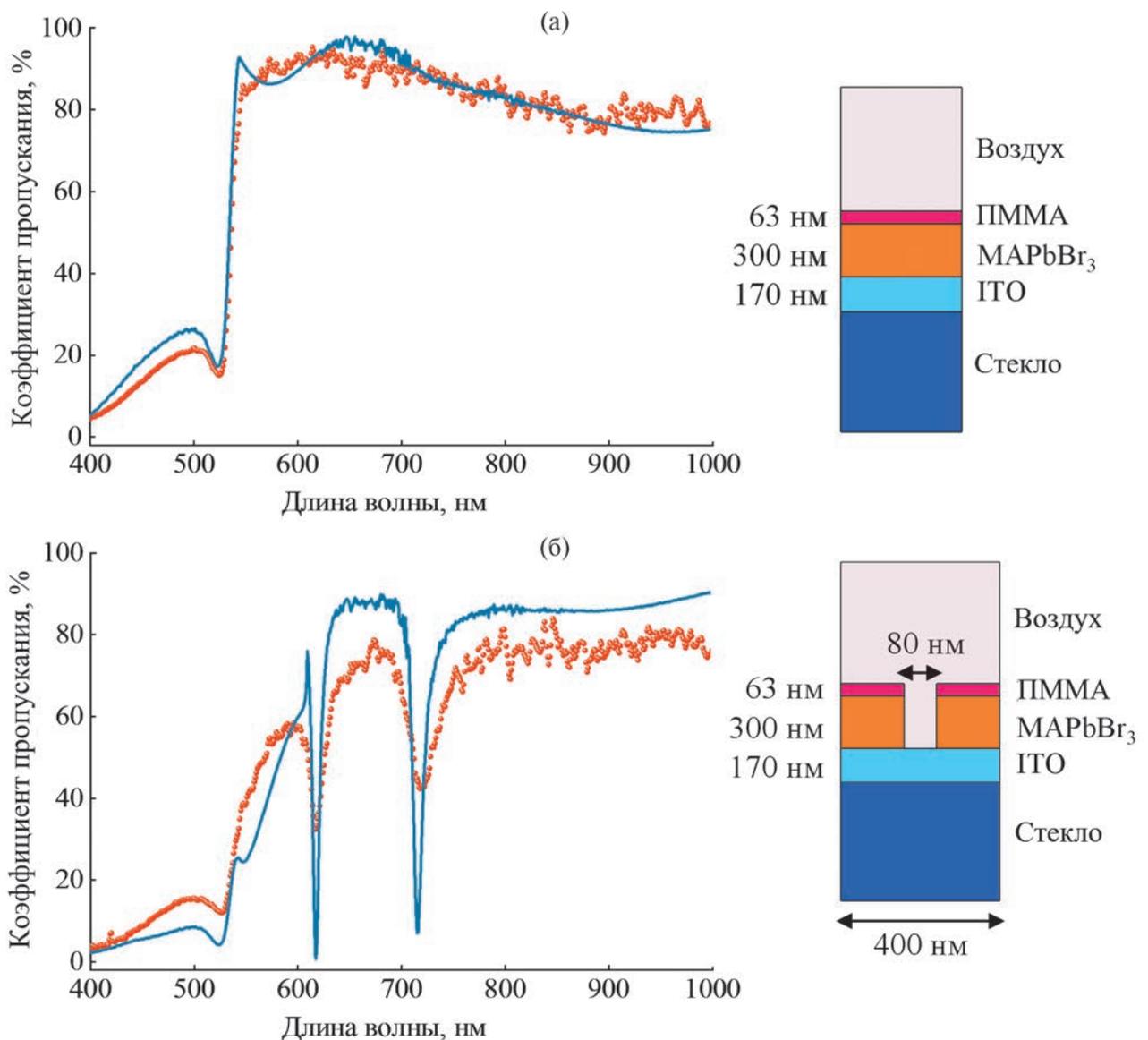


Рис. 7. Оптические свойства пленки MAPbBr_3 (а) и субволновой решетки, созданной сфокусированным ионным пучком путем травления в ней параллельных щелей с периодом 400 нм (б): смоделированные (сплошные линии) и измеренные (точки) спектры пропускания света, линейно поляризованного поперек щелей. Справа приведены схемы плоской пленки и элементарной ячейки субволновой решетки соответственно.

полупроводника с результатами моделирования (рис. 7а) демонстрирует отличное совпадение оптических свойств синтезированного MAPbBr_3 с литературными данными. Для изготовленных пленок характерен резкий скачок поглощения в окрестности длин волн 530–540 нм, более того, заметен специфический резкий провал пропускания вблизи длины волны 520 нм, свидетельствующий о присутствии узкой экситонной линии в спектре поглощения [15], характерной для перовскитных полупроводников даже при комнатной температуре [16].

Сопоставление результатов численного моделирования и измеренных спектров пропускания света субволновой перовскитной решеткой (рис. 7б) показывает, что обработка сфокусированным ионным пучком очень незначительно понижает уровень коэффициента пропускания света в области прозрачности перовскита. Помимо этого в оптическом эксперименте наблюдается пара узких резонансных провалов пропускания вблизи длин волн 617 и 718 нм, обусловленных возбуждением оптических собственных мод полос диэлектрической решетки. Добротность наблюдаемых резонансов составляет 53 и 23, что несколько ниже теоретически предсказываемых 85 и 72. Подобное уширение высокодобротных оптических резонансов экспериментальных метаповерхностей систематически наблюдается в случае разных типов резонансов и конструкций наноструктур (например, [17]). Это может быть вызвано различными причинами, такими как конечность размера образца, его дефектность и структурное несовершенство, а также возможным изменением оптических свойств материалов в ходе нанообработки. Последнее обстоятельство, например, оказывается критичным при обработке сфокусированным ионным пучком слоев кремния [18]. Это приводит к настолько сильному росту поглощения света в приповерхностных слоях, что ими приходится жертвовать, восстанавливая прозрачность наноструктур при отжиге с окислением [19]. Полученные результаты указывают, что подобные эффекты в перовскитном полупроводнике намного меньше выражены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные параметры одностадийного синтеза MAPbBr_3 позволили добиться отличного структурного совершенства поликристаллических пленок заданной толщины, хорошо прилегающих к подложке. Несмотря на отсутствие прямого индуцирования тех или иных кристаллографических ориентаций зерен (как это бывает при эпитаксиальном росте), анизотропия условий формирования пленки на центрифуге приводит к статистическому упорядочению их кристаллических осей вдоль нормали к подложке. Измеренные спектры пропускания

подтвердили все ожидаемые линейные оптические свойства пленок, включая резкую границу полосы поглощения с узким экситонным пиком на крае.

Существенным преимуществом пленок MAPbBr_3 для исследований оказывается их высокая устойчивость к обработке сфокусированным ионным пучком на лабораторных установках РЭМ. Измеренные оптические свойства субволновых решеток не только указали на малое изменение свойств перовскита после обработки пучком, но и подтвердили возможность создания полупроводниковых структур с высокодобротными диэлектрическими резонансами. Подобные структуры очень актуальны для современной нанофотоники [20], а их уникальные оптические свойства будут широко востребованы в оптических устройствах и приборах нового поколения.

Авторы выражают благодарность А.Е. Баранчикову (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) и В.В. Темнову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за ценные практические советы и помощь в освоении синтеза перовскитных полупроводников.

Исследование выполнено в рамках совместного российско-китайского проекта при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-42-00091, <https://rscf.ru/project/23-42-00091/>) и Научного фонда Китая (грант № 12261131500). Электронно-микроскопические исследования и РФА выполнены на оборудовании ЦКП КККиФ НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J.Y., Lee J.-W., Jung H.S. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
2. Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. // *Science*. 2017. V. 358. № 6364. P. 745. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>
3. Berestennikov A.S., Voroshilov P.M., Makarov S.V., Kivshar Y.S. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. № 3. P. 031307. <https://doi.org/10.1063/1.5107449>
4. Xiao M., Huang F., Huang W. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9898. <https://doi.org/10.1002/anie.201405334>
5. Swain B.S., Lee J. // *Physica E*. 2021. V. 126. P. 114420. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114420>
6. Long G., Adamo G., Tian J. et al. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 1551. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29253-0>
7. Saidaminov M.I., Abdelhady A.L., Murali B. et al. // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>

8. *Gorkunov M.V., Mamonova A.V., Kasyanova I.V. et al.* // *Nanophotonics*. 2022. V. 11. № 17. P. 3901. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0091>
9. *Stöhr J., Samant M.G., Cossy-Favre A. et al.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 6. P. 1942. <https://doi.org/10.1021/ma9711708>
10. *Shen H., Nan R., Jian Z., Li X.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 17. P. 11596. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03710-6>
11. *Beadie G., Brindza M., Flynn R.A. et al.* // *Appl. Opt.* 2015. V. 54. № 31. P. F139. <https://doi.org/10.1364/AO.54.00F139>
12. *Ishteev A., Konstantinova K., Ermolaev G. et al.* // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. № 15. P. 5821. <https://doi.org/10.1039/D2TC00128D>
13. *König T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J. et al.* // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 6182. <https://doi.org/10.1021/nn501601e>
14. *Rubin M.* // *Sol. En. Mater.* 1985. V. 12. № 4. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(85\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(85)90052-8)
15. *Elliott R.J.* // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. № 6. P. 1384. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1384>
16. *Ruf F., Aygüler M.F., Giesbrecht N. et al.* // *APL Mater.* 2019. V. 7. № 3. P. 031113. <https://doi.org/10.1063/1.5083792>
17. *Kühner L., Wendisch F.J., Antonov A.A. et al.* // *Light Sci. Appl.* 2023. V. 12. № 1. P. 250. <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01295-z>
18. *Rubanov S., Munroe P.R.* // *J. Microsc.* 2004. V. 214. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01327.x>
19. *Gorkunov M.V., Rogov O.Y., Kondratov A.V. et al.* // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 11623. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29977-4>
20. *Koshelev K., Kivshar Y.* // *ACS Photonics*. 2021. V. 8. № 1. P. 102. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01315>

POLYCRYSTALLINE METHYLAMMONIUM-LEAD BROMIDE PEROVSKITE FILMS FOR PHOTONIC METASURFACES

© 2024 G. A. Yurasik^{a,*}, I. V. Kasyanova^a, V. V. Artemov^a, A. A. Ezhov^{a,b}, I. S. Pavlov^a, A. A. Antonov^a, Guankui Long^c, M. V. Gorkunov^{a,d}

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

^b*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, Russia*

^c*School of Materials Science and Engineering, National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin, China*

^d*National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia*

*e-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

Polycrystalline films of organo-inorganic perovskite semiconductors are promising as a foundation for creating functional optical metasurfaces. The requirements for film structural perfection, thickness uniformity, and defect-free characteristics are much more stringent compared to perovskite films for photovoltaics. This work presents the results of searching for optimal conditions for one-step synthesis of lead methylammonium bromide films using centrifugation, and describes the successful fabrication of subwavelength optical gratings from these films through focused ion beam processing. The measured spectra of light transmission through the gratings demonstrated their excellent optical quality and confirmed the possibility of creating semiconductor photon metasurfaces with submicrometer periodicity and high-Q dielectric resonances.

ПРОВОДИМОСТЬ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСУЛЬФАТФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ

© 2024 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, И. П. Макарова¹,
В. А. Коморников¹

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

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

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Методами электрической атомно-силовой микроскопии исследованы суперпротонные кристаллы, полученные в водно-солевой системе $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. При 296 К для образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ измерены локальные вольт-амперные характеристики в зависимости от кристаллографической ориентации, установлена анизотропия проводимости и показана степень зависимости проводящих свойств от состава соединений. Рассмотрены двойниковые структуры на сколах по спайности и их корреляция с атомной структурой моноклинных кристаллов. Обсуждаются общие черты и различия атомной и реальной структур смешанных кристаллических фаз и влияние водородных подсистем на их свойства.

DOI: 10.31857/S0023476124030129, EDN: ХОНМОЗ

ВВЕДЕНИЕ

Кислые соли сульфатов и фосфатов однозарядных катионов представляют интерес как материалы для различных электрохимических устройств, в том числе протонообменных мембран топливных элементов [1–5]. В водно-солевой системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ были синтезированы сложные гидросульфатфосфаты цезия $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, выращены монокристаллы и определена их атомная структура [6–8]. Для практических применений наряду с информацией об атомной структуре необходимы сведения о реальной структуре кристаллов, поверхностных дефектах и поверхностных явлениях на границах разделов и их влиянии на изменения электрических свойств.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) эффективно используется для углубленного изучения свойств суперпротонных фаз в статике и динамике, в частности локальной проводимости, фазовых переходов, поверхностного потенциала, пьезоэффекта и др. [9]. Метод может быть применен для мониторинга и контроля химических процессов на границах раздела кристаллических фаз в условиях работы твердых электролитов, приближенных к реальным [10, 11]. Например, в [12, 13] проводящая АСМ была использована

для количественной электрохимической характеристики наноразмерной границы раздела Pt--CsHSO_4 при 423 К в увлажненном воздухе. Значительные электрохимические отклики наблюдались при контакте с суперионной фазой каталитически активного Pt-зонда и сопровождались уменьшением модуля упругости.

В данной работе методом АСМ исследовали два изоструктурных кристалла-суперпротоника $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ при комнатной температуре. Рассмотрен ряд особенностей структуры и свойств кристаллов в сегнетофазе, а именно анизотропия проводимости, постоянство положительного электростатического заряда поверхности, устойчивость по отношению к воздействию атмосферы, близкая к слоистой микроструктура образцов, механическое микродвойникование и морфологическое разнообразие поверхностного рельефа, возникающего в деформируемом при сколе твердом теле. Микроскопические исследования проведены с целью установления закономерных связей между атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллов гидросульфатфосфатов цезия, выявления общих закономерностей и различий в семействе кристаллов с протонной проводимостью.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллы $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ выращены из водных растворов методом управляемого снижения температуры раствора [6]. Образцы для АСМ получены свежим сколом параллельно и перпендикулярно оси a из монокристаллических образцов, отобранных с помощью оптической поляризационной микроскопии. Отметим, что кристаллы демонстрировали среднюю спайность – не удалось добиться идеального скола вдоль всей поверхности образцов, а только вдоль некоторой части сколов, перпендикулярных оси a . Наблюдение образцов в поляризованном свете и изучение рентгенограмм не выявили двойников роста в низкотемпературной фазе.

Параметры атомной структуры исследуемых монокристаллов установлены с помощью структурного анализа: при комнатной температуре $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ – моноклинная симметрия, пр. гр. $C2/c$, $a = 19.752(3)$, $b = 7.8540(7)$, $c = 9.0607(12)$ Å, $\beta = 100.224(12)^\circ$, $Z = 4$; $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ – моноклинная симметрия, пр. гр. $C2/c$, $a = 19.9445(19)$, $b = 7.8565(5)$, $c = 8.9945(9)$ Å, $\beta = 100.119(8)^\circ$, $Z = 3$ [7]. При повышении температуры в обоих соединениях обнаружен фазовый переход из моноклинной фазы $C2/c$ в двухфазную смесь кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) суперпротонных фаз при ~408 и 412 К соответственно [14].

Атомная структура кристалла $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ показана на рис. 1а. Элементарные ячейки кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ близки по значениям параметров и различаются только одним атомом Н вследствие статистической замены одного тетраэдра PO_4 на группу SO_4 во втором соединении. Из рис. 1а можно заметить, что при скалывании образцов перпендикулярно оси a легче всего будут разрываться водородные связи с разупорядоченными позициями атомов водорода (показаны пунктирными линиями) между слоями сульфатных тетраэдров. Атомная структура поверхностного слоя, перпендикулярного оси a , показана на рис. 1б (при сколе вдоль направления, указанного стрелками). Структуру поверхностного слоя образуют соединенные водородными связями ряды тетраэдров PO_4 и чередующиеся катионы цезия. Расположенные в шахматном порядке тетраэдры SO_4 , которые участвуют только в двух водородных связях, могут совершать реориентационные колебания и образовывать новые связи с находящимися вблизи тетраэдрами PO_4 , выступая подвижными структурными элементами.

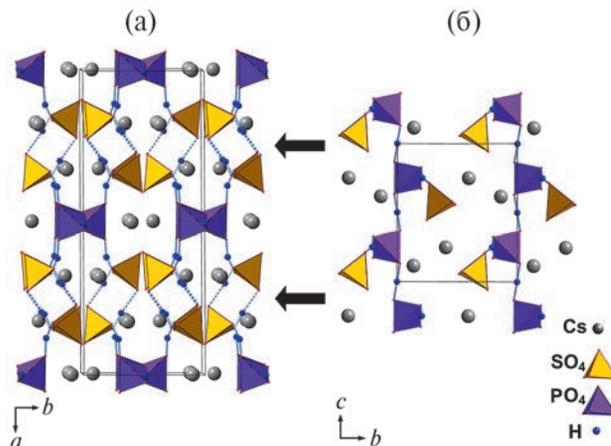


Рис. 1. Кристалл $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$: атомная структура при комнатной температуре (а); расположение групп SO_4 и PO_4 в слое, перпендикулярном оси a , при сколе вдоль направления, показанного стрелками (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовку и исследование поверхности образцов методом АСМ проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса “TRACKPORE ROOM-05” (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла ± 0.05 К, относительная влажность воздуха – $35 \pm 1\%$). Кремниевый кантилевер (НА_FM, балка В, ООО “Капелла”, Зеленоград), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли в диапазоне напряжений от -10 до $+10$ В. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Методом сканирующей микроскопии Кельвина (СМК) в бесконтактном режиме регистрировали распределение поверхностного потенциала на основе компенсационного принципа (постоянную компоненту поданного напряжения U_{DC} подбирали таким образом, чтобы колебания кантилевера на частоте ω , вызванные переменной компонентой напряжения, отсутствовали). Измерения потенциала проводили в режиме амплитудной модуляции. К образцу прикладывали напряжение смещения переменного тока $U_{AC} = 3$ В частоты 114 кГц.

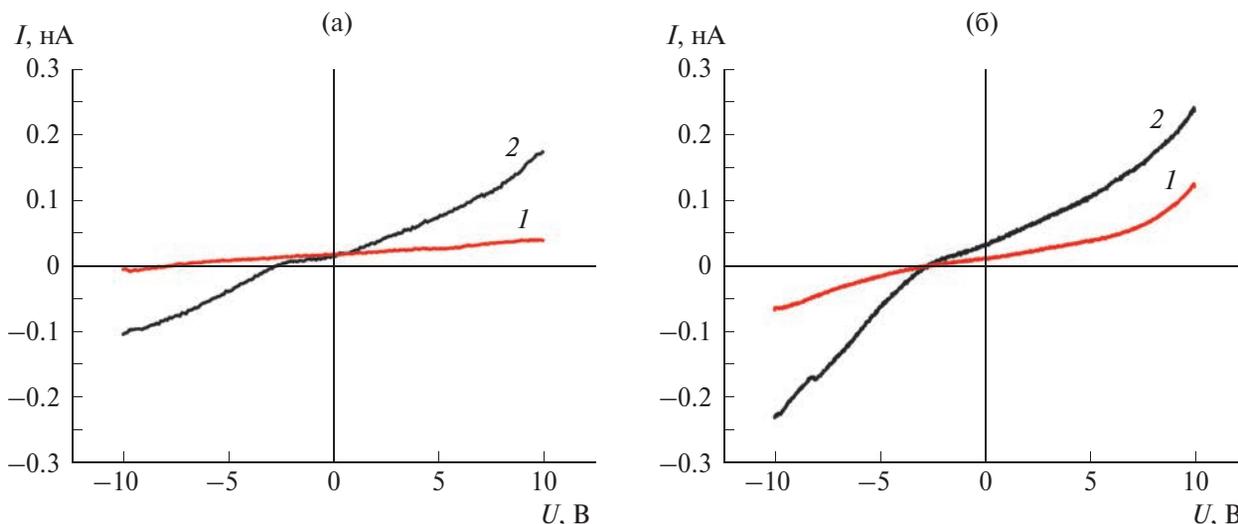


Рис. 2. ВАХ образцов: а – $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, б – $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, зарегистрированные при 296 К параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси a .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальная проводимость кристаллов. Для изучения зависимости электропроводности от состава и ориентации образцов были измерены локальные ВАХ перпендикулярно и параллельно оси a при 296 К. Графики зависимостей $I(U)$ контакта зонд–образец для составов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 2а) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (рис. 2б) были получены при статичном положении зонда при подаче напряжения смещения от -10 до $+10$ В. Для повышения достоверности информации ВАХ усредняли по 25 кривам.

Кривые ВАХ симметричны и по своему характеру ближе к омическому типу. Локальная проводимость (статическая) образцов невысока и зависит от кристаллографического направления. По величине проводимость отличается примерно в 2 раза вдоль оси a и в 1.5 раза в поперечном направлении: $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ – $\sigma_{DC} = 7.93 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\parallel a$) и $\sigma_{DC} = 2.79 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\perp a$), $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ – $\sigma_{DC} = 3.68 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\parallel a$) и $\sigma_{DC} = 1.765 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\perp a$) (при $U = +3$ В и 293 К). Анизотропия проводимости в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси a присуща обоим образцам, но при этом кристалл $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ характеризуется чуть большей величиной проводимости, приведенной к толщине образцов. В целом механизм электропроводности образцов при комнатной температуре можно определить как структурно-чувствительный, а тип проводимости как электронный.

Наглядное представление об анизотропии свойств дает отношение проводимости σ_{DC}

($\perp a$)/ σ_{DC} ($\parallel a$), которое для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ составляет 3.52 и 4.80 соответственно. Из этого следует, что проводимость при измерении перпендикулярно оси a в три и более раз выше, чем при измерении вдоль оси a для обоих кристаллов, и зависимость электрических свойств от направления меньше для соединения $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, нежели для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Микроструктура и поверхностный потенциал кристаллов. Структурные состояния поверхности скола кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ в низкотемпературной сегнетофазе морфологически разнообразны, однако находят и некоторые общие черты. К их числу относятся: горизонтальная слоистость структуры, образование микродвойников деформации и положительный электростатический заряд поверхности. Наглядным примером изменений микроструктуры служит рис. 3. На топографическом изображении небольшого гладкого участка поверхности $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, полученной при раскалывании образца перпендикулярно оси a , показаны тонкие слои с минимальной толщиной $\sim 6.8 \text{ \AA}$, кратной доли параметра элементарной ячейки $1/3a$ (рис. 3а). Кристалл состава $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ раскалывается легче, чем $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, имеющий статистическое замещение в решетке тетраэдров PO_4 на SO_4 . В последнем случае преимущественно образуется неоднородный микрорельеф со слоями разной высоты (рис. 3б).

Микроскопическое исследование выявило особенность рельефа поверхности кристаллов в сегнетофазе, такую как микродвойникование. На примере $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ показаны несколько вариантов доменных структур, отвечающих различным

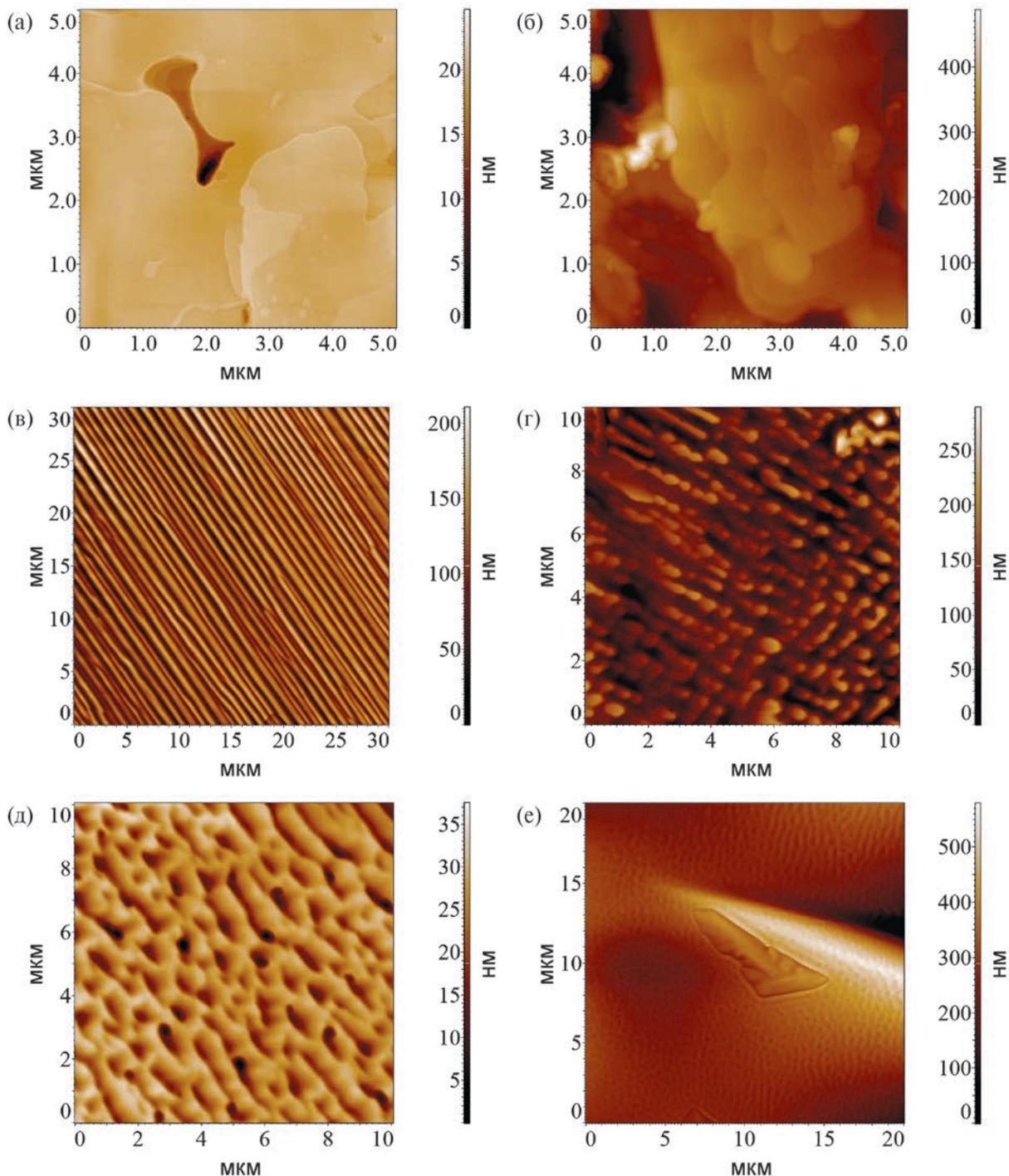


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (а, в, д, е) и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (б, г).

стадиям переориентации кристаллической решетки под действием неоднородных внешних механических напряжений: система квазипериодических микро- и нанодвойников и единичные клиновидные двойники (рис. 3в, 3д, 3е). Фурье-преобразование изображений обнаруживает периодичность доменных структур 0.86 мкм (рис. 3в) и 1.1 мкм (рис. 3д), перепад высот рельефа составляет 90–140

и 10–15 нм соответственно. Похожие формы деформационных двойников описаны в работах [15–17], посвященных пластичности сегнетоэластических ионных кристаллов.

Более сложная полидоменная структура формируется на поверхности образцов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. На микроуровне наблюдаются огрубление рельефа (увеличивается перепад высот 40–120 нм)

и нарушение периодичности (рис. 3г). Отметим, что при подаче напряжения 15 В в течение 10 с происходит переключение доменной структуры $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, тогда как образцы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ не реагируют на аналогичное воздействие. Свойств поверхности, связанных с сегнетоэлектрической активностью, у исследуемых образцов не выявлено.

Еще одна важная характеристика, обнаруженная методом СМК, это положительный поверхностный потенциал, сохраняющийся однородным и почти неизменным при выдержке образцов в атмосфере при 296 К в течение длительного времени. Величина потенциала составляет 100–300 мВ для $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и 95–300 мВ для $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Появление избыточного положительного потенциала можно связать с присутствием крупных положительно заряженных катионов цезия и большого числа атомов водорода на изучаемой поверхности, что подтверждается моделью атомной структуры слоя, перпендикулярного оси a (рис. 1б). Исследование распределения локального поверхностного потенциала представляет интерес в плане изучения влияния влажности на поверхность твердых электролитов, электрохимических процессов на межфазных границах и выяснения причин деградации устройств [18–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных установлена корреляция между составом кристаллов, ориентацией образцов, морфологией поверхности и электрическими свойствами материала.

АСМ-исследования позволяют отметить ряд характеристик материалов. Кристаллы $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ — это сложные объекты с горизонтальной слоистостью относительно направления [100], способные к образованию морфологически разнообразных микродвойников деформации. При использовании кристаллов в качестве материалов твердотельных электролитов необходимо учитывать особенности их реальной структуры и свойств, в том числе связанные с генерацией деформационных дефектов и их самоорганизацией на разных масштабных уровнях по типу описанных выше квазипериодических структур. Определяющую роль в структурных перестройках и образовании мелкомасштабных доменных структур в тонких поверхностных слоях играют ослабленные водородные связи в сульфатных слоях. Установлено, что при комнатной температуре образцы демонстрируют анизотропию проводимости в продольном и поперечном направлении по отношению к оси [100]. Поверхность, перпендикулярная оси a , характеризуется однородным распределением положительного

электростатического потенциала в микро- и наномасштабах и достаточно устойчива к воздействию окружающей воздушной атмосферы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M. et al.* // Phase Transitions. 2010. V. 83. P. 854. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
2. *Dupuis A.-C.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
3. *Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 234110. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
4. *Colomban P.* // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125. <https://www.researchgate.net/publication/331249475>
5. *Ponomareva V., Lavrova G.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 213. <http://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
6. *Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 645. <https://doi.org/10.1134/S1063774516040106>
7. *Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. et al.* // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 133. <http://dx.doi.org/10.1107/S2052520615023069>
8. *Makarova I., Selezneva E., Grebenev V. et al.* // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1215204>
9. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П.* // ЖТФ. 2020. № 11. С. 1843. <http://doi.org/10.21883/JTF.2020.11.49972.116-20>
10. *Kalinin S., Dyck O., Balke N. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 9735. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02687>
11. *Kemraiah R., Vasudevamurthy G., Subramanian A.* // Nano Energy. 2019. P. 103925. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103925>
12. *Louie M.W., Hightower A., Haile S.M.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 5. P. 2811.
13. *Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 20089. <http://doi.org/10.1039/c5nr04809e>
14. *Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 305. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.017>
15. *Ройтбурд А.Л.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0113.197405c.0069>
16. *Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М.* Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1991. 280 с.
17. *Остриков О.М.* Механика двойникования твердых тел. Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2008. 301 с.

18. Gouveia R.F., Bernardes J.S., Ducati T.R.D., Galembeck F. // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 23. P. 10191. <https://doi.org/10.1021/ac3009753>
19. Bai X., Riet A., Xu S. et al. // *J. Phys. Chem. C* 2021. V. 125. P. 11677. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02272>
20. Masuda H., Ishida N., Ogata Y. et al. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 893. <http://doi.org/10.1039/c6nr07971g>
21. Zhu X., Revilla R.I., Hubin A. // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V.122. № 50. P. 28556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10364>

CONDUCTIVITY AND REAL STRUCTURE OF CESIUM HYDROSULPHOSPHATE CRYSTALS

© 2024 R. V. Gainutdinov^a, A. L. Tolstikhina^{a,*}, I. P. Makarova^a, V.A. Komornikov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov complex "Crystallography and photonics" of NRC "Kurchatov institute," 119333 Moscow, Russia*

*e-mail: alla@crys.ras.ru

Superproton crystals obtained in the water-salt system $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ were studied using electric atomic force microscopy. At 296 K for the $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ samples, local current-voltage characteristics were measured depending on the crystallographic orientation, the anisotropy of conductivity was established, and the degree of dependence of the conductive properties on the composition of the compounds was shown. Twin structures on cleavage fractures and their correlation with the atomic structure of monoclinic crystals are considered. The common features and differences in the atomic and real structure of mixed crystalline phases and the influence of hydrogen subsystems on their properties are discussed.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЛАВЛЕНИЯ В ЛАМЕЛЛЯРНОЙ ПЛЕНКЕ ДИМИРИСТОЙЛ-ФОСФАТИДИЛСЕРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2024 г. А. М. Тихонов^{1,*}, Ю. О. Волков², А. Д. Нуждин², Б. С. Роцин², В. Е. Асадчиков²

¹Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, Россия

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

*E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Методами рентгеновской рефлектометрии и скользящей дифракции фотонов с энергией 71 кэВ исследована динамика структуры в температурной области фазового перехода плавления мультислоя димиристойл-фосфатидилсерина на поверхности раствора коллоидного кремнезема с диаметром частиц 5 нм. Совместный модельный и безмодельный анализ данных рефлектометрии выявил структуру, состоящую из поверхностного липидного монослоя и набора ламеллярных бислоев, зажатых между слоями воды, с периодом $\sim 150 \text{ \AA}$. При повышении температуры выше критической наблюдается переход поверхностного монослоя из кристаллической фазы с минимальной площадью на молекулу липида $40 \pm 1 \text{ \AA}^2$ в неупорядоченную (жидкую) фазу с расчетной площадью на молекулу $52 \pm 2 \text{ \AA}^2$. В низкотемпературной фазе как в монослое, так и в бислоевых структурах с PS-фрагментом липида плотно связаны от пяти до восьми молекул воды; однако выше температуры плавления с головными группами бислоя ассоциированы ~ 14 молекул.

DOI: 10.31857/S0023476124030135, EDN: XODMAF

ВВЕДЕНИЕ

Биологические мембраны на границах раздела вода–жидкость играют важную роль во многих клеточных процессах. Фосфолипидный бислой обычно рассматривается как модель клеточной мембраны, поэтому изучение его свойств является предметом множества биофизических исследований [1]. Монослойные и бислоевые системы, состоящие из различных типов липидов, представляют интерес для биомедицинских исследований, поскольку они имитируют поверхность естественной мембраны [2, 3]. Одной из нерешенных проблем в области межфазных явлений является точная характеристика структуры фосфолипидного бислоя в среде водного раствора электролита. Эта задача осложняется тем, что характерный радиус спонтанной кривизны фосфолипидного бислоя в водной среде составляет менее 30 мкм [4]. Как следствие, макроскопически плоские образцы для структурных исследований обычно приготавливают либо с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт [5], либо путем нанесения липосом на различные

твердые подложки [6, 7]. Первый метод – относительно простая и недорогая технология, позволяющая создавать достаточно плоские протяженные ламеллярные пленки из монослоев Ленгмюра, изначально сформированных на границе раздела воздух–вода [8]. Второй метод не позволяет получить однородные образцы с достаточно большими геометрическими параметрами, что необходимо, например, в экспериментах по рентгеновскому поверхностному рассеянию [9]. Таким образом, большинство исследований, связанных с поверхностными свойствами фосфолипидов, посвящено изучению либо планарных ленгмюровских монослоев [10], либо растворов одиночных униламеллярных везикул и трехмерных многослойных агрегатов на твердых подложках [11].

В [12] описана новая многослойная технология, основанная на спонтанном формировании планарной ламеллярной структуры (например, молекул цвиттерионного фосфолипиды 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина (DSPC)) на поляризованной поверхности раствора кремнеземного

гидрозоля [13]. Специфическая особенность такой системы заключается в наличии на поверхности гидрозоля широкого электрического двойного слоя [14], электрическое поле в котором ориентирует молекулы-диполи нанесенного липида [15]. Толщина липидной пленки (количество монослоев в ней) может контролироваться путем изменения уровня pH в гидрозольной субфазе [16]. Этот относительно новый метод открывает перспективы для изучения бислойных систем с помощью поверхностно-чувствительных методов с высоким пространственным разрешением, основанных на рентгеновском и нейтронном рассеянии [17, 18]. Метод может быть полезен и для различных приложений, связанных с многослойными амфифильными тонкими пленками, например в нанотехнологиях, при производстве современных электронных устройств или в оптике, что широко обсуждается в литературе [19–21].

В данной работе с помощью синхротронного рентгеновского рассеяния исследована термотропная динамика структуры гидратированного ламеллярного мультислоя заряженного насыщенного фосфолипида 1,2-димиристоил-*sn*-глицеро-3-фосфо-L-серина (DMPS) вблизи температуры фазового перехода плавления углеводородных цепей $T_c \approx 36^\circ\text{C}$ [22]. Рассмотренная система позволяет одновременно исследовать и напрямую сравнивать термотропное поведение монослоя и бислоя липида в одном эксперименте. Чтобы восстановить структуру пленок DMPS по глубине с достаточно высокой степенью достоверности, провели расширенный анализ данных рентгеновского рассеяния на основе безмодельного подхода [23].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы фосфолипидных мультислоев DMPS (Avanti Polar Lipids) размещали в герметичном одноступенчатом термостате с рентгенопрозрачными окнами, описанном в [24]. Липидные пленки на поверхности коллоидного кремнезема, служившего подложкой, подготавливали во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм. Концентрированный гомогенизированный раствор Ludox FM, стабилизированный гидроксидом натрия (Grace-Davison), содержал частицы кремнезема диаметром $\sim 50 \text{ \AA}$ (15 мас. % SiO_2 , pH ≈ 10). Длина экранирования Дебая в суспензии диоксида кремния составляет $\Lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_1 k_B T / (c^- N_A e^2)} \approx 400 \text{ \AA}$, где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость воды, k_B – постоянная Больцмана, N_A – постоянная Авогадро, e – элементарный заряд, c^- – объемная концентрация OH^- (10^{-4} моль/л при pH = 10).

Для создания липидной пленки на поверхность суспензии диоксида кремния с помощью

дозированного шприца Hamilton была нанесена капля 7 мкл раствора фосфолипида (30 мг/мл в смеси хлороформа и метанола 10:1). Количество вещества в такой капле достаточно для формирования многослойной структуры, состоящей примерно из десяти монослоев DMPS. Растекание липида по мениску сопровождалось падением поверхностного натяжения γ на границе раздела воздух–гидрозоль от начального значения 74 мН/м до конечного 35–40 мН/м. Затем липидная пленка уравнивалась внутри термостата при $T = 23^\circ\text{C}$ в течение ~ 1 ч.

Поперечную и поверхностную структуры мультислоя DMPS на границе раздела воздух–гидрозоль исследовали методами рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользящей геометрии падения соответственно. Измерения проводили на станции ID31 Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция) [25]. В экспериментах использовали сфокусированный монохроматический пучок с энергией фотонов ~ 71 кэВ ($\lambda = 0.1747 \pm 0.0003 \text{ \AA}$) и интенсивностью до 10^{10} фотон/с. Поперечный размер пучка составлял 250×10 мкм. Сбор данных осуществляли с помощью ПЗС-детектора MaxiPix [26] (256×256 пикселей, линейный размер пикселя 55 мкм).

Определим \mathbf{k}_{in} и \mathbf{k}_{sc} как волновые векторы с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ для падающего и рассеянного пучков соответственно (рис. 1). Удобно ввести систему координат, в которой начало координат O находится в центре области засветки, плоскость xy совпадает с границей раздела воздух–золь, ось x перпендикулярна направлению пучка, а ось z проходит вдоль нормали к поверхности в направлении, противоположном направлению силы гравитации. Обозначим α – угол падения, β – угол между плоскостью поверхности жидкости и направлением на детектор в плоскости падения yz , а φ – угол между направлением падающего луча и направлением рассеяния в плоскости xy . Таким образом, компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ в межфазной плоскости равны $q_x = k_0(\cos\beta\cos\varphi - \cos\alpha)$ и $q_y = k_0\cos\alpha\sin\varphi$ соответственно, его проекция на ось z : $q_z = k_0(\sin\alpha + \sin\beta)$.

Измерения рентгеновского коэффициента отражения проводили при $\beta = \alpha$ и $\varphi = 0^\circ$, так что \mathbf{q} направлен точно по нормали к поверхности, и $|\mathbf{q}| = q_z = 2k_0\sin\alpha$. Угол полного внешнего отражения α_c для границы раздела воздух–золь составляет $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_b/\pi} \approx 1.8 \times 10^{-2\circ}$ ($q_c \approx 0.022 \text{ \AA}^{-1}$), где $r_e = 2.814 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ – томсоновская длина рассеяния электрона. Этот угол определяется объемной плотностью электронов гидрозольной подложки $\rho_b \approx \rho_w$, где $\rho_w \approx 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ – электронная плотность воды при нормальных условиях. Коэффициент отражения $R \approx 1$ при $q_z < q_c$.

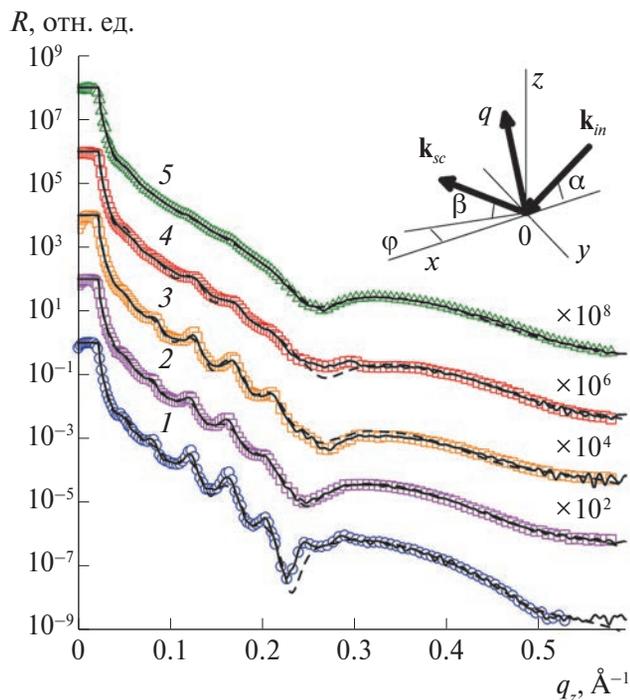


Рис. 1. Кривые отражения рентгеновского излучения $R(q_z)$ для мультислоя DMPS на поверхности кремнеземного гидрозоля с наночастицами размером 5 нм. Кривые 1–5 соответствуют данным, полученным при $T \approx 23, 28, 34, 37$ и 40°C соответственно. Сплошные и пунктирные линии соответствуют результатам безмодельной и модельной реконструкции соответственно. Вставка: кинематика рассеяния рентгеновских лучей на границе раздела воздух–золь.

На рис. 1 показана зависимость $R(q_z)$ для поверхностей гидрозолевой подложки с липидными пленками DMPS. Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 измерены при температурах $T \approx 23, 28, 34, 37$ и 40°C соответственно. С ростом температуры характерные периодические пики в интервале малых q_z (кривая 1 при $q_z < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) постепенно сглаживаются и практически исчезают при самой высокой температуре.

На рис. 2 показана интегральная интенсивность скользящей дифракции $I_D(q_{\parallel})$. Эта интенсивность выражается как функция компоненты вектора рассеяния в плоскости межфазных границ $q_{\parallel} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$. Поскольку в проведенном эксперименте $\alpha, \beta \ll 1$, то $q_{\parallel} \approx (4\pi/\lambda)\sin(\varphi/2)$. Дифракционные данные были получены при угле падения $\alpha \approx 8 \times 10^{-3}^\circ$ и проинтегрированы по углу β от 0° до 1° при $T = 23$ (кружки) и 40°C (квадраты). Это соответствует состояниям липидной пленки до и после фазового перехода плавления, происходящего в объеме DMPS при $T_c \approx 36^\circ\text{C}$. Отметим, что интенсивность дифракционного пика по отношению к зеркальному отражению настолько мала, что сопоставима с уровнем шумового фона рассеяния

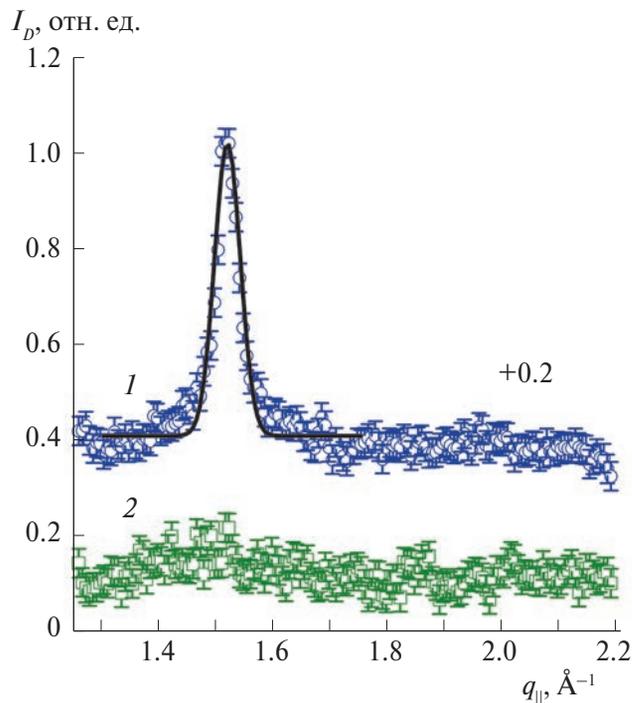


Рис. 2. Интегральная интенсивность скользящей дифракции $I_D(q_{\parallel})$ от мультислоя DMPS. Кружки и квадраты представляют данные, полученные при 23 (1) и 40°C (2) соответственно. Сплошная линия иллюстрирует аппроксимацию дифракционного пика функцией Гаусса.

в эксперименте. Шумовой фон измеряли отдельно и затем вычитали из дифракционной кривой.

АНАЛИЗ ДАННЫХ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Зеркальное отражение. Кривые отражения и дифракции в ходе эксперимента усредняли по области засветки S , составляющей $\sim 0.5 \text{ см}^2$. Это позволяет рассматривать структуру в представлении слоистой планарно-неоднородной среды, предполагающем, что латеральные корреляции рельефа в плоскости xu не зависят от распределения электронной плотности по глубине $\rho(z)$. Чтобы решить обратную задачу рентгеновской рефлектометрии с достаточно высокой степенью достоверности и получить информацию о строении границы раздела в направлении, нормальном к поверхности, применяли модельно-независимый подход [27], основанный на экстраполяции асимптотического поведения коэффициента отражения R в область больших значений волнового вектора [23]. Существенное отличие от традиционного анализа на основе структурных моделей заключается в том, что он не требует априорных предположений о внутренней структуре объекта. Ранее этот метод использовался для изучения кинетики

формирования схожей ламеллярной структуры в мультислоях DSPC на поверхности подложки из кремнеземных гидрозолей [15].

В рамках модельно-независимого подхода единственное ключевое допущение заключается в том, что распределение поляризуемости $\delta(z)$ содержит ряд особых “точек разрыва”, в которых первая производная функции $\delta(z) = \text{Re}(1 - \varepsilon)$ (где ε – диэлектрическая проницаемость в рентгеновском спектре) изменяется скачком $\Delta(z_j) = d\delta(z_j + 0)/dz - d\delta(z_j - 0)/dz$,

где z_j – координата j -й точки разрыва. Конечный набор таких точек однозначно определяет асимптотическое поведение кривой отражения, которое в рассмотренном случае соответствует асимптотике Порода $R \propto (1/q)^4$ [28]. Для кривой отражения $R(q_z)$, экспериментально измеренной в ограниченном диапазоне q_z , оценка автокорреляций распределения поляризуемости по глубине проводится посредством модифицированного преобразования Фурье [23]:

$$F(x) = \frac{16}{k_0^4 (k_{\max} - k_{\min})} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} [k^4 R(k) - C] \cos(2kx) dk, \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{k_{\max} - k_{\min}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^4 R(k) dk,$$

где $k = q_z/2$, а интервал интегрирования от k_{\min} до k_{\max} определяется в пределах измеренного интервала q_z . Анализ функции $F(x)$ для различных комбинаций значений k_{\min} и k_{\max} дает набор устойчивых экстремумов в фиксированных точках $x = d_{ij}$, в которых $F(d_{ij}) \approx \Delta(z_i)\Delta(z_j)$. В общем случае существуют только два физически разумных распределения $\delta(z)$, которые удовлетворяют экспериментально измеренной кривой $R(q_z)$, обеспечивают заданный набор особых точек и отличаются только последовательностью расположения этих точек вдоль оси z . Единственность решения обратной задачи рефлектометрии, полученного этим методом, подробно обсуждается в [27].

Далее профиль параметризуется посредством ступенчатой функции Хевисайда $H(z)$ [29]. Структура при этом представлена набором $M \approx 100$ тонких однородных срезов так, что $\delta(z) = \sum_{m=1}^M \Delta(z_m)H(z - z_m)$ с фиксированным положением особых точек z_j . Затем расчетная кривая отражения $R(q_z, \delta(z))$ численно подгоняется к экспериментальным данным $R_{\text{exp}}(q_z)$ с помощью значения поляризуемости всех слоев в распределении $\delta(z_1 \dots z_M)$ в качестве параметров оптимизации [30]. Поскольку в данном случае задача численной подгонки является плохо обусловленной, для получения устойчивого решения ввели дополнительный регуляризирующий член $\sum_{m \neq j}^M (\delta_{m-1} - \delta_m) \rightarrow \min$, обеспечивающий гладкость искомого распределения в интервалах между особыми точками. Для численного поиска решения был применен стандартный алгоритм Левенберга–Марквардта [31].

Все расчеты реализованы в среде языка Python с использованием пакета Scientific Python [32]. Полученный посредством такой процедуры профиль поляризуемости для конкретной среды $\delta(z)$ однозначно определяет распределение электронной плотности по глубине $\rho(z) \approx 2\pi\delta(z)/r_0\lambda^2$ [33].

Сплошные линии на рис. 1 показывают подгонные кривые зеркального отражения, рассчитанные по нормированным профилям электронной плотности $\rho(z)/\rho_w$ (рис. 3). Видно, что расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Обозначения кривых цифрами на рис. 1 и 3 соответствуют данным, полученным при $T \approx 23, 28, 34, 37$ и 40°C .

Скользящая дифракция. На рис. 2 кривая 1 ($T < T_c$) проявляет ярко выраженный дифракционный пик при $q_{\parallel} = 1.52 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующий упорядоченной молекулярной структуре DMPS. Сплошная линия иллюстрирует аппроксимацию дифракционного пика функцией Гаусса со значением полуширины $\Delta q \approx 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Кривая 2 на рис. 2 показывает плоский фон рассеяния при высоких температурах $T > T_c$; исчезновение дифракционного пика указывает на структурное разупорядочение поверхности.

В условиях скользящего падения ($\alpha < 0.9\alpha_c$) глубина проникновения рентгеновских лучей в вещество составляет порядка $\Lambda \approx \lambda/2\pi\alpha_c \approx 50 \text{ \AA}$; таким образом, незеркальное рассеяние происходит только на тонком приповерхностном слое. Интенсивность скользящей дифракции I_D определяется уравнением

$$I_D \propto \int_S \langle \varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon(\mathbf{r}') \rangle \exp(2i\pi \mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(z) \exp(2iq_z z) dz, \quad (2)$$

где $\mathbf{r} = (x, y)$ – радиус-вектор, а S – площадь засветки. Наличие двумерных корреляций в плоскости поверхности приводит к возникновению брэгговских дифракционных полос при $q = 2\pi/|\mathbf{h}|$, где \mathbf{h} – вектор обратной решетки [34]. Второй интеграл в уравнении (2) соответствует структурному фактору приповерхностного слоя вдоль оси z .

Структурная модель. Традиционно в молекуле фосфоглицерида DMPS выделяют гидрофобную и гидрофильную части (рис. 4). Первая часть образована двумя алифатическими цепями $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ глицериновых эфиров миристиновой кислоты в положениях C1 и C2. Вторая часть образована полярным глицерол-3-фосфо-L-сериновым (PS) мотивом. В фосфатидилсериновой мембране катион Na^+ располагается преимущественно рядом с фосфатной группой. Общее число электронов в натриевой соли $\text{C}_{34}\text{H}_{65}\text{NO}_{10}\text{PNa}$ составляет $\Gamma_h + \Gamma_l = 381$, где $\Gamma_h = 171$ и $\Gamma_l/2 = 105$ – число электронов в PS-фрагменте с Na^+ и углеводородном хвосте $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ соответственно. Общая длина молекулы DMPS составляет $\sim 25 \text{ \AA}$.

Рассчитанные профили электронной плотности на рис. 3 содержат особенность в виде острого пика на границе раздела воздух–липидная пленка, которая соответствует слою толщиной $d \approx 30 \text{ \AA}$; это приблизительно соответствует толщине ленгмюровского монослоя DMPS [35]. Следующая особенность расположена на расстоянии $w \sim 100 \text{ \AA}$ от монослоя и имеет ширину $2d$, что предположительно соответствует липидному бислою. Поэтому дальнейшую интерпретацию рис. 3 целесообразно проводить в рамках традиционного модельного подхода (например, [36]). В первом приближении достаточно ограничиться слоистой моделью (рис. 5) с четырьмя наиболее выраженными структурными элементами, а именно монослоем DMPS и бислоем, зажатым между слоями воды с плотностью $\sim \rho_w$.

$$P_1(z) = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^2 (\rho_{j+1} - \rho_j) \operatorname{erf} \left(\frac{a_j(z)}{\sigma_0 \sqrt{2}} \right), \quad a_j(z) = z - \sum_{n=0}^j L_n, \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy, \quad (3)$$

где параметры подгонки: $\rho_0 \approx \rho_w$ – электронная плотность слоя воды, $L_0 \equiv 0$ – положение границы раздела вода–полярная группа ($z = 0$), $\rho_3 = 0$ – электронная плотность воздуха. L_1 и L_2 – толщины слоев, образованных головными и ацильными группами DMPS соответственно. ρ_1 и ρ_2 – средние значения электронной плотности в области головных и ацильных групп соответственно, σ_0 – шероховатость поверхности [37, 38]. Первый член суммы в уравнении (3) соответствует границе между поверхностью головных групп липида и водной подложкой, второй – границе между областями ацильной и головной групп, а третий – границе между внешней средой и алифатическими хвостами монослоя.

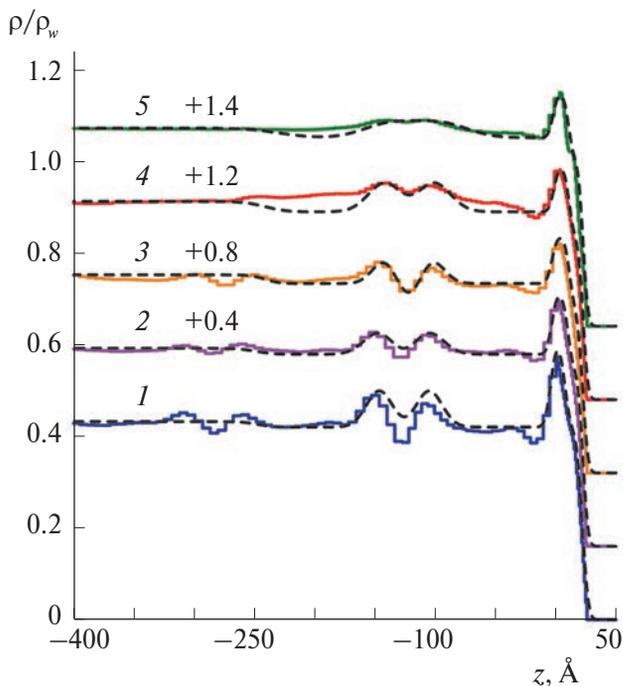


Рис. 3. Профили электронной плотности $\rho(z)$, рассчитанные в рамках модельно-независимого (сплошные линии) и модельного (пунктирные линии) подходов. Кривые 1–5 соответствуют данным, полученным при $T \approx 23, 28, 34, 37$ и 40°C соответственно. Для удобства кривые сдвинуты вдоль оси ординат. Значения нормированы на электронную плотность воды при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$.

Модельный профиль $\rho(z)$, соответствующий такой структуре, имеет вид $\rho(z) \approx \rho_b/2 + P_1 + P_2$, который включает в себя две структурные компоненты и объемную компоненту $\rho_b/2$.

Профиль P_1 , соответствующий монослою DMPS, описывается уравнением

Можно предположить, что бислоем находится между слоями раствора электролита (“водные” слой) и образован двумя липидными монослоями,

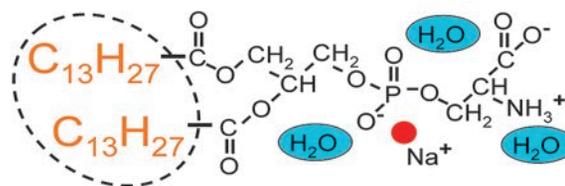


Рис. 4. Химическая структура ионизированной молекулы DMPS. Гидрофобные компоненты показаны пунктиром.

ориентированными алифатическими хвостами друг к другу (“хвост к хвосту”). Тогда бислойная

часть профиля P_2 определяется уравнением с шестью подгоночными параметрами:

$$P_2(z) = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^4 (\zeta_{j+1} - \zeta_j) \operatorname{erf} \left(\frac{b_j(z)}{\sigma_{eff} \sqrt{2}} \right), \quad b_j(z) = z + \sum_{n=0}^j l_n, \quad (4)$$

где $l_0 = l_4 = w$, $l_1 = l_3 (\sim L_1)$, $l_2 (\sim 2L_2)$ – толщины областей головной и ацильной групп модельного бислоя соответственно. $\zeta_1 = \zeta_3$ и ζ_2 представляют усредненные электронные плотности областей, образованных головной и ацильной группами соответственно. $\zeta_0 = \zeta_4 = \rho_0 \approx \rho_w$ и $\zeta_5 = \rho_b$. Как и в уравнении (3), слагаемые уравнения (4) отражают изменение электронной плотности на четырех границах

модельного бислоя, зажатого между двумя слоями воды толщиной w .

Для оценки подгоночных параметров использовали первое борновское приближение, которое связывает градиент электронной плотности по нормали к границе раздела, усредненный в плоскости раздела фаз $\langle d\rho(z)/dz \rangle$, с зеркальным отражением как [39]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{1}{\rho_b} \int_{+\infty}^{-\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle \exp(iq_z z) dz \right|^2, \quad (5)$$

где $R_F(q_z) \approx \left(q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2} \right)^2 / \left(q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2} \right)^2$ – коэффициент отражения Френеля.

На рис. 1 и 3 пунктирными линиями приведены соответственно результаты подгонки кривых отражения и модельные профили. Показаны только модели с минимальным числом подгоночных параметров. В этих моделях параметры слоя “воды” (w , ρ_0) практически одинаковы для всех подгонок и оцениваются как $w \approx 95 \text{ \AA}$ и $\rho_0 \approx \rho_w$. Предполагаемая общая толщина модельных профилей составляет $\sim 300 \text{ \AA}$. При $T < T_c$ экспериментальные кривые отражения адекватно описываются слоистой моделью с восемью подгоночными параметрами; в этой модели бислоем состоит из двух поверхностных монослоев “хвост к хвосту” ($l_1 = l_3 = L_1$, $\zeta_1 = \zeta_3 = \rho_1$, $l_2 = 2L_2$, $\zeta_2 = \rho_2$) и параметра шероховатости $\sigma_{eff} \neq \sigma_0$. Для описания экспериментальных

данных при $T > T_c$ требуется еще один свободный подгоночный параметр ($\zeta_1 \neq \rho_1$). Оценки параметров оптимизации уравнения (3) для монослоя и уравнения (4) для бислоя представлены в табл. 1 и 2 соответственно. С одной стороны, количественная модель, учитывающая более одного липидного бислоя, лучше соответствует данным, полученным как при 23, так и при 28°C, однако требует большого числа подгоночных параметров, что неизбежно приводит к большей неоднозначности в их оценочных значениях. С другой стороны, для решения обратной задачи рефлектометрии модельный подход, основанный на объемных ограничениях [40], вряд ли применим в данном случае из-за относительно небольшого доступного диапазона q_z в соответствующих наборах данных.

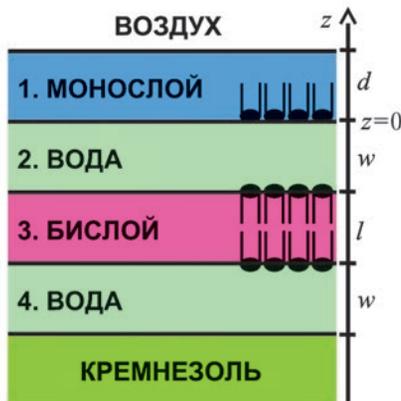


Рис. 5. Структурная модель многослойной пленки DMPs, построенная на основе анализа безмодельных расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные распределения электронной плотности по глубине (рис. 2) показывают наличие структуры общей толщиной от 500 до 300 Å ($\sim \Lambda_D$). Эта структура состоит из поверхностного монослоя и квазипериодической ламеллярной компоненты, где расстояние между бислоями полярных молекул DMPS составляет $\sim 100 \text{ \AA}$. Аналогичные структуры наблюдались для пленок цвиттерионных фосфолинов на поверхности раствора кремнезоля [41]. Профили указывают на улучшение упорядоченности липидных слоев по мере их близости к поверхности. Подобная особенность была описана для пленочных структур, например жидкого индия [42], и для ламеллярных пленок DSPC [15], однако

Таблица 1. Оценочные параметры модели монослоя DMPS согласно (3)

$T, ^\circ\text{C}$	$L_1, \text{\AA}$	$L_2, \text{\AA}$	ρ_1/ρ_w	ρ_2/ρ_w	$\sigma_0, \text{\AA}$	$A, \text{\AA}^2$
23	11.6 ± 0.2	14.7 ± 0.2	1.53 ± 0.03	1.03 ± 0.03	3.8 ± 0.2	40 ± 1
28	13.4 ± 0.2	12.5 ± 0.2	1.38 ± 0.03	0.96 ± 0.03	3.4 ± 0.2	46 ± 1
34	14.7 ± 0.2	11.0 ± 0.2	1.29 ± 0.03	0.88 ± 0.03	3.4 ± 0.2	51 ± 2
37	12.8 ± 0.2	11.6 ± 0.2	1.27 ± 0.03	0.88 ± 0.03	3.2 ± 0.2	52 ± 2
40	12.8 ± 0.2	12.1 ± 0.2	1.28 ± 0.03	0.92 ± 0.03	3.3 ± 0.2	51 ± 2

Примечание. L_1, L_2 – толщины областей головной и ацильной групп соответственно, ρ_1, ρ_2 – усредненные электронные плотности в областях головной и ацильной групп. Шероховатость σ_0 – подгоночный параметр для модели монослоя. Электронные плотности нормированы на плотность воды при нормальных условиях $\rho_w \approx 0.333 \text{ э/\AA}^{-3}$. A – расчетная площадь на молекулу липида в поверхностном монослое.

Таблица 2. Оценочные параметры модели бислоев DMPS согласно (4)

$T, ^\circ\text{C}$	$l, \text{\AA}$	$w, \text{\AA}$	ζ_0/ρ_w	ζ_1/ρ_w	$\sigma_{eff}, \text{\AA}$	$\Delta\Gamma/10$
23	53 ± 1	95 ± 3	1.05 ± 0.01	1.53 ± 0.03	10 ± 1	5 ± 1
28	52 ± 1	97 ± 3	1.05 ± 0.02	1.38 ± 0.03	12 ± 1	8 ± 1
34	51 ± 1	93 ± 3	1.03 ± 0.02	1.29 ± 0.03	10 ± 1	10 ± 1
37	49 ± 1	95 ± 3	1.02 ± 0.02	1.57 ± 0.03	14 ± 1	14 ± 1
40	50 ± 1	85 ± 5	1.01 ± 0.02	1.51 ± 0.03	19 ± 1	14 ± 1

Примечание. Электронные плотности нормированы на плотность воды при нормальных условиях $\rho_w \approx 0.333 \text{ э/\AA}^{-3}$. $\Delta\Gamma/10$ – расчетное число молекул H_2O , связанных с головной группой DMPS в бислое.

в изученных пленках обнаружены существенные различия. Во-первых, типичное время спонтанного упорядочения τ для пленки DMPS составляет менее одного часа, что значительно быстрее, чем $\tau \sim 24$ ч, наблюдавшиеся ранее для мультислоев цвиттерийонного липида DSPC [15]. Во-вторых, характерный период структуры в мультислое DMPS составляет $\sim 150 \text{ \AA}$, что в 3 раза больше ожидаемой толщины бислоя DMPS $\sim 50 \text{ \AA}$, а также периодов ламеллярных структур, формируемых нейтральными фосфохолинами $60\text{--}70 \text{ \AA}$ [41].

Отметим, что толщина монослоя $d = L_1 + L_2$ сопоставима с глубиной проникновения излучения Λ , ввиду чего в эксперименте по скользящей дифракции фактически исследовали только структуру верхнего монослоя. Один выраженный дифракционный пик на рис. 2 при 1.52 \AA^{-1} указывает, что на границе раздела воздух–пленка в низкотемпературной фазе существует высокосимметричная гексагональная решетка углеводородных цепей липида – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ с параметром $a = 4.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Этот результат соответствует максимальному значению удельной площади на цепь $S_0 = 19.7 \pm 0.8 \text{ \AA}^2$; в пределах погрешности это значение совпадает с таковым для ламеллярных везикул DMPS: $S_0 \approx 20.4 \text{ \AA}^2$ [11, 43, 44]. Однако это значение соответствует несколько меньшей (на 5%) площади на молекулу, $A = 2S_0$, чем в монослоях липида DSPC

(39.7 против 41.6 \AA^2). Такая относительно небольшая площадь на молекулу является нетривиальной, поскольку головные группы DMPS заряжены и поэтому отталкиваются друг от друга. В [45] предполагалось, что уменьшение площади на головную группу, например, в бислоях очень похожего соединения 1,2-дипальмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфосерина (DPPE) происходит из-за сильной межмолекулярной координации между молекулами фосфосериновых липидов. В [43] подробно обсуждалась эта особенность.

В интервале температур $T < T_c$ двухслойная модель (уравнение (3)) эффективно описывает этот структурный элемент с параметрами, которые примерно равны параметрам для жидкокристаллического (ЖК) состояния лэнгмюровского монослоя DMPS; эти параметры подробно рассмотрены в [46]. В частности, при площади на липид $A \approx 41 \text{ \AA}^2$ предполагается, что с молекулой DMPS связаны примерно три молекулы воды. Расчетное число электронов в модельном поверхностном монослое составляет $\Gamma = A(\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)$. Тогда избыток электронов на молекулу DMPS в монослое можно оценить как $\Delta\Gamma = \Gamma - (\Gamma_h + \Gamma_w)$. Такое расхождение в электронной плотности обусловлено наличием добавочных гидратированных молекул воды и, возможно, некоторого количества анионов OH^- и катионов Na^+ , проникающих в липидную пленку из

объема подложки в процессе упорядочения пленки. Перенос и накопление этих ионов в фосфолипидной пленке, предположительно, происходит по механизму электропорации, который ранее был предложен для объяснения времени установления равновесия в многослойных пленках DSPC [15, 47]. Общее количество накопленного вещества на одну головную группу липида может быть оценено как $\sim \Delta\Gamma/10$, учитывая, что катион Na^+ , молекула H_2O и анион OH^- содержат по 10 электронов. Аналогичным образом можно оценить степень гидратации липидных молекул в бислое (табл. 2). Если учесть, что при упорядочении пленки с фрагментом PS (например, рядом с аминогруппой) может связываться до одной дополнительной пары ионов (Na^+ , OH^-) в дополнение к одному катиону натрия вблизи фосфатной группы, то число молекул воды, связанных с липидной головкой в монослое (бислое), достигает минимума $\Delta\Gamma/10 - 2$.

При повышении температуры резкие особенности на профилях $\rho(z)$, связанные с ламеллярной структурой на рис. 3, постепенно сглаживаются. При температурах $T > T_c$ особенность, связанная с поверхностным монослоем на рис. 3, заметно уменьшается. Выше перехода плавления пик на кривой скользящей дифракции также исчезает (рис. 2), что свидетельствует о неупорядоченном (жидком) состоянии монослоя. Если использовать плотность ацильных хвостов ρ_2 как меру их упорядоченности, то можно оценить значение площади на молекулу в модельном монослое на основе расчетов молекулярной динамики для жидкого монослоя Ленгмюра [46], хотя эти термодинамические фазы принципиально различны. Например, в расплавленном состоянии при $T = 37^\circ\text{C}$ $\rho_2 \approx 0.88\rho_w$ соответствует площади монослоя на молекулу A , равной $52 \pm 2 \text{ \AA}^2$.

Значения подгоночного параметра шероховатости σ_0 согласуются со значениями в модели капиллярно-волновой структуры поверхности. В проведенном эксперименте σ_0 задавалась коротковолновым пределом $Q_{\max} = 2\pi/a$ и длинноволновым $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta$ в спектре капиллярных волн [38]:

$$\sigma_0^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left[\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}} \right], \quad (6)$$

где $a \approx 10 \text{ \AA}$ – параметр порядка межмолекулярного расстояния, угловое разрешение детектора $2\Delta\beta \approx 0.04$ мрад, $q_z^{\max} \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Для поверхностного натяжения $\gamma \approx 45$ мН/м уравнение (6) дает значение $\sigma_0 \approx 3.8 \text{ \AA}$, что примерно равно значению подгонки при $T = 23^\circ\text{C}$. Согласно уравнению (6) уменьшение параметра σ_0 с 3.8 до 3.3 \AA при увеличении температуры с 23 до 40°C может указывать на увеличение поверхностного натяжения γ на ~ 10 мН/м.

За исключением эффективной шероховатости и интегральной плотности, параметры для модельного бислоя с конфигурацией “хвост к хвосту” совпадают с параметрами монослоя во всем диапазоне измеренных температур (табл. 2). Расчетная толщина бислоя немного уменьшается с ростом температуры, от $53 \pm 2 \text{ \AA}$ при 28°C до $49 \pm 2 \text{ \AA}$ при 40°C . Оценки $\Delta\Gamma/10$ показывают, что с повышением температуры гидратация бислоя увеличивается примерно в 3 раза, с 5 до 14 молекул воды и ионов на молекулу липида. Отметим, что при температуре выше T_c степень гидратации бислоя сравнима с гидратацией объемных гексагональных $P_{\beta'}$ и орторомбических $L_{\beta'}$ ЖК-фаз, например, липида DPPC [48]. Кроме того, при $T > T_c$ значение ζ_1 настолько велико ($\zeta_1 > \rho_1$), что количество воды в бислое почти в 2 раза превышает расчетные восемь молекул H_2O на головную группу в поверхностном монослое.

Эффективная шероховатость σ_{eff} варьируется от 10 до 20 \AA в измеренном диапазоне температур, таким образом, она всегда значительно превышает вклад капиллярно-волновой шероховатости σ_0 . Эта эффективная шероховатость обычно связана с наличием внутренней структуры некапиллярно-волнового характера, например, из-за приближения наночастиц SiO_2 из объема подложки к поверхности и нарушения тем самым планарной структуры бислоя. По-видимому, плавление цепей в липидной пленке облегчает проникновение наночастиц субфазы в поверхностную структуру, что также может способствовать как переносу расплавленного липидного вещества в объем раствора, например, за счет броуновского движения частиц, так и их конденсации на гидрофильной поверхности поверхностного монослоя [49].

Параметры фаз в представленной термодинамической системе удобно сравнить с результатами моделирования с помощью молекулярной динамики (МД) для бислоев липидов фосфосерина и фосфохолина, погруженных в электролитную среду. Согласно МД-расчетам [43] для разупорядоченной фазы, площадь на головную группу в бислое DPPS $53.8 \pm 0.1 \text{ \AA}^2$ на 13% меньше, чем в бислое DPPC. Аналогичное значение 54 \AA^2 на одну головную группу DPPS было получено в [44]. Эти цифры находятся в довольно хорошем согласии с полученной оценкой площади на молекулу для бислоя DMPS в расплавленном состоянии $52 \pm 2 \text{ \AA}^2$, а также с экспериментальными значениями в интервале $45\text{--}55 \text{ \AA}^2$, полученными для других систем [50, 51].

В данной работе обратимость перехода плавления в липидной пленке не изучали, поскольку это требует очень длительных измерений, которые, в свою очередь, противоречат ограниченным временным рамкам синхротронного эксперимента. Однако предполагаем, что характерное время перестройки липидной пленки из расплавленного состояния в упорядоченное может значительно

превышать время начального формирования при температуре ниже T_c (~1 ч). На кинетику этого процесса также может влиять радиационное повреждение пленки, что было детально изучено для ленгмюровских монослоев DMPS в [52].

ВЫВОДЫ

Новая методика формирования мультислоев, объединенная с методами синхротронной рентгеновской рефлектометрии и скользящей дифракции, применена для изучения структуры и гидратации макроскопически плоской ламеллярной пленки димиристойл-производного PS в области фазового перехода плавления при 36°C. Чтобы решить обратную задачу рентгеновской рефлектометрии с достаточной высокой степенью достоверности и получить информацию о поверхностной и поперечной структуре пленки на границе раздела, объединили два взаимно независимых подхода. Первый не требует никаких предварительных предположений о структуре межфазной границы (“безмодельный” подход), в то время как второй подход требует некоторую априорную информацию о возможном строении полярных слоев на межфазной границе (“модельный” подход). Расширенный анализ данных рентгеновского отражения позволил выявить особенности, связанные с послойной структурой пленки DMPS, и связать эти детали с гидратацией и в некоторой степени с распределением ионных зарядов на границах раздела.

Безмодельная реконструкция выявила характерный пространственный период в мультислое DMPS, который составляет ~150 Å. Анализ реконструкции показывает, что бислой формируется из двух плоских монослоев, зажатых между слоями воды (раствора электролита). На основе этого результата построена качественная параметрическая модель структуры, состоящая из монослоя липидов на границе с воздухом и бислоев “хвост к хвосту” между слоями воды толщиной ~100 Å, которая достаточно хорошо описывает данные рефлектометрии.

При повышении температуры выше T_c в поверхностном монослое толщиной ~26 Å происходит переход от кристаллической фазы с площадью на липид $40 \pm 1 \text{ \AA}^2$ к разупорядоченной (жидкой) фазе с оценочной площадью на липид $52 \pm 2 \text{ \AA}^2$. Общая оценочная толщина модельного бислоя составляет до $51 \pm 2 \text{ \AA}$. При 23°C расчетная эффективная ширина границы раздела вода–бислой–вода составляет ~10 Å, что значительно больше, чем установленное значение $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для ширины границы раздела воздух–монослой–вода. Кроме того, при $T > T_c$ первое значение увеличивается до 20 Å, а второе уменьшается до $3.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$; такие оценки (для границы раздела воздух–монослой–вода) находятся в интервале значений шероховатости, соответствующих поверхностным капиллярным

волнам. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах с фрагментом PS плотно связаны от трех до пяти молекул воды как в монослое, так и в бислое. Однако при температурах выше перехода плавления с головными группами бислоя связаны до 14 молекул воды, что почти в 2 раза больше, чем 8 молекул на головную группу в поверхностном монослое. Параметры структуры плоских бислоев DMPS согласуются с ранее опубликованными данными как по результатам исследований растворов липосом на основе малоуглового рассеяния, так и по результатам МД-расчетов.

Авторы выражают благодарность В. Хонкимаки, Х. Изерн и Ф. Руссело (ESRF) за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках государственных заданий НИЦ “Курчатовский институт” и Института физических проблем РАН. Эксперименты на синхротронной станции ID31 выполнены в рамках проекта ESRF SC-4845.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Small D.M.* The Physical Chemistry of Lipids. New York: Plenum Press, 1986.
2. *Möhwald H.* // Handbook of Biological Physics / Eds. Lipowsky R., Sackmann E. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. P. 161.
3. *Stefaniu C., Brezesinski G., Möhwald H.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 208. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.013>
4. *Needham D., McIntosh T.J., Evans E.* // Biochemistry 1988. V. 27. № 13. P. 4668. <https://doi.org/10.1021/bi00413a013>
5. *Blodgett K.B., Langmuir I.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. № 11. P. 964. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.964>
6. *Johnson S.J., Bayerl T.M., McDermott D.C. et al.* // Biophys. J. 1991. V. 59. № 2. P. 289. [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(91\)82222-6](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(91)82222-6)
7. *Théato P., Zentel R.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 4. P. 1801. <https://doi.org/10.1021/la990292l>
8. *Basu J.K., Sanyal M.K.* // Phys. Rep. 2002. V. 363. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(01\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(01)00083-7)
9. *Koo J., Park S., Satija S. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 318. № 1. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.079>
10. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. № 3. P. 779. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.779>
11. *Kucerka N., Liu Y., Chu N. et al.* // Biophys. J. 2005. V. 88. № 4. P. 2626. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.056606>

12. *Тихонов А.М.* // Письма в ЖЭТФ 2010. Т. 92. № 5. С. 394.
<https://doi.org/10.1134/S0021364010170182>
13. *Тихонов А.М.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 2. P. 024512.
<https://doi.org/10.1063/1.3056663>
14. *Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О. и др.* // ЖЭТФ 2021. Т. 159. № 1. С. 5.
<https://doi.org/10.31857/S0044451021010016>
15. *Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О. и др.* // Письма в ЖЭТФ 2016. Т. 104. № 12. С. 880.
<https://doi.org/10.1134/S0021364016240139>
16. *Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 7. С. 530.
<https://doi.org/10.1134/S0021364015190157>
17. *Helm C.A., Tippmann-Krayer P., Möhwald H. et al.* // Biophys. J. 1991. V. 60. № 6. P. 1457.
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(91\)82182-8](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(91)82182-8)
18. *Delcea M., Helm C.A.* // Langmuir 2019. V. 35. № 26. P. 8519.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04315>
19. *Chen X., Lenhart S., Hirtz M. et al.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 6. P. 393.
<https://doi.org/10.1021/ar600019r>
20. *Purrucker O., Förtig A., Lüdtkke K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 4. P. 1258.
<https://doi.org/10.1021/ja045713m>
21. *Kaur H., Yadav S., Srivastava A.K. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 34095.
<https://doi.org/10.1038/srep34095>
22. *Lewis R.N., McElhaney R.N.* // Biophys. J. 2000. V. 79. № 4. P. 2043.
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(00\)76452-6](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(00)76452-6)
23. *Kozhevnikov I.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 508. № 3. P. 519.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01512-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01512-2)
24. *Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2021. Т. 64. № 1. С. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0020441221010139>
25. *Honkimäki V., Reichert H., Okasinski J.S., Dosch H.* // J. Synchrotron Rad. 2006. V. 13. № 6. P. 426.
<https://doi.org/10.1107/s0909049506031438>
26. *Ponchut C., Rigal J.M., Clément J. et al.* // J. Instrumentation. 2011. V. 6. P. C01069.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/6/01/C01069>
27. *Kozhevnikov I.V., Peverini L., Ziegler E.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 12. P. 125439.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125439>
28. *Wong P.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 11. P. 7417.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.32.7417>
29. *Kanwal R.P.* Generalized Functions: Theory and Technique. 2nd ed. Boston: Birkhäuser Verlag, 1998.
30. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. № 2. P. 359.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
31. *Nocedal J., Wright S.* Numerical Optimizatон. 2nd ed. New York: Springer, 2006.
32. *Oliphant T.E.* // Comput. Sci. Eng. 2007. V. 9. № 3. P. 10.
<https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.58>
33. *Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C.* // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1993. V. 54. № 2. P. 181.
<https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>
34. *Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K. et al.* // Phys. Rep. 1994. V. 246. № 5. P. 251.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0370-1573(94)90046-9)
35. *Möhwald H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. P. 441.
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002301>
36. *Hanley L., Choi Y., Fuoco E.R. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 203. P. 116.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02183-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02183-3)
37. *Buff F.P., Lovett R.A., Stillinger F.H.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. № 15. P. 621.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.621>
38. *Braslau A., Deutsch M., Pershan P.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 2. P. 114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.114>
39. *Als-Nielsen J.* // J. Phys. B. Condens. Matter. 1985. V. 61. № 4. P. 411.
<https://doi.org/10.1007/BF01303545>
40. *Schalke M., Lösche M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2000. V. 88. № 1–2. P. 243.
[https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(00\)00047-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(00)00047-6)
41. *Тихонов А.М.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 131. № 5 (11). С. 821.
<https://doi.org/10.1134/S1063776120100088>
42. *Tostmann H., DiMasi E., Pershan P.S. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 2. P. 783.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.783>
43. *Pandit S.A., Berkowitz M.L.* // Biophys. J. 2002. V. 82. № 4. P. 1818.
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(02\)75532-x](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(02)75532-x)
44. *Petrache H.I., Tristram-Nagle S., Gawrisch K. et al.* // Biophys. J. 2004. V. 86. № 3. P. 1574.
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(04\)74225-3](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(04)74225-3)
45. *Lo'pez Cascales J., García de la Torre J., Marrink S.J., Berendsen H.J.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 7. P. 2713.
<https://doi.org/10.1063/1.470992>
46. *Ermakov Y.A., Asadchikov V.E., Roschin B.S. et al.* // Langmuir 2019. V. 35. № 38. P. 12326.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01450>
47. *Tarek M.* // Biophys. J. 2005. V. 88. № 6. P. 4045.
<https://doi.org/10.1529/biophysj.104.050617>
48. *Ruocco M.J., Shipley G.G.* // Biochim. Biophys. Acta. 1982. V. 691. № 2. P. 309.
[https://doi.org/10.1016/0005-2736\(82\)90420-5](https://doi.org/10.1016/0005-2736(82)90420-5)

49. Асадчиков В.Е., Волков В.В., Волков Ю.О. и др. // Письма в ЖЭТФ 2011. Т. 94. № 7. С. 625. <https://doi.org/10.1134/S0021364011190040>
50. Cevc G., Watts A., Marsh D. // Biochemistry. 1981. V. 20. № 17. P. 4955. <https://doi.org/10.1021/bi00520a023>
51. Demel R.A., Paltauf F., Hauser H. // Biochemistry 1987. V. 26. № 26. P. 8659. <https://doi.org/10.1021/bi00400a025>
52. Danauskas S.M., Ratajczak M.K., Ishitsuka Y. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. № 10. P. 103705. <https://doi.org/10.1063/1.2796147>

CHAIN-MELTING PHASE TRANSITION IN A LAMELLAR FILM OF DIMYRISTOYL-PHOSPHATIDYLSERINE ON THE SURFACE OF A SILICA HYDROSOL

© 2024 A.M. Tikhonov^{a,*}, Yu.O. Volkov^a, A.D. Nuzhdin^a, B.S. Roshchin^a, V.E. Asadchikov^a

P.L. Kapitza Institute for Physical Problems Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

**e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru*

Structural dynamics of multilayer of dimyristoyl-phosphatidylserine formed on the surface of silica sol with 5 nm nanoparticles size has been investigated by X-ray reflectometry and grazing-incidence diffraction at 71 keV photon energy. Combined model-based and modelless analysis of reflectometry data revealed the structure consisting of a surface monolayer and a stack of lamellar bilayers sandwiched between water layers, with a spatial period of ~ 150 Å. With increase in temperature above the chain-melting point the surface monolayer is observed to transition from a surface crystal phase with minimal area-per-lipid value of (40 ± 1) Å² to a disordered liquid phase with estimated area-per-lipid value of (52 ± 2) Å². Under low temperatures both monolayer and bilayer slabs contain 5 to 8 H₂O molecules bound to lipid PS-fragment; however, above the melting point the amount of contained water rises to about 14 molecules per bilayer headgroup.

ВЫБОР МИШЕНИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. М. С. Лукасов¹, Н. А. Архарова¹, А. С. Орехов¹, Т. С. Камилов², В. В. Клечковская^{1,*}

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

²Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

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

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

Магнетронным распылением из трех видов мишеней получены тонкие пленки силицидов марганца на слюде. Микроструктура и элементный состав мишеней и пленок исследованы методами растровой электронной микроскопии и дифракции электронов на отражение. Фазовый состав и структуру пленок по толщине (поперечные срезы) контролировали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что при осаждении пленок из поли- и монокристаллической мишеней высшего силицида марганца, в отличие от мишени из спеченных порошков Mn и Si, после последующего отжига при температуре 800 К и давлении 10^{-3} Па в течение 1 ч можно получить поликристаллические пленки высшего силицида марганца состава Mn_4Si_7 .

DOI: 10.31857/S0023476124030144, EDN: XOCJCW

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические преобразователи энергии нашли применение в различных областях человеческой деятельности [1]. Они используются как для охлаждения, так и для получения электрической энергии [2]. Препятствием к широкому применению существующих термоэлектрических генераторов является их невысокий КПД, который для большинства не превышает 10%, а также дефицитность и токсичность исходных компонентов традиционных термоэлектриков [2]. В то же время термоэлектрические генераторы незаменимы для электропитания космических аппаратов, работающих в дальнем космосе, подводных лодок и прочих удаленных объектов [3]. Поиск новых материалов, обладающих термоэлектрическими свойствами, продолжается.

Перспективными кандидатами для массового производства различных термоэлектрических устройств являются материалы на основе силицидов металлов, так как они не содержат токсичных компонентов и не представляют опасности для окружающей среды как при работе, так и при утилизации [4]. Среди них соединения на основе

высшего силицида марганца (ВСМ) с общей формулой $MnSi_{1.70-1.75}$ рассматриваются как перспективный термоэлектрический материал в средне- и высокотемпературной области вплоть до 900 К. По электрическим свойствам ВСМ является самолегированным полупроводником с высокой концентрацией носителей тока ($p \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) в широкой области температур и относительно низкой подвижностью ($\mu \sim 10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $T = 300 \text{ К}$) [5–7]. Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерной величиной термоэлектрической добротности $ZT = S^2T\sigma/\kappa$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, κ – теплопроводность, T – температура. Первые термоэлектрические устройства создавались на основе монокристаллов ВСМ, выращенных из расплава методами Чохральского или Бриджмена. Максимальные значения добротности ВСМ $\sim 0.5-0.9$ [5, 6]. Разброс значений может быть связан с разной концентрацией выделений вторичной фазы моносилцида марганца $MnSi$, которая всегда присутствует в монокристаллах ВСМ.

Поликристаллический ВСМ, получаемый холодным и горячим прессованием при повышенном

давлении, механическим сплавлением и спеканием в разряде показывал значение добротности не выше 0,45 [7–10]. Этими методами стремились получить наноструктурированный материал со множеством границ раздела между нанокристаллами, однако в керамиках с малым размером зерна при пониженных величинах теплопроводности не удавалось достичь хороших значений электропроводности, а в случае увеличения зерен возрастание электропроводности и повышение коэффициента Зеебека не компенсировались значениями теплопроводности, поэтому добротность оставалась довольно низкой.

Поскольку вся современная техника имеет тенденцию к миниатюризации [11], в последнее десятилетие возрос интерес к тонкопленочным системам с термоэлектрическими свойствами. Ранее было показано, что тонкие пленки силицидов металлов обладают большим потенциалом как материал для оптоэлектроники, микро-, нано-, фотоэлектроники и других областей современной науки и техники, существенно расширяя область применения этих соединений [12]. Формирование пленок ВСМ проводили методами молекулярно-лучевой эпитаксии, диффузионного легирования монокристаллических подложек кремния марганцем из парогазовой фазы в вакуумированной кварцевой ампуле и в проточном кварцевом реакторе [13–16]. Результаты измерений, проведенных на тестовых образцах, показали, что пленки ВСМ обладают рядом преимуществ: химически стойки к агрессивной среде и не требуют защиты; абсолютный коэффициент термоэдс достигает 290–360 мкВ/К, что в 1,5–2 раза больше, чем у объемных кристаллов ВСМ; пленки имеют широкий диапазон рабочей температуры 250–600 К. Наконец, на основе планарной технологии были созданы лабораторные макеты различных конструкций пленочных термоэлементов [17]. Однако такие “лабораторные” методы формирования пленок ВСМ практически невозможно встроить в технологические цепочки для промышленного создания устройств, включающих в себя тонкие термоэлектрические слои.

Поэтому внимание исследователей привлек метод магнетронного распыления [18]. Магнетронное распыление – это технология осаждения с использованием газовой плазмы, которая генерируется и ограничивается пространством, содержащим распыляемый материал; освобожденные атомы проходят через вакуумную камеру ($P \approx 1,2 \cdot 10^{-6}$ Торр) и осаждаются на подложке, образуя тонкую пленку. Известно, что выбор мишени один из определяющих параметров данного метода, и должным образом выбранная и изготовленная мишень не вызовет никаких отклонений в процессе напыления тонкопленочных покрытий. Следует иметь в виду и тот факт, что в пределах области гомогенности ВСМ возможно образование большого набора

кристаллических фаз (фазы Новотного). Поэтому чтобы проводить корректную интерпретацию зависимости мишень → структура пленок → электрофизические свойства, для целенаправленного выбора условий эксперимента необходим детальный всесторонний анализ как структуры мишеней, так и получаемых пленочных структур.

В настоящей работе с целью выбора способа приготовления мишени для получения пленок со структурой Mn_4Si_7 магнетронным распылением представлены результаты исследования кристаллической структуры и состава трех видов мишеней и тонких пленок, осажденных на свежие сколы слюды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения термоэлектрических тонких пленок ВСМ использовали метод магнетронного распыления мишеней из высшего силицида марганца. Процесс распыления проводили в модернизированной рабочей камере установки УВН-75Р-1 после достижения стартовой степени вакуума $\sim 10^{-3}$ Па и напуска чистого технического аргона на уровне $(1-3) \times 10^{-1}$ Па. Напряжение на катоде составляло –700–1000 В, ток разряда ~ 1 А, время распыления – от трех до семи минут, расстояние от катода до оснастки с образцами – 80–100 мм.

Источником распыляемого материала служили специально подготовленные мишени трех вариантов изготовления: мишень 1 готовили в форме диаметром 76 мм из спрессованной под давлением смеси порошков Mn и Si в стехиометрическом соотношении 1:2, в вакууме 10^{-1} – 10^{-2} Па путем последующего медленного нагревания под давлением до максимальной температуры 1100°C в течение 1 ч; мишень 2 готовили аналогично образцу 1, но из порошка дисилицида марганца (PubChem 6336881, массовая доля основного вещества не менее 96%); для мишени 3 использовали квадратные пластины толщиной 1 мм, вырезанные из монокристалла ВСМ, выращенного методом Бриджмена в лаборатории термоэлектрических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе [19] (рис. 1). В качестве подложек использовали свежие сколы слюды $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (СТА ГОСТ 13750-78). Пленки осаждали на холодные подложки и затем подвергали нагреву до 800 К при давлении 10^{-1} Па.

Микроструктуру, химический и фазовый состав поверхности мишеней и осажденных на подложки пленок (до и после отжига) на микро- и наномасштабе исследовали методами электронной дифракции (ЭД) на отражение в электронографе ЭМР-102 ($U = 10$ – 100 кэВ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе FEI Quanta 200 3D и автоэмиссионном растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios с ускоряющими напряжениями 5–30 кэВ с приставками рентгеновской



Рис. 1. Внешний вид ВСМ-мишеней 1–3 (а–в).

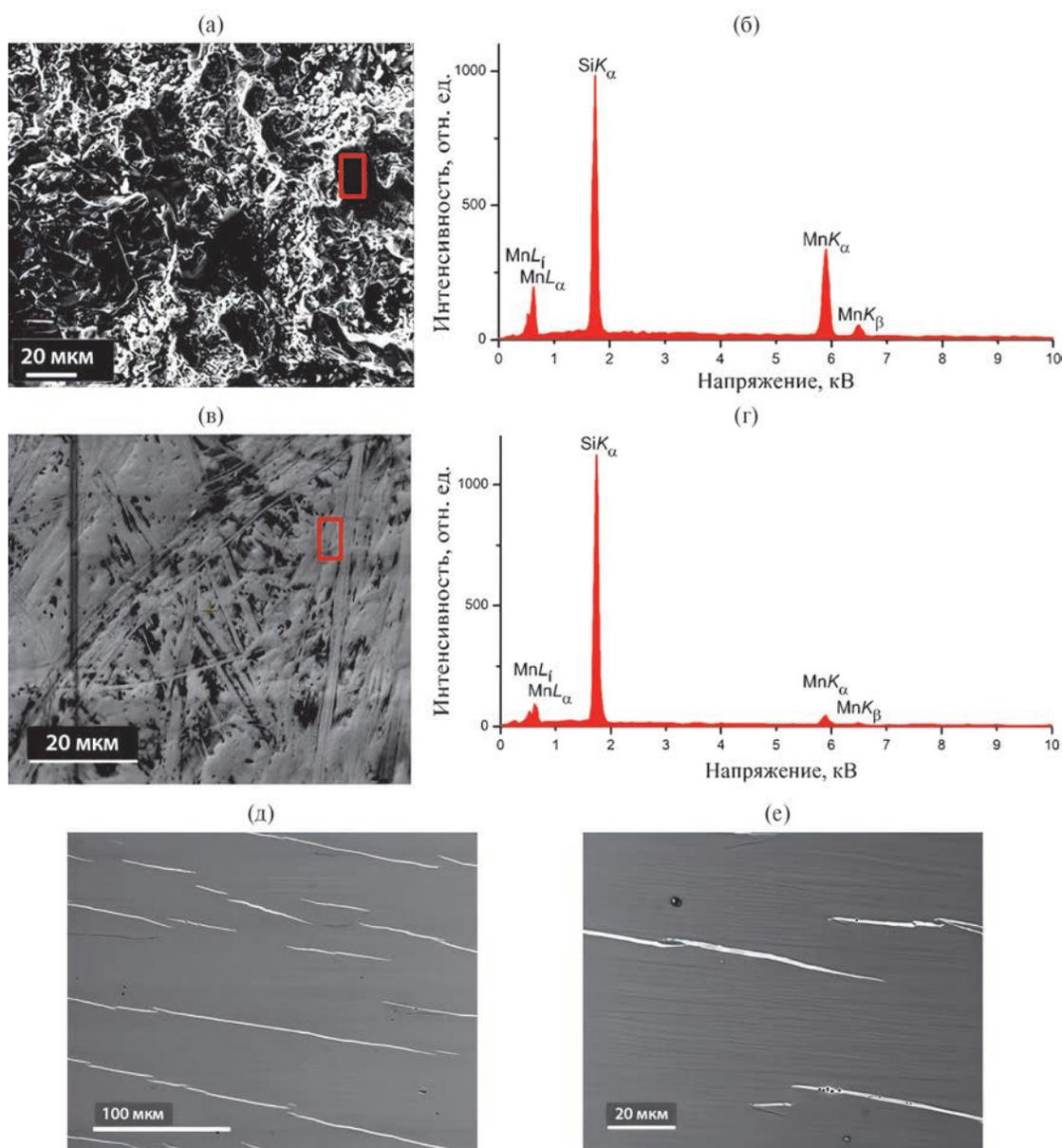


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности мишени 1 (а), EDX-спектр (б), РЭМ-изображение поверхности мишени 2 (в), EDX-спектр (г), РЭМ-изображение поверхности мишени 3 (д, е) – монокристалл Mn_4Si_7 , с выделениями кубического моносилцида марганца (светлые полосы).

энергодисперсионной (EDX) спектрометрии с Si(Li)-детектором. Тонкие поперечные срезы пленок изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tescan Osiris с ускоряющим напряжением $U = 200$ кэВ. Обработку и интерпретацию полученных данных проводили с помощью программ Gatan Digital Micrograph (GATAN), JEMS [20], ESPRIT (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура мишеней. Анализ морфологии поверхности и элементного состава подготовленных мишеней проводили методом РЭМ. На рис. 2а приведено РЭМ-изображение поверхности мишени 1, имеющей неровный рыхлый рельеф. По данным рентгеновской спектрометрии в составе мишени присутствуют марганец и кремний, соотношение которых в разных точках образца

существенно отличается от соотношения 1:2, заложенного в исходной смеси порошков. Кроме того, повсеместно присутствует сигнал кислорода и небольшого количества углерода (рис. 2б). Поверхность мишени 2 также рыхлая, но спектральный анализ указывает только на марганец и кремний (рис. 2в, 2г). Мишень 3 представляет собой набор плотно прилегающих друг к другу пластин монокристалла Mn_4Si_7 . На РЭМ-изображениях, снятых при разном увеличении, видны промежуточные слои кубической фазы моносилцида, которыми, как известно, разрешается при росте несоответствующая структура тетрагонального кристалла Mn_4Si_7 (рис. 2д, 2е) [13, 15].

Структура осажденных пленок. Получены РЭМ-изображения, ЭД-спектры и картины дифракции электронов на отражение от поверхностей осажденных пленок до и после их последующего нагрева до температуры 800 К при давлении 10^{-3} Па

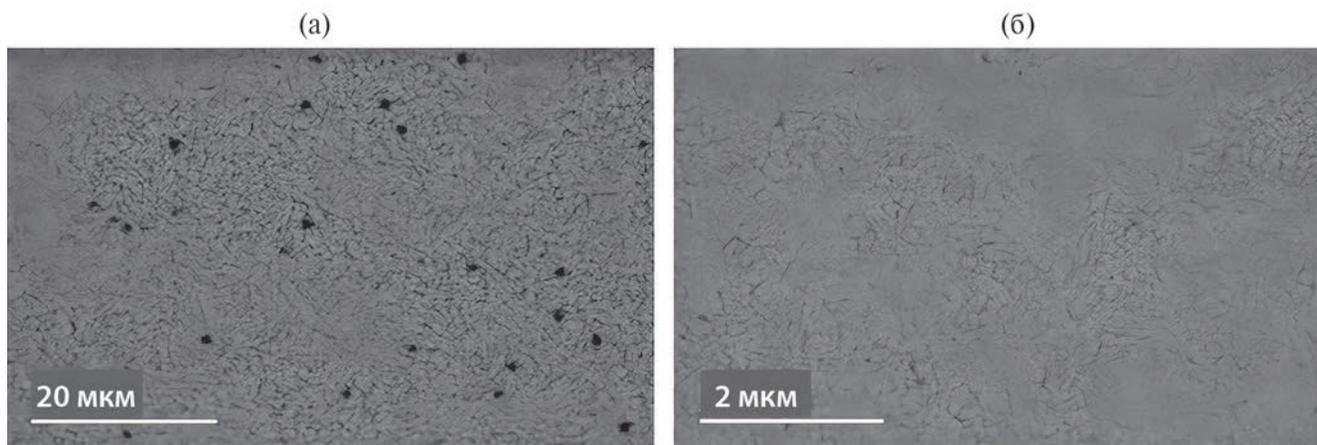


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности осажденной пленки (мишень 1) до (а) и после (б) нагрева.

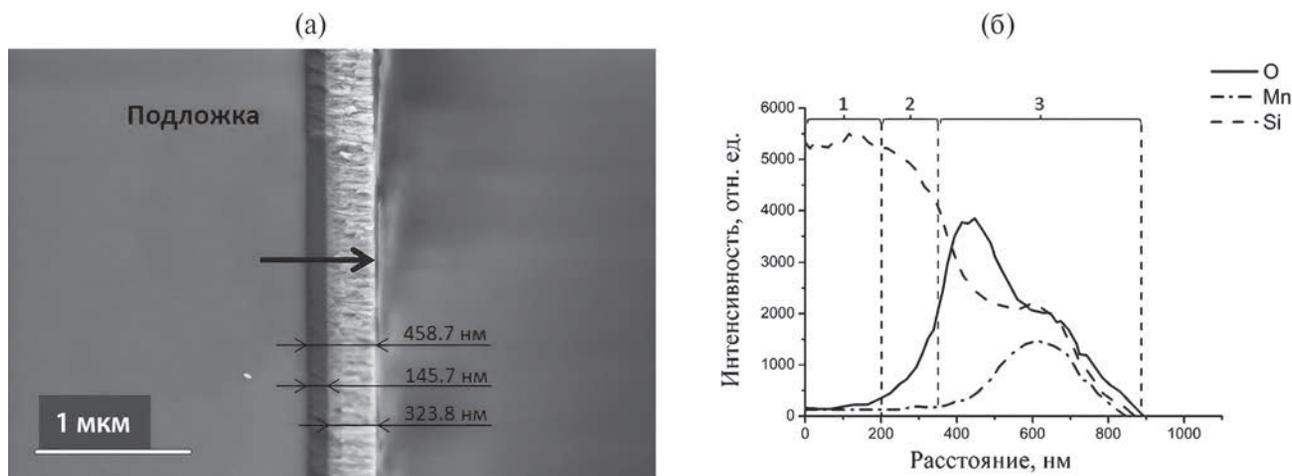


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола отожженной пленки (мишень 1) (а); профили распределения Mn, Si, O вдоль линии, перпендикулярной поверхности пленки: 1 – подложка, 2 – переходная область, 3 – пленка (б).

в течение 1 ч. Из РЭМ-изображений (рис. 3а) поверхностей полученных пленок следует, что непосредственно после напыления микроструктура пленок имеет большое количество пор диаметром до ~200 нм (в основном 120–150 нм), а в процессе нагрева микроструктура пленок становится более плотной и однородной, поры практически исчезают (рис. 3б).

На рис. 4а представлено РЭМ-изображение поперечного скола образца с пленкой, осажденной при распылении мишени 1 и затем отожженной. После отжига толщина пленки составила ~460 нм, на границе с подложкой видна переходная область толщиной ~145 нм. Выше отмечалось, что ЭД-спектры от этой мишени демонстрируют присутствие в ней марганца, кремния, кислорода и углерода, что может негативно сказываться на химическом составе получаемой пленки. По профилям распределения Mn, Si и O вдоль линии, перпендикулярной поверхности пленки (рис. 4б), можно видеть, что вблизи границы пленка–подложка формируется слой оксида кремния, а затем в составе пленки присутствуют все три элемента, неравномерно распределенные по ее толщине.

Дифракционные картины на отражение указывают на аморфную структуру образца. Таким образом, при осаждении из мишени 1 кристаллической фазы ВСМ не получено.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные о структуре пленок, осажденных из мишени 2. Видно, что Mn и Si равномерно распределены по толщине осажденной пленки, ее структура аморфная. Аналогичный результат получен для пленки, распыленной из мишени 3. Дифракционные картины на отражение от отожженных пленок, осажденных из мишеней 2 и 3, показали формирование поликристаллической структуры ВСМ (фаза Mn_4Si_7), что подтверждается хорошим согласованием расчетной дифракционной картины, наложенной на экспериментальную электронограмму (рис. 5д). Формирование ВСМ по всей толщине пленки подтверждается профилями по элементам Mn, Si и O (рис. 5е) и исследованием структуры образца (мишень 2) в ПЭМ (рис. 6а). На поверхность пленки перед утонением был напылен укрепляющий слой платины. ЭД-профили (рис. 6б), прописанные сканированием вдоль стрелки (рис. 6а), показали, что формируется пленка силицида

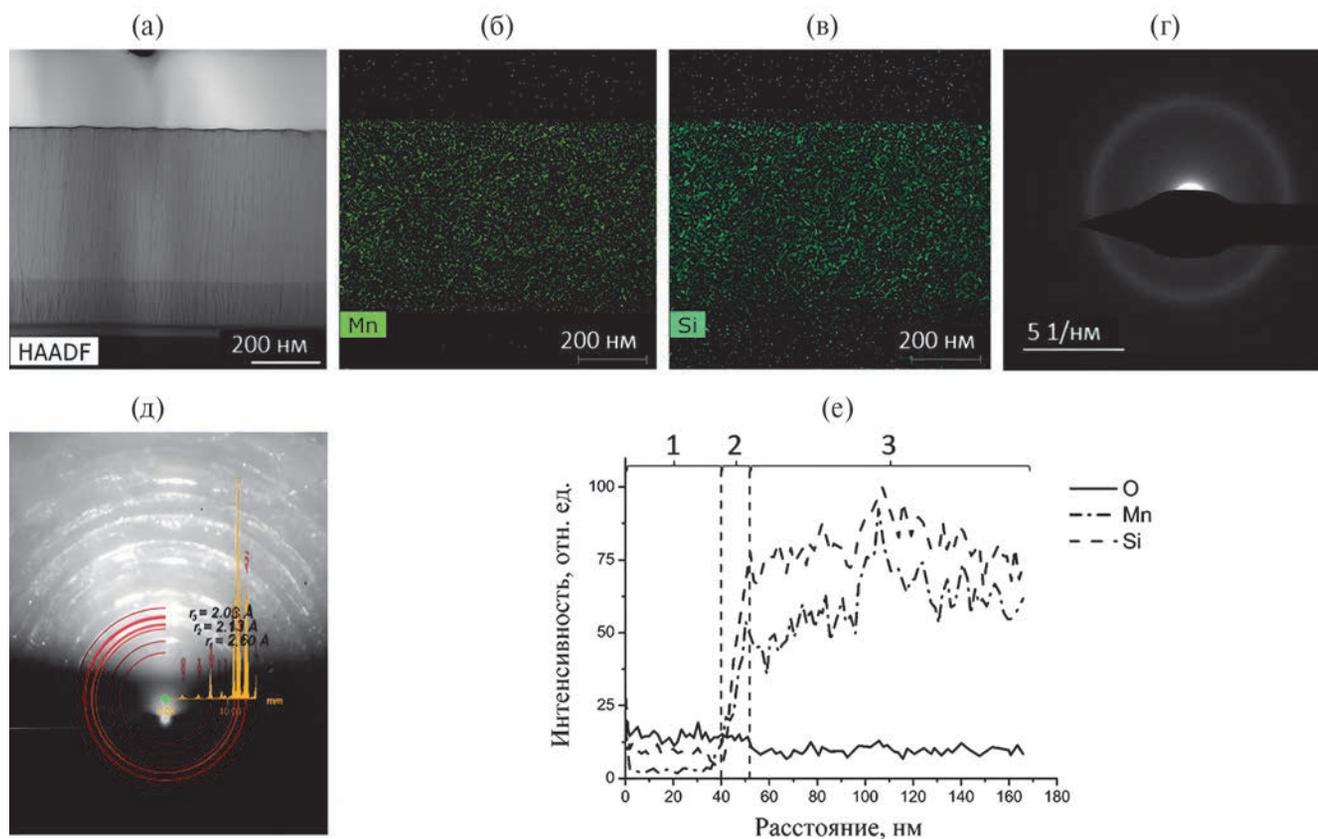


Рис. 5. ПРЭМ-изображение тонкой ламеллы, вырезанной из неотожженной пленки, осажденной из мишени 2 (а); карты распределения марганца (б), кремния (в) и дифракционная картина на просвет (г). Электронограмма на отражение от поверхности отожженной пленки с наложением теоретических отражений от фазы Mn_4Si_7 (д). Профили распределения Mn, Si и O по толщине пленки: 1 – подложка, 2 – переходная область, 3 – пленка (е).

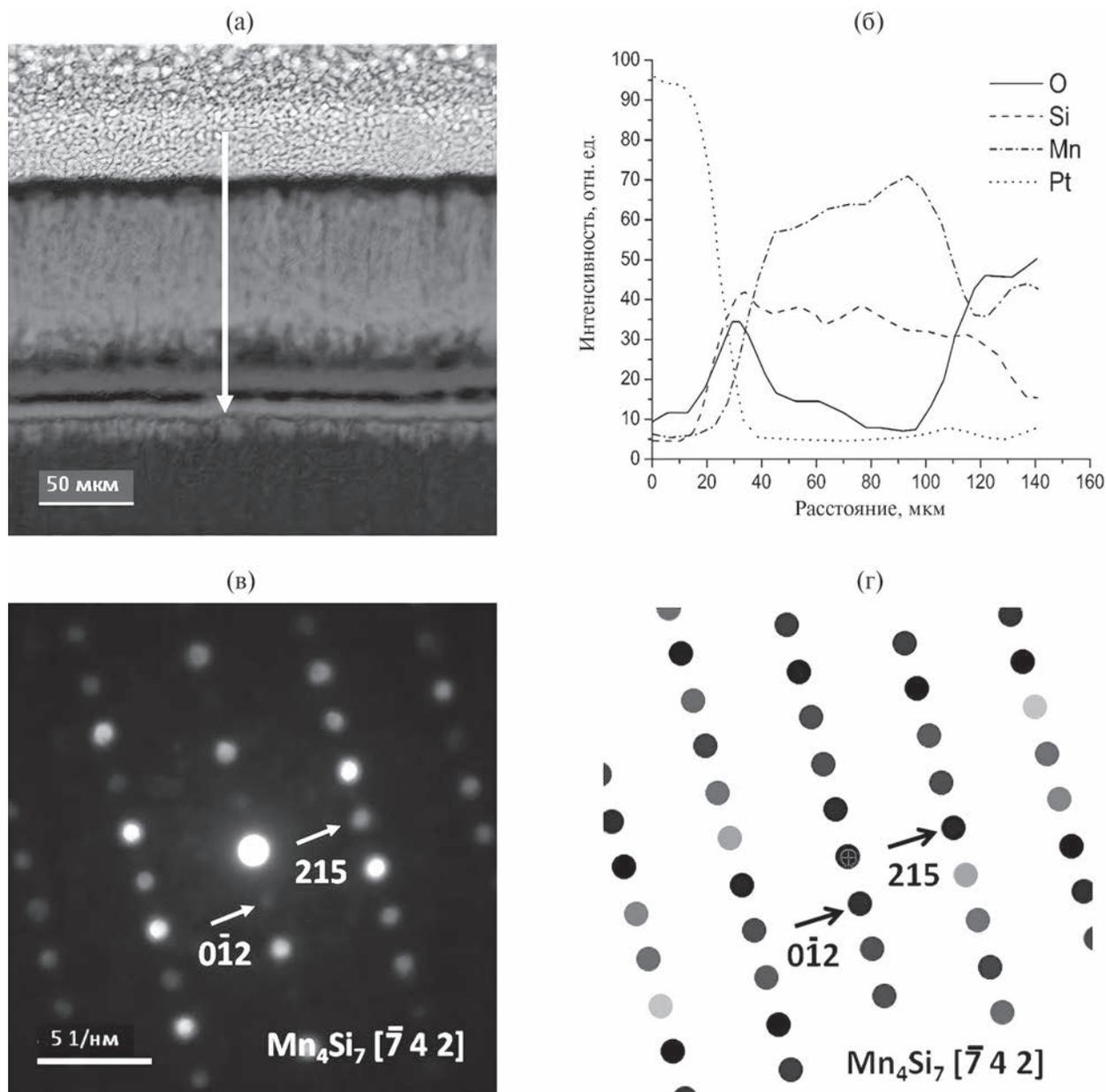


Рис. 6. ПЭМ-изображение тонкой ламели из отожженной пленки (мишень 2) (а). Профили распределения элементов вдоль стрелки на рис. ба (платина напылена на поверхность пленки для укрепления образца при утончении) (б). Экспериментальная (в) и расчетная (г) дифракционные картины на просвет, подтверждающие формирование в пленке кристаллической фазы Mn_4Si_7 .

марганца с небольшой примесью кислорода вблизи границы с подложкой. ЭД-анализ образца на просвет показал хорошее соответствие экспериментальной и расчетных дифракционных картин для фазы Mn_4Si_7 в ориентации $[\bar{7} 4 2]$ (рис. 6в, 6г). Таким образом, продемонстрирована возможность формирования кристаллической пленки Mn_4Si_7 при магнетронном распылении мишеней 2 и 3, сформированных из коммерческого порошка ВСМ и тонких пластин монокристалла ВСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнении результатов исследования методами электронной микроскопии структуры пленок силицидов марганца, осажденных магнетронным распылением из трех видов мишеней на холодные подложки и отожженных затем в течение 1 ч при температуре 800 К и давлении 10^{-3} Па, установлена зависимость структуры и состава тонкопленочного силицидного слоя от исходных компонентов и кристаллической структуры мишени. Показано, что

тонкие поликристаллические пленки Mn_4Si_7 могут быть получены распылением мишеней, сформированных из моно- и поликристаллического материала ВСМ.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шостаковский П. // Компоненты и технологии. 2009. № 12. С. 120.
2. Шостаковский П. // Компоненты и технологии. 2010. № 12. С. 131.
3. Пустовалов Ю.П., Панкин М.И., Прилепо Ю.П. и др. // Космическая техника и технологии. 2016. № 1 (12). С. 517.
4. Федоров М.И. Физические принципы разработки термоэлектрических материалов на основе соединений кремния. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. С.-П.: ФТИ им. Иоффе РАН, 2007.
5. Zaitsev V.K., Rowe D.M. // CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press. 1995. P. 299.
6. Simkin B.A., Hayashi Y., Inui H. // Intermetallics. 2005. V. 13. P. 1225.
7. Chen X., Weathers A., Moore A. et al. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. № 6. P. 1564.
8. Zhou A.J., Zhao X.B., Zhu T.J. et al. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 1072.
9. Itoh T., Yamada M. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 925.
10. Иванова Л.Д. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1065.
11. Кульбачинский В.А. Физика наносистем. М.: Физматлит, 2022. 786 с.
12. Bekpulatov I.R., Shomukhammedova D.S., Shukurova D.M., Ibragimova B.V. // E3S Web of Conferences. 2023. V. 365. P. 05015. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202336505015>
13. Mogilatenko A., Falke M., Teichert S. et al. // Microelectron. 2002. V. 64. P. 211.
14. Клечковская В.В., Камилев Т.С., Адашева С.Т. и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 894.
15. Суворова Е.И., Клечковская В.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 855.
16. Орехов А.С., Камилев Т.С., Орехов А.С. и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 37. <http://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44547.06>
17. Камилев Т.С., Клечковская В.В., Шарипов Б.З. и др. Электрические и фотоэлектрические свойства гетерофазных структур на основе кремния и силицидов марганца. Ташкент: Меридиус, 2014. 179 с.
18. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 544 с.
19. Kamilov T.S., Rysbaev A.S., Klechkovskaya V.V. et al. // Applied Solar Energy. V. 55. P. 380. <http://doi.org/10.3103/S0003701X19060057>
20. Stadelmann P. JEMS electron microscopy simulation software. 2017. <https://www.jems-swiss.ch/>

SELECTING A TARGET FOR OBTAINING FILMS OF HIGHER MANGANESE SILICIDE USING MAGNETRON SPUTTERING

© 2024 M.S. Lukasov^a, N.A. Arkharova^a, A.S. Orekhov^a, T.S. Kamilov^b, V.V. Klechkovskaya^{b,*}

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," 119333, Moscow, Russia

^bTashkent State Technical University named after Islam Karimov, 700095, Tashkent, Uzbekistan

*e-mail: klechvv@crys.ras.ru

A film of manganese silicides on mica was obtained using a magnetron sputter from three types of targets. Microstructure and elemental composition of targets and films studied by scanning electron microscopy and electron reflection diffraction methods. The phase composition and texture of films by thickness (cross sections) were controlled by scanning and transmission electron microscopy. It has been shown that when depositing films from a poly- and single-crystalline target of higher manganese silicide, in contrast to a target of sintered Mn and Si powders, after successive annealing at a temperature of 800 K and a temperature of 10^{-3} Pa for 1 hour, polycrystalline films of higher silicide can be obtained. manganese composition Mn_4Si_7 .

ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ГЕЛИЯ В КРЕМНИЙ

© 2024 г. П. А. Александров¹, О. В. Емельянова², С. Г. Шемардов¹, Д. Н. Хмеленин²,
А. Л. Васильев^{1,2,*}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 15.09.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Рассмотрены закономерности изменения морфологии поверхности и развития пористой структуры монокристаллического кремния в зависимости от режимов ионной имплантации и отжига. Определены критические дозы имплантации для образцов до и после постимплантационного отжига, при которых наблюдается эрозия поверхности: имплантация ионами гелия до флюенса ниже $3 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{см}^2$ без пост-имплантационного отжига не изменяет морфологию поверхности монокристаллического кремния; отжиг образцов, имплантированных флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{см}^2$ и выше, вызывает флекинг (образование чешуек (отслоение)).

DOI: 10.31857/S0023476124030155, EDN: ХОВНKR

ВВЕДЕНИЕ

Создание пористых структур методом имплантации ионами гелия очень привлекательно для технологий современной электроники. Наиболее исследованным в настоящей момент является применение пористых структур для решения проблем оптоэлектроники и геттерирования металлических примесей в кремнии [1–3]. В связи с этим большинство работ в данной области посвящено ионной имплантации кремния средними и малыми дозами ионов гелия [1–17]. Отметим, что использование высокодозной имплантации в сочетании с высокотемпературным отжигом позволяет создавать приповерхностные слои с развитой пористостью, открывая новые возможности для производства структур кремния-на-изоляторе (SOI) и кремний-ни-на-чем (SON) [18].

В ходе многочисленных экспериментов по имплантации малых и средних доз [2, 3, 5, 7, 8, 11, 13] гелия были установлены основные закономерности зарождения и эволюции пористости в кремнии в зависимости от дозы и температуры имплантации, длительности и температуры постимплантационного отжига. Известно, что при низких флюенсах имплантации ($\leq 5 \times 10^{15}$) образовавшиеся He_mV_n -кластеры диссоциируют при низких температурах [19], препятствуя образованию

пузырьков. При высоких флюенсах ($\geq 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) зарождение пузырьков происходит непосредственно во время ионной имплантации [2, 7, 20]. Увеличение флюенса имплантации вызывает не только рост пузырьков, но и увеличение концентрации гелия в решетке, дополнительно увеличивающего напряжения в поверхностном слое. При достижении критического флюенса высокие напряжения в тонком имплантированном слое приводят к поверхностной эрозии по механизмам блистеринга (всплывания) и флекинга (образования чешуек (отслоения)) [21–24]. Несмотря на большой объем проведенных исследований по ионной имплантации кремния гелием, данные об изменении морфологии поверхности кремния в процессе формирования и эволюции пористости практически отсутствуют. Высокотемпературный отжиг (300–1000°C) имплантированного гелием кремния вызывает снижение объемной плотности и увеличение размера гелиевых пузырьков, которые происходят по механизму миграции/коалесценции [12, 16] или при совместной активации механизмов переконденсации и миграции/коалесценции [17]. В отличие от металлов, при увеличении температуры одновременно с ростом размеров пузырьков в кремнии происходит десорбция атомов гелия как из пузырьков, так и из материала в целом [1, 2, 4, 6, 9, 10, 16]. Десорбция гелия в зависимости

от его концентрации в пузырьках может начинаться при относительно низких ($\sim 700^\circ\text{C}$) температурах [1, 6, 9, 10, 16, 25]. В связи с этим наблюдаемые полости, образующиеся в результате имплантации гелием и последующего высокотемпературного отжига, могут содержать различное количество гелия или не содержать его вовсе. Поскольку электронно-микроскопические изображения не позволяют различить, является ли полость газонаполненной (пузырьком) или свободной от газа (порой), будем употреблять термин поры/пузырьки, чтобы описать полости безотносительно количества содержащегося в них газа.

Таким образом, ожидается, что при высокодозной имплантации кремния ионами гелия с последующим постимплантационным отжигом финальная пористая структура будет представлена массивами пузырьков различной морфологии и размера. При этом сохранение целостности поверхности, необходимое для создания структур типа SOI и SON, не очевидно, и будет в большой степени определяться параметрами сформированной пористости и, как следствие, режимами имплантации и отжига. Основной задачей настоящей работы является одновременное исследование закономерностей изменения морфологии поверхности и параметров пористости кремния при высокодозной имплантации ионами гелия и последующего отжига в различных режимах и определение критических параметров имплантации, ниже которых не происходит нарушения поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы и методика ионной имплантации. Монокристаллические пластины (100)Si были имплантированы в сканирующем режиме ионами He^+ с энергией 50 кэВ флюенсами $(1-3) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ на установке ИЛУ-100 (Россия). Согласно расчетам с использованием программного пакета SRIM-2013 [26] в режиме полных каскадов ($E_d(\text{Si}) = 20.5 \text{ эВ}$ [27]) пик повреждений и проективный пробег ионов He^+ с энергией 50 кэВ лежат на глубине 401 и 460 нм соответственно. Увеличение

флюенса от 1 до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению максимальной концентрации гелия от 8.7 до 26.2 ат. % и повреждающей дозы от 7.3 до 21.7 сна (рис. 1, табл. 1).

Сканирование образцов пучком ионов гелия проводили одновременно в горизонтальной и вертикальной плоскостях: в горизонтальной плоскости с помощью электростатического отклонения пучка, в вертикальной – механическим методом. Вследствие относительно медленного механического сканирования пучком поверхности образцов в вертикальной плоскости в процессе имплантации происходил циклический нагрев образцов от 100 до 160°C . Циклическое изменение температуры приводило к циклическому изменению давления газа в пузырьках и, как следствие, к изменению механических свойств кремния из-за малоциклового усталости материала. Постимплантационный отжиг образцов был выполнен в кварцевой печи в атмосфере азота при температуре 1000°C в течение 1 ч. Для исследования влияния температуры на эрозию поверхности провели дополнительный отжиг образца, имплантированного флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при температуре 700°C .

Методы исследования. Исследование топографии поверхности монокристаллического кремния после ионной имплантации и отжигов проводили с использованием растрового электронно-ионного микроскопа (РЭМ) Scios (ThermoFisher Scientific, США) в режиме вторичных электронов. Подготовку поперечных срезов для исследований методом просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ соответственно) осуществляли методом lift-out с помощью фокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США). Во избежание повреждения поверхности перед подготовкой поперечного среза на поверхность образцов был напылен защитный слой Pt толщиной ~ 1 мкм. Полученные поперечные срезы были ориентированы параллельно плоскостям $\{110\}$ Si. Исследования поперечных срезов осуществляли методами ПЭМ и ПРЭМ на микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific, США),

Таблица 1. Расчетные значения максимальной концентрации He и повреждающей дозы после имплантации образцов Si ионами He^+ в различных режимах

Флюенс имплантации, см^{-2}	Проективный пробег ионов $\text{He}^+(R_p)$, нм	Максимальная концентрация He, ат. %	Пик повреждений, нм	Максимальная повреждающая доза, сна
1×10^{17}	460	8.7	400	7.3
2×10^{17}		17.5		14.5
3×10^{17}		26.2		21.7

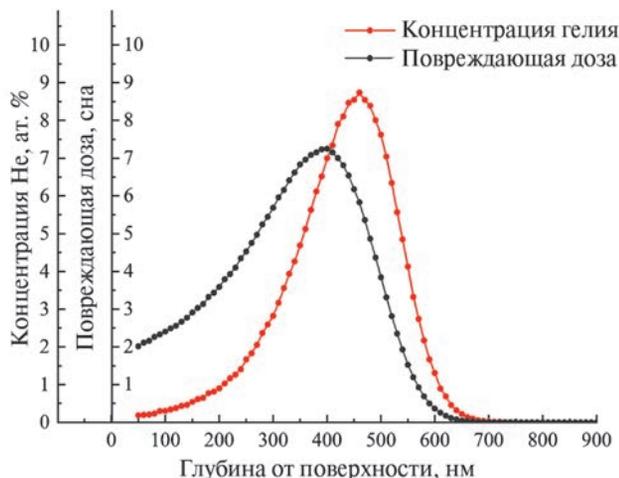


Рис. 1. Профили распределения внедренного He и повреждающей дозы по глубине образца Si, имплантированного флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemiSTEM, Bruker, США). Для обработки и анализа изображений использовали программные пакеты Gatan Digital Micrograph (Gatan, США), ImageJ (Plugin Weka trainable segmentation [28]) и ESVision (FEI, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растровая электронная микроскопия. Исследования морфологии поверхности имплантированных образцов показали, что имплантация с одновременным циклическим нагревом ионным пучком до флюенса $< 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к поверхностной эрозии. Начиная с флюенса $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит разрушение поверхности по механизму флекинга (рис. 2а, 2б). Поврежденные области достигают размеров $\sim 5620 \text{ мкм}^2$. После отжига при 700°C (рис. 2в, 2г) поврежденные участки поверхности наблюдаются после имплантации флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{см}^2$. Наибольший размер поврежденных участков составляет $\sim 110 \text{ мкм}^2$, причем в таких участках обнаруживается открытая пористость с размерами пор/пузырьков от 10 до 160 нм. Значительная часть пор/пузырьков имеет нерегулярную форму, указывая на происходящую в процессе отжига коалесценцию. После отжига при температуре 1000°C (рис. 2д, 2е) также наблюдаются признаки интенсивного флекинга, наибольший размер поврежденных участков составляет $\sim 140 \text{ мкм}^2$. Размер пор/пузырьков в поврежденных участках в пределах погрешности совпадает с аналогичным для образца, отожженного при 700°C . Имплантация с наименьшим использованным в данной работе флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующий высокотемпературный отжиг при 1000°C не вызывают

эрозию поверхности монокристаллического кремния (рис. 2ж, 2з). В табл. 2 представлены результаты количественного расчета площади поврежденных участков поверхности для всех исследованных образцов.

Таким образом, проведенные исследования методом РЭМ показали, что при высокодозной имплантации кремния ионами гелия в исследованных режимах основное влияние на эрозию поверхности кремния оказывает флюенс имплантации, а не температура постимплантационного отжига. С точки зрения сохранения целостности поверхностного слоя кремния критический флюенс, при превышении которого наблюдается поверхностная эрозия кремния, — ниже $3 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{см}^2$ и $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{см}^2$ для образцов без и после постимплантационного отжига соответственно.

Таблица 2. Расчетные значения площади участков, подвергнутых флекингу после имплантации образцов Si ионами He⁺ в различных режимах

Флюенс имплантации + температура отжига	Площадь участков, подвергнутых флекингу, %
$3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига	81.1
$2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} + 700^\circ\text{C}$	29.4
$2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} + 1000^\circ\text{C}$	36.7
$1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} + 1000^\circ\text{C}$	0

Просвечивающая электронная микроскопия. На рис. 3 показаны ПЭМ- и ПРЭМ ВКТД-изображения образцов, имплантированных флюенсами $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3а, 3б) без отжига, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3в, 3г) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3д, 3е) после отжига при 1000°C .

Анализ полученных ПЭМ/ПРЭМ-изображений показал наличие развитой пористой структуры для всех исследованных образцов. Поры/пузырьки неравномерно распределены по глубине имплантированного слоя и имеют различную форму. Наибольший размер пор/пузырьков зафиксирован на расстоянии, соответствующем проективному пробегу ионов гелия, а именно на глубинах от исходной поверхности 466, 450 и 430 нм для образцов, имплантированных в режимах $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C соответственно. В области проективного пробега ионов гелия для образцов, имплантированных в режимах $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C ,

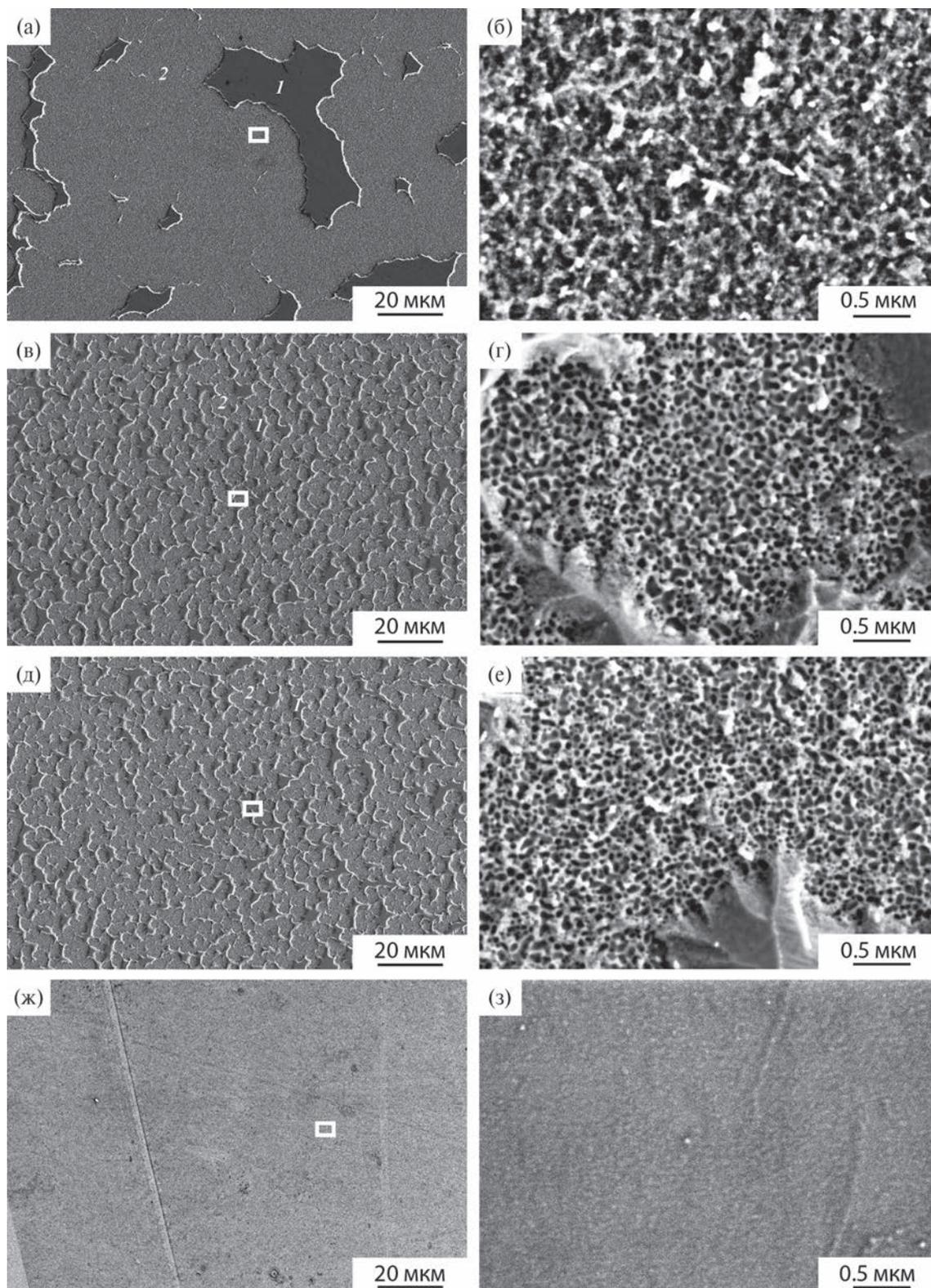


Рис. 2. РЭМ-изображение монокристаллических пластин Si после имплантации и отжига в различных режимах: а, б – имплантация флюенсом $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига, в, г – имплантация флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 700°C , д, е – имплантация флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C , ж, з – имплантация флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C ; а, в, д, ж – общий вид поверхности образцов, б, г, е, з – зоны, подверженные blisterингу/флекингу; 1 – области поверхности без признаков разрушения, 2 – области поверхности, подверженные blisterингу/флекингу (примеры указаны прямоугольниками на панелях а, в, д, ж).

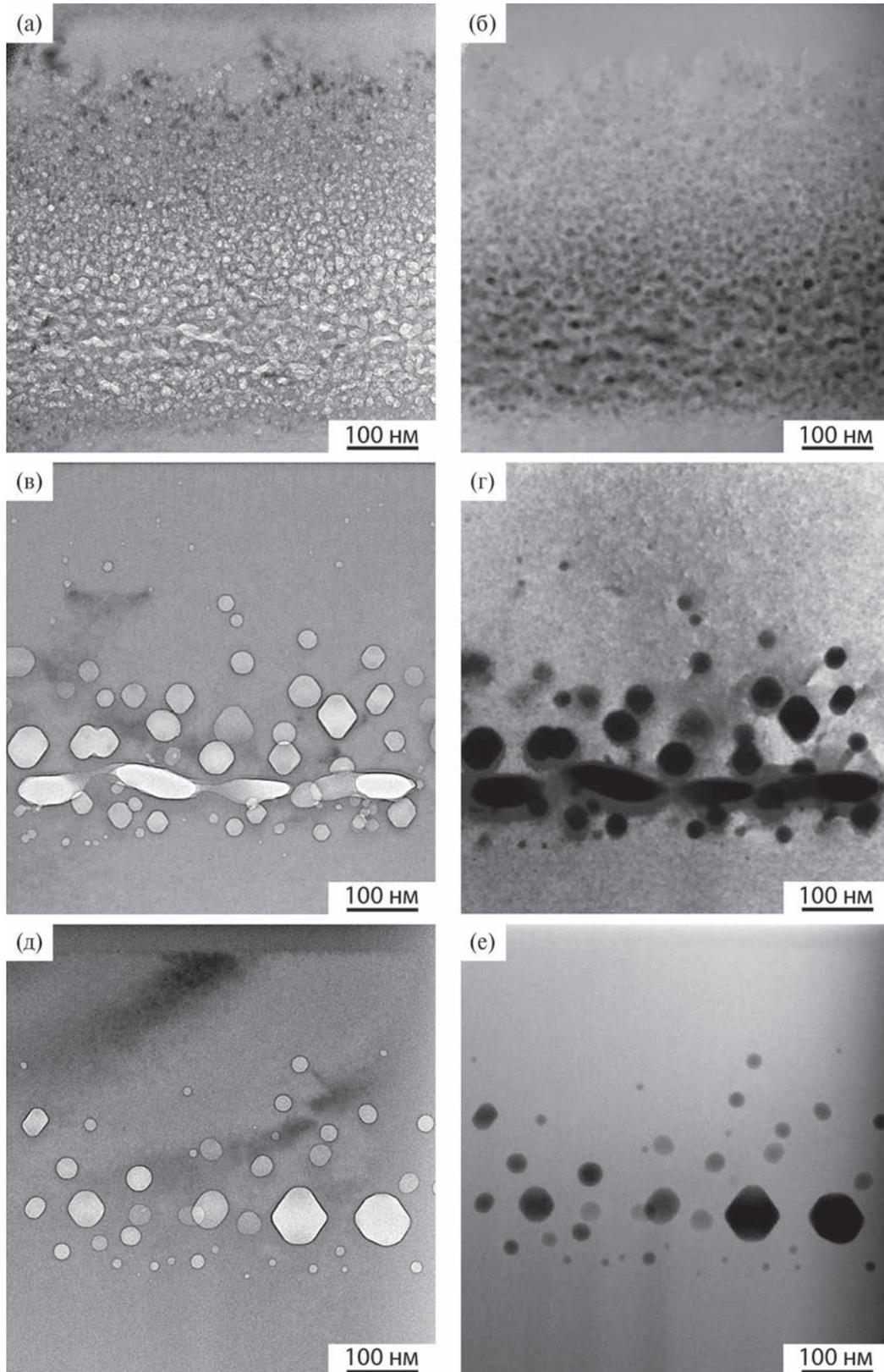


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ/ВКТД ПРЭМ-изображения монокристаллических пластин Si после имплантации и отжига в различных режимах: а, б – имплантация флюенсом $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига, в, г – имплантация флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C , д, е – имплантация флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C ; а, в, д – светлопольные ПЭМ-изображения, б, г, е – ВКТД ПРЭМ-изображение.

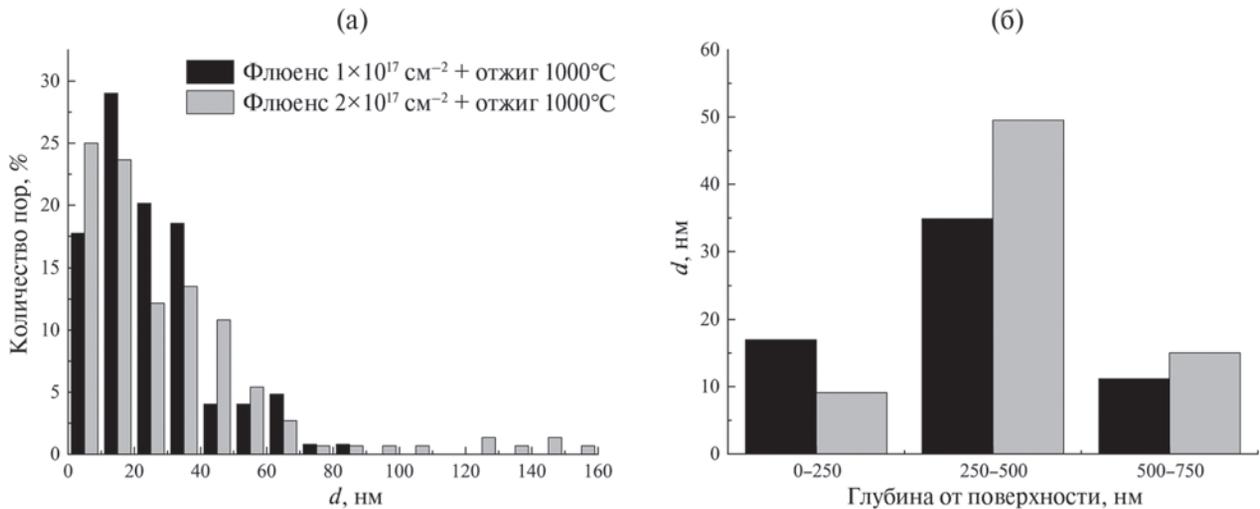


Рис. 4. Гистограммы распределения для образцов после отжига при 1000°C , имплантированных флюенсами $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$: а – диаметра пор/пузырьков в полном имплантированном слое, б – среднего диаметра пор/пузырьков в зависимости от глубины их залегания

наблюдаются параллельные поверхности образца цепочки пор/пузырьков с узкими перемычками размером $< 5 \text{ нм}$ или без них (рис. 2в, 2г). Размер пор/пузырьков в цепочках достигает ~ 60 и 155 нм для образцов, имплантированных в режимах $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига 1000°C соответственно. В области проективного пробега цепочек пор/пузырьков не обнаружено для образца, имплантированного в режиме $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C ; на данной глубине присутствуют только крупные поры/пузырьки с четкой огранкой и размерами до 82 нм . До и после проективного пробега ионов гелия для всех исследованных образцов наблюдается относительно мелкая пористость размерами $\sim 2\text{--}20 \text{ нм}$. Гистограмма распределения пор/пузырьков по размерам в образцах после высокотемпературного отжига, имплантированных флюенсами $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, представлена на рис. 4а.

Максимум распределения соответствует среднему диаметру пор/пузырьков 25.4 и 30.4 нм для образцов, имплантированных флюенсами 1×10^{17} и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Вследствие неравномерного распределения пор/пузырьков по размерам вдоль пробега ионов гелия для корректного определения среднего размера была построена дополнительная зависимость среднего размера пор/пузырьков от глубины их залегания. Имплантированный в описанных выше режимах слой кремния был разделен на три подслоя глубиной 250 нм каждый. На рис. 4б показана гистограмма зависимости среднего размера пор/пузырьков от глубины их залегания. Согласно данной гистограмме увеличение флюенса с 1×10^{17} до $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению среднего размера пор/пузырьков с 34.9 до

49.6 и с 11.2 до 15.0 нм в диапазоне глубин $250\text{--}500$ и $500\text{--}750 \text{ нм}$ соответственно.

Форма пор/пузырьков изменяется в зависимости от их размера (рис. 5). Для пор/пузырьков размером $\leq 15\text{--}20 \text{ нм}$ она близка к сферической (рис. 5а, 5б). У пор/пузырьков большего размера огранка ярко выражена (рис. 5в): большие грани параллельны плоскостям $\{111\}$, а малые грани не являются плоскими, но близки к параллельности плоскостям $\{100\}$. В области проективного пробега ионов гелия цепочки пор/пузырьков располагаются параллельно поверхности. Форма пор/пузырьков, составляющих данные цепочки, нерегулярная эллиптическая; большая ось эллипса параллельна исходной поверхности образца (рис. 5г).

Как видно на рис. 5, в области, прилегающей к порам/пузырькам большого размера, отмечается образование аморфных зон (области со светло-серым контрастом). Для установления природы аморфных зон проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭРМ). Распределение элементов в области, содержащей аморфные зоны для образца, имплантированного флюенсом 2×10^{17} после отжига при 1000°C , выявленное методом ЭРМ, приведено на рис. 6. Анализ результатов ЭРМ показал, что в аморфных зонах (рис. 6б) отмечается заметное снижение содержания кремния; увеличения содержания кислорода и присутствия примесей не установлено.

ПЭМ-изображения высокого разрешения (ВРПЭМ) образца, имплантированного флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1000°C , представлены на рис. 7: а, б – граница крупной поры/пузырька, окруженной аморфным материалом до и после ЭРМ-картирования в течение 10 мин соответственно.

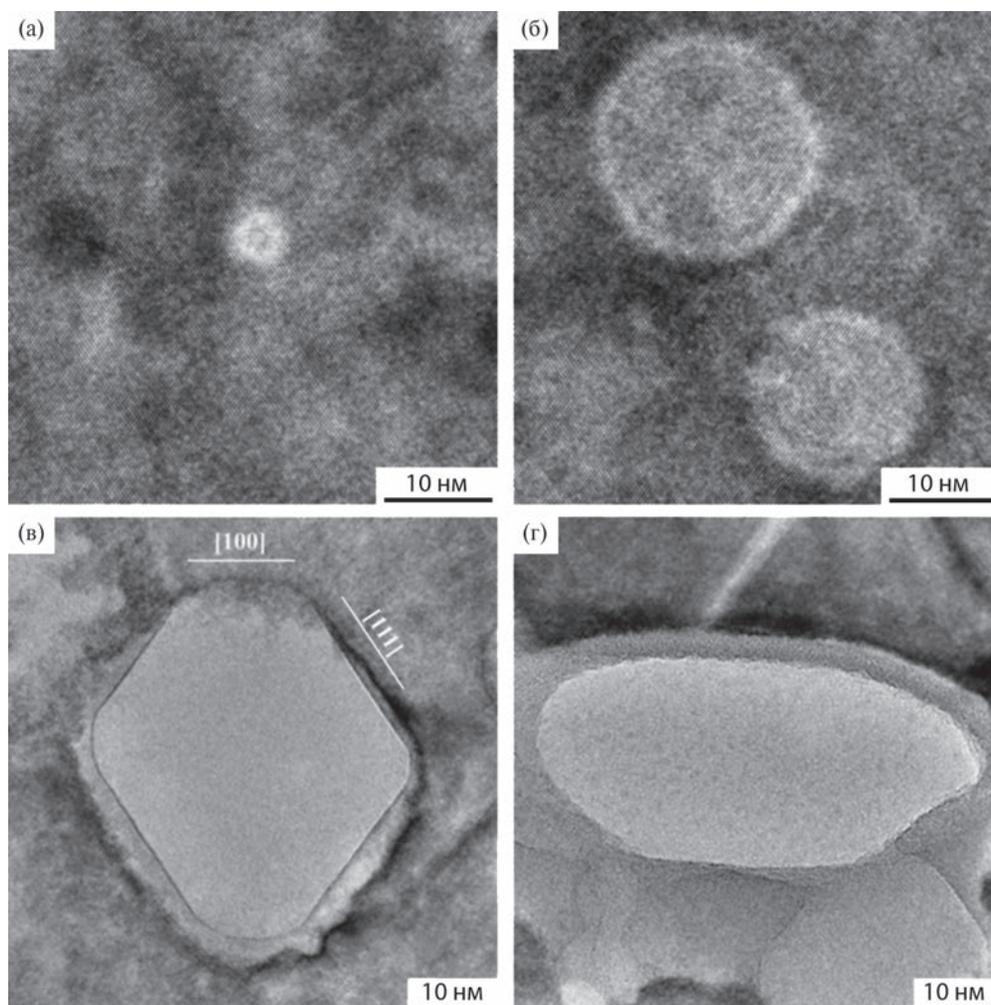


Рис. 5. ПЭМ-изображения высокого разрешения монокристаллических пластин Si после имплантации флюеном $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжига при 1000°C : а, б – поры/пузырьки размером $\leq 15\text{--}20 \text{ нм}$, в – поры/пузырьки вблизи проективного пробега ионов с выраженной огранкой, г – поры/пузырьки, составляющие цепочки.

Как видно из представленных изображений, в процессе съемки воздействие электронного пучка с энергией 200 кэВ приводит к кристаллизации аморфных зон. Аналогичный эффект наблюдался в работе [29], в которой показано, что изолированные аморфные зоны, созданные облучением ионами Хе⁺ с энергией 50 кэВ, кристаллизовались под действием электронного пучка с энергиями от 50 до 300 кэВ. Отметим, что эффект нагрева образцов электронным пучком в процессах кристаллизации был исключен; в этой работе предполагалось, что повышение температуры кремния в процессе облучения электронным пучком составляет 0.3°C при энергии электронов 200 кэВ.

Уменьшение содержания кремния в отсутствие повышения содержания кислорода по данным ЭРМ и наличие эффекта кристаллизации под действием электронного пучка по данным ВРПЭМ в приповерхностных областях больших пор/пузырьков

позволяют однозначно заключить, что аморфные области образуются в процессе пробоподготовки.

Наряду с развитой системой пор/пузырьков на всех исследованных образцах наблюдаются единичные, типичные для имплантированного кремния дефекты [13, 30, 31], а именно стержнеобразные дефекты $\{113\}$ (рис. 8а) и дефекты упаковки с плоскостями габитуса $\{111\}$ (рис. 8б). Такие дефекты обнаружены по всей глубине имплантированного слоя; их низкая плотность, по-видимому, обусловлена высокой температурой и длительностью постимплантационного отжига.

Проведенные исследования методом ПЭМ позволяют установить, что в использованных условиях имплантации и отжига происходит формирование развитой неоднородной по глубине 0–700 нм пористости. В приповерхностной области располагается слой с относительно мелкой пористостью, наибольший размер пор/пузырьков наблюдается

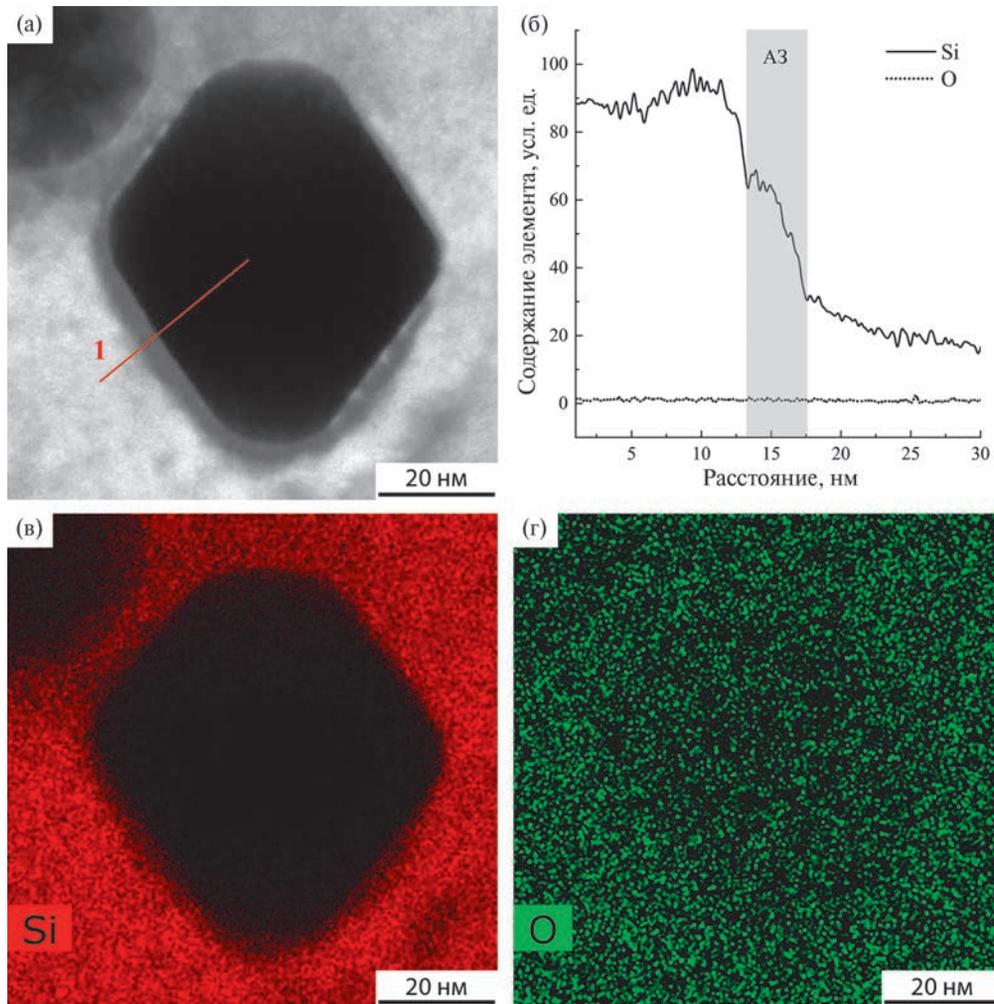


Рис. 6. ПРЭМ-изображение образцов, полученное с использованием ВКТД (а), ЭРМ-распределение элементов вдоль линии 1 (б) и карты распределения элементов ЭРМ: Si (в) и O (г).

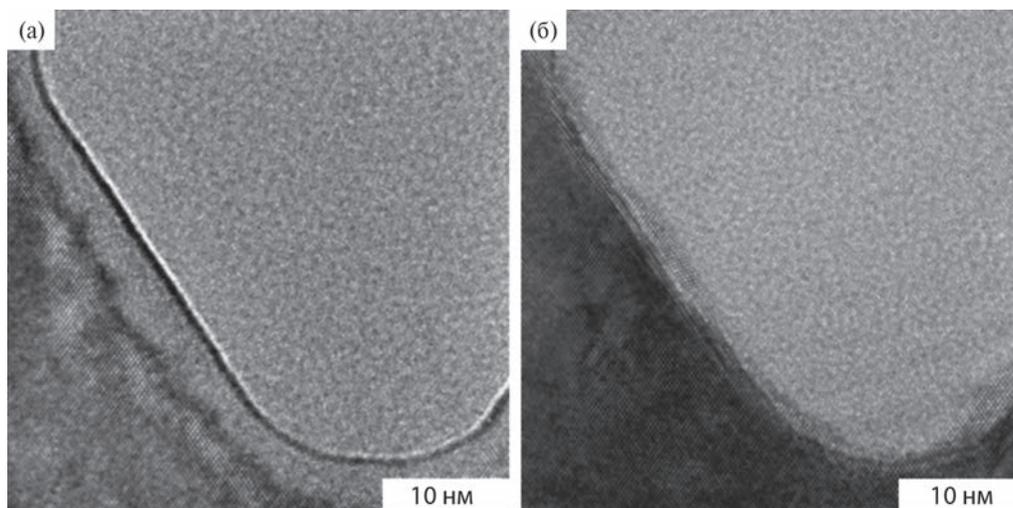


Рис. 7. ПЭМ-изображения высокого разрешения образцов после имплантации флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжига при 1000°C : а – до воздействия электронного пучка, б – после воздействия электронного пучка с энергией 200 кэВ в сканирующем режиме в течение 10 мин.

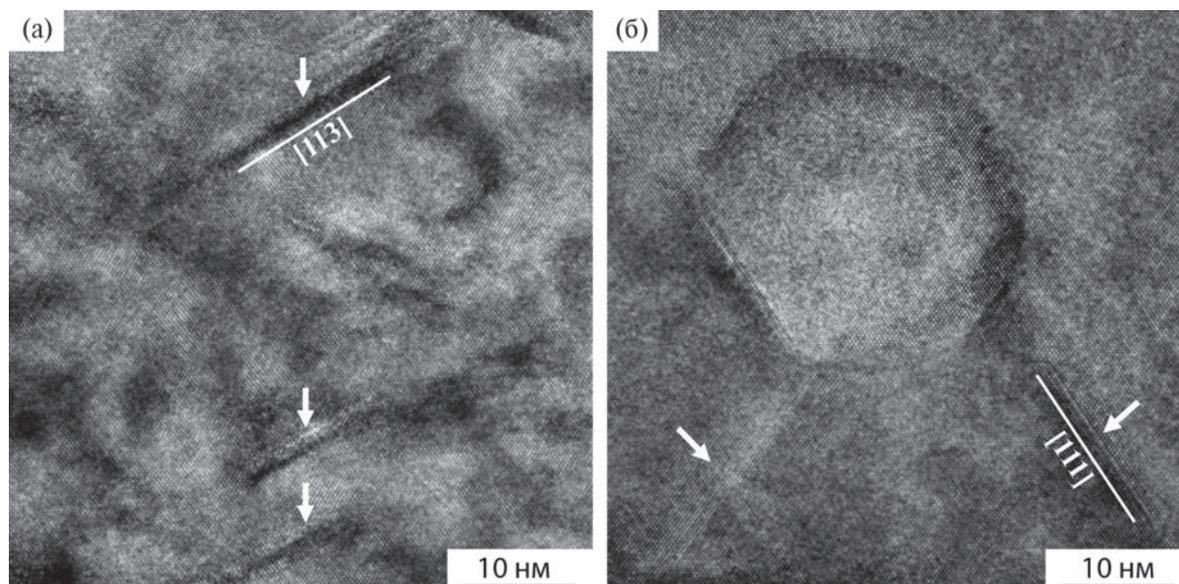


Рис. 8. ПЭМ-изображения высокого разрешения образцов после имплантации флюенсом $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжига при 1000°C : а – стержневые дефекты в плоскостях $\{113\}$, б – дефекты упаковки в плоскостях $\{111\}$.

на глубине проективного пробега ионов гелия. На глубинах, больших, чем проективный пробег, размер пор/пузырьков в пределах погрешности совпадает с размером пор/пузырьков в приповерхностном слое. Форма пор/пузырьков определяется их размером; поры большого размера имеют характерную огранку, соответствующую форме усеченного октаэдра. Такая форма является типичной и равновесной для кремния [3, 31]. Обнаруженные в настоящей работе аморфные зоны, окружающие поры/пузырьки большого размера, представляют собой артефакт пробоподготовки. Установлено, что увеличение флюенса с 1×10^{17} до $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к наиболее интенсивному ($\sim 41\%$) росту среднего размера пор/пузырьков на глубине проективного пробега. Для образцов, имплантированных флюенсами $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ без отжига и $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига, на глубине проективного пробега вследствие интенсивного роста и коалесценции происходит образование цепочек пор/пузырьков, параллельных поверхности. Размер пор/пузырьков в цепочках по данным ПЭМ совпадает с размером открытой пористости на поврежденных участках по данным РЭМ. Следовательно, образование цепочек пор/пузырьков, является причиной наблюдаемого интенсивного флекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодозная имплантация монокристаллического кремния ионами гелия с последующим высокотемпературным отжигом при 1000°C приводит к образованию развитой пористой структуры образцов в использованном диапазоне флюенсов

$1\text{--}2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Начиная с флюенса $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит формирование цепочек пор, расположенных параллельно поверхности, с наибольшим размером пор $\sim 155 \text{ нм}$. Морфология поверхности кремния, имплантированного в режиме $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 1000°C , не изменяется, увеличение флюенса до $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к интенсивной поверхностной эрозии кремния по механизму флекинга. Несмотря на то что не удалось получить неразрушенного поверхностного слоя кремния, имплантированного большой дозой гелия, определены критические дозы имплантации для образцов без и с постимплантационным отжигом, при превышении которых наблюдаются нарушения поверхностного слоя. Для предотвращения этого явления необходимы дальнейшие методы оптимизации параметров имплантации и отжига, такие как метод последовательных имплантаций докритических доз ионов гелия и отжигов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Follstaedt D.M., Myers S.M., Petersen G.A., Medernach J.W. // *J. Electron Mater.* 1996. V. 25. № 1. P. 157. <https://doi.org/10.1007/BF02666190>
2. Raineri V., Fallica P.G., Percolla G. et al. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. № 6. P. 3727. <https://doi.org/10.1063/1.359953>
3. Raineri V., Saggio M., Rimini E. // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 7. P. 1449. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0211>

4. *Griffioen C.C., Evans J.H., De Jong P.C., Van Veen A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 27. № 3. P. 417.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90522-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90522-2)
5. *Evans J.H., Van Veen A., Griffioen C.C.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 28. № 3. P. 360.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90176-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90176-5)
6. *Corni F., Nobili C., Ottaviani G. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 12. P. 7331.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7331>
7. *Fichtner P.F.P., Kaschny J.R., Yankov R.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 6. P. 732.
<https://doi.org/10.1063/1.118251>
8. *Fichtner P.F.P., Kaschny J.R., Behar M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 1. P. 329.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00714-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00714-9)
9. *Corni F., Calzolari G., Frabboni S. et al.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 3. P. 1401.
<https://doi.org/10.1063/1.369335>
10. *Cerofolini G.F., Calzolari G., Corni F. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 15. P. 10183.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10183>
11. *Da Silva D.L., Fichtner P.F.P., Peeva A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 175–177. P. 335.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00567-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00567-X)
12. *Evans J.H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 196. № 1. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01290-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01290-9)
13. *David M.L., Beaufort M.F., Barbot J.F.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1438.
<https://doi.org/10.1063/1.1531814>
14. *Pizzagalli L., David M.L., Bertolus M.* // Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 2013. V. 21. № 6. P. 065002.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/6/065002>
15. *Liu L., Xu X., Li R. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 456. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.034>
16. *Ono K., Miyamoto M., Kurata H. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 13. P. 135104.
<https://doi.org/10.1063/1.5118684>
17. *Pizzagalli L., Dérès J., David M.-L., Jourdan T.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2019. V. 52. № 45. P. 455106.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3816>
18. *Ogura A.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 25. P. 4480.
<https://doi.org/10.1063/1.1586783>
19. *Van Veen A., Schut H., Hakvoort R.A. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 1994. V. 373. № 1. P. 499.
<https://doi.org/10.1557/PROC-373-499>
20. *Myers S.M., Bishop D.M., Follstaedt D.M. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 1992. V. 283. № 1. P. 549.
<https://doi.org/10.1557/PROC-283-549>
21. *Was G.S.* Fundamentals of Radiation Materials Science. New York: Springer, 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6>
22. *Kótai E., Pászti F., Manuaba A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 19–20. P. 312.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(87\)80063-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(87)80063-0)
23. *Qian C., Terreault B.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 10. P. 5152.
<https://doi.org/10.1063/1.1413234>
24. *Li B., Zhang C., Zhou L. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. № 24. P. 5112.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.09.016>
25. *Alix K., David M.-L., Dérès J. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 10. P. 104102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.104102>
26. *Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. № 11. P. 1818.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
27. *Griffin P.J.* // 16th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems (RADECS). 2016. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/RADECS.2016.8093101>
28. *Arganda-Carreras I., Kaynig V., Ruedenet C. et al.* // Bioinformatics. 2017. V. 33. № 15. P. 2424.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx180>
29. *Jencic I., Bench M.W., Robertson I.M., Kirk M.A.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 2. P. 974.
<https://doi.org/10.1063/1.360764>
30. *Han W.T., Liu H.P., Li B.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 455. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.228>
31. *Yang Z., Zou Z., Zhang Z. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 17. P. 5107.
<https://doi.org/10.3390/ma14175107>

INSIGHTS INTO HIGH-DOSE HELIUM IMPLANTATION OF SILICON

© 2024 P. A. Aleksandrov^a, O. V. Emelyanova^b, S.G. Shemardov^a,
D. N. Khmelenin^b, A.L. Vasiliev^{a,b,*}

^a*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

^b*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

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

The paper reports an analysis of surface morphology variation and cavity band formation in silicon single crystal induced by ion implantation and post-implantation annealing in different regimes. Critical implantation doses required to promote surface erosion are determined for samples subjected to post-implantation annealing and in absence of post-implantation treatment. For instance, implantation with helium ions to fluences below $3 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ without post-implantation annealing does not affect the surface morphology; while annealing of samples implanted with fluences of $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ and higher promotes flaking.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2024 г. С. Б. Астафьев^{1,*}, Л. Г. Янусова¹

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

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

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Предложен метод поиска параметров структурных моделей слабоупорядоченных тонких пленок по данным рентгеновской дифракции, содержащих небольшое количество рефлексов. Разработанный метод позволяет сузить количество возможных структурных моделей, несмотря на малое число интерференционных максимумов, определить параметры возможных элементарных ячеек и проиндексировать соответствующие пики на дифрактограммах. Показано, как привлечение априорных данных позволяет получить физически адекватные решения. Методика определения структурных параметров продемонстрирована на примере анализа экспериментальной кривой, содержащей всего три дифракционных пика (максимума). Соответствующие алгоритмы поиска реализованы в рамках аналитического программного комплекса BARD (Basic Analysis of xRay Diffraction).

DOI: 10.31857/S0023476124030163, EDN: XOAVGD

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от степени упорядоченности и размеров структурных элементов исследуемые материалы могут проявлять различные и порой уникальные свойства, играющие важную роль в моделировании реальных процессов и открывающие новые возможности их применения. Таковы, например, слабоупорядоченные системы: многослойные тонкие пленки, полимеры, супрамолекулярные комплексы. В отличие от кристаллических веществ для исследования таких материалов требуется большее число независимых параметров, при этом существенно понижается информативность традиционных рентгенодифракционных методов структурного анализа, либо они вообще оказываются неприменимыми. Это требует развития комплексных подходов с привлечением широкого круга структурных методов с подбором для каждого класса объектов своих наборов алгоритмов и адаптацией конкретных методик их применения.

ПРЯМОЙ ПОИСК КАК МЕТОД БЕЗУСЛОВНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Одним из распространенных методов рентгеноструктурного анализа (РСА) является метод

Ритвельда [1]. Он заключается в одновременном уточнении как кристаллической ячейки, так и расположения (координат) атомов, составляющих эту ячейку. В настоящей работе предложена модификация метода Ритвельда для использования его при анализе слабоупорядоченных наноструктур, пленок на водной субфазе. Существенный недостаток этого метода заключается в требовании четкой дифракционной картины с достаточным количеством хорошо разрешенных резонансных рефлексов.

Слабоупорядоченные объекты не имеют дальнего порядка, и дифракционные картины от них содержат небольшое количество малоинтенсивных пиков. Так, для уточнения одного параметра методом наименьших квадратов (основной алгоритм оригинальной версии метод Ритвельда) желательно иметь ~10 измерений, т.е. даже при наличии сотни наблюдаемых рефлексов можно уточнить не более 10–15 параметров, что означает корректное уточнение координат и изотропного фактора смещения ($x, y, z, \langle U \rangle^2$) только трех/четырёх атомов.

Чтобы решить проблему применимости метода Ритвельда к объектам такого типа, было предложено использовать в качестве основного алгоритма оптимизации алгоритм прямого поиска, представленного в [2]. Этот метод представляет собой

вариант безусловной оптимизации на дискретной сетке значений параметров, заданной с достаточно малым шагом, не имеющий ограничений ни на сам процесс поиска, ни на входные данные, приводящий к нахождению глобального минимума в заданной области определения. При небольшом числе параметров, порядка нескольких десятков, затраты процессорного времени сравнимы со стохастическими методами глобальной минимизации, при этом данный подход отличается большей надежностью локализации окрестности решения. Метод поиска реализован в составе программного комплекса BARD – пакета анализа дифракционного рассеяния и рефлектометрии [3] и успешно применялся для исследования структурных перестроек при сжатии наноструктурированных слоев некоторых порфиринов на границе раздела воздух–вода [4].

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Одним из важных примеров слабоупорядоченных систем являются тонкие пленки, в частности амфифильные молекулы сложных молекулярных комплексов (порфиразины, фталоцианины и другие). Будучи нанесенными на поверхность субфазы, такие объекты могут структурироваться за счет внутримолекулярных сил как на самой поверхности субфазы, так и в процессе переноса их на твердые подложки. В результате упорядочения в тонких пленках формируются двумерные островки с элементами структуры типа кристаллической решетки с характерными параметрами элементарных ячеек. При этом благодаря подвижности комплексов на жидкой субфазе при самоорганизации на молекулярном уровне возможно образование одновременно нескольких энергетически близких типов упаковок в одной пленке.

Наличие упорядоченности может быть обнаружено в рентгенодифракционных экспериментах по присутствию на получаемой дифрактограмме узких рефлексов, соответствующих характерным межплоскостным расстояниям сформировавшейся структуры. Порой именно благодаря структурированию молекул в подобных пленках могут обнаруживаться определенные физические эффекты, обычно отсутствующие в аморфном состоянии. Выявление в пленках структурной упорядоченности, ее особенностей и условий получения важно при изучении возможностей их применения в природоподобных нанотехнологиях.

Однако математические методы классического РСА, работающие только при одновременной обработке десятков и даже сотен рефлексов от изучаемой упорядоченной структуры, оказываются неприменимыми при решении таких плохо обусловленных задач, когда на дифрактограмме

присутствуют всего несколько рефлексов. С учетом того, что такая задача порой может не иметь верного решения, цель настоящей работы – попытаться приблизиться к решению хотя бы частично.

С опорой на классические формулы оценки параметров элементарной ячейки кристалла были разработаны методы моделирования и оптимизации при сравнении положений рефлексов на модельных и экспериментальных кривых. Для поиска решения использовали метод безусловной оптимизации, не имеющий ограничений ни на сам процесс поиска, ни на входные данные и приводящий к нахождению глобального минимума в заданной области.

ПРИМЕР АНАЛИЗА МАЛОИНФОРМАТИВНОЙ ДИФРАКТОГРАММЫ

Применение предлагаемой методики продемонстрируем на примере анализа упорядоченности в органической пленке, сформированной методом накапывания (*drop coated*) на подложку [5]. Молекулы в таких пленках могут образовать упорядоченные агрегаты.

Для оценки структурной упорядоченности молекул в слое использовали экспериментальную кривую рассеяния, полученную рентгенодифракционным методом при отражении от поверхности пленки в геометрии скользящего падения. В работе использовали рефлектометрические данные реальной пленки. Специально были взяты результаты измерений для образца с заведомо плохой упорядоченностью в слое и не конкретизирован тип образующих его молекул, что позволило продемонстрировать возможности предлагаемого метода даже в случае малого количества наблюдаемых дифракционных рефлексов и отсутствия конкретной информации о составе образца. При этом в анализе учитывали только положения дифракционных рефлексов, расчет структурных амплитуд не проводили. Поэтому можно пренебречь влиянием экспериментальных шумов и погрешности измерения на позиции пиков и их форму.

На полученной дифрактограмме выявлены три дифракционных рефлекса (рис. 1, сплошная кривая), указывающие на присутствие в практически аморфной пленке некоторого количества упорядоченных агрегатов в виде небольших островков. Оценки усредненных размеров упорядоченных островков по уширению дифракционных рефлексов на их полувысоте составили величины ~40–100 Å, что соответствует протяженности агрегатов в три–восемь молекул.

На основе априорных сведений о составе и способе приготовления исследуемой пленки, конфигурации и конформационных особенностях составляющих ее молекул изготовителями

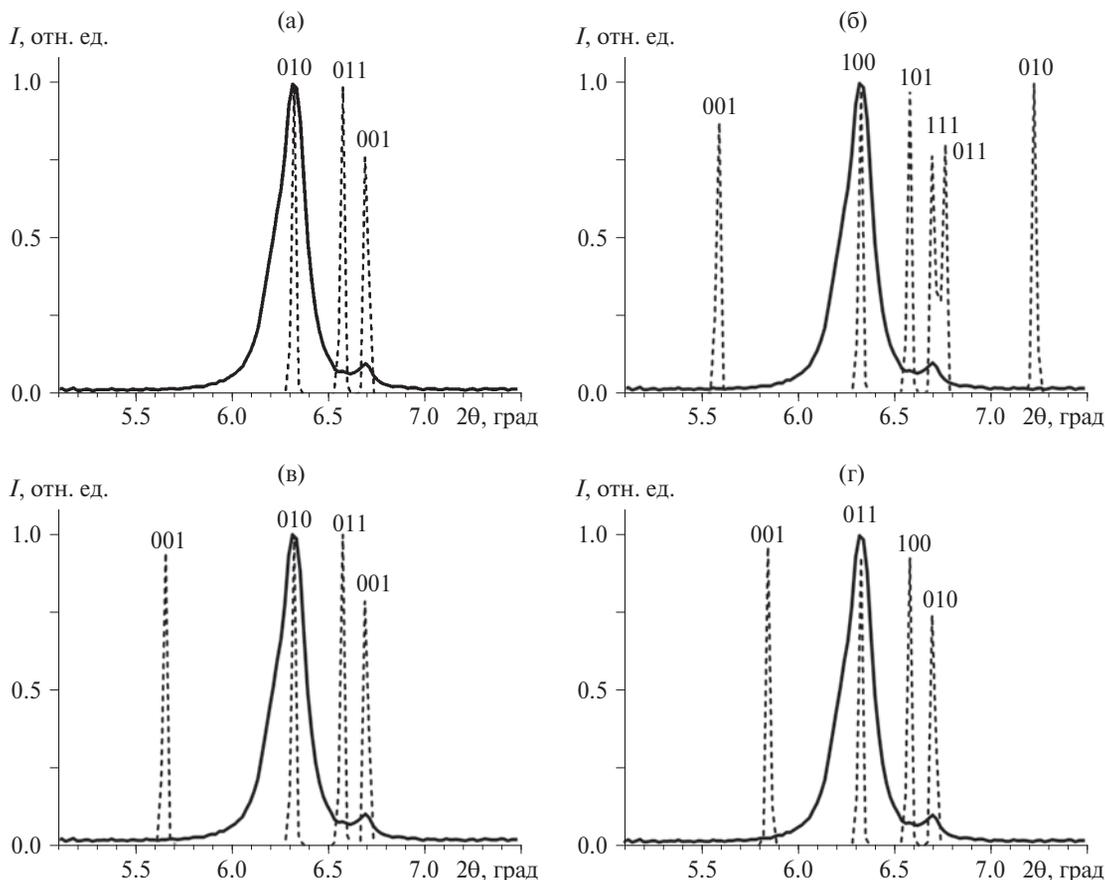


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма (сплошная линия) от слабоупорядоченной пленки и смоделированные дифракционные кривые (пунктирные линии), соответствующие вариантам 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) элементарных ячеек в структурированных агрегатах с параметрами $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ (табл. 1), найденными приближением модельных кривых к экспериментальной.

были предложены следующие критерии поиска возможной упаковки молекул в пленке: геометрическую форму упаковки молекул в пленке можно представить в виде параллелепипедов триклинной симметрии, ориентация ребер которых точно не фиксирована, а их ожидаемые размеры составляют $\sim 20 \times 18 \times 13 \text{ \AA}$; при плотной упаковке молекул объем ячейки не должен превышать объема прямоугольного параллелепипеда с указанными параметрами (менее 4600 \AA^3); следует ожидать, что в пленке молекулы в форме параллелепипеда ориентируются одной из плоскостей параллельно подложке, а потому наиболее сильный рефлекс на дифрактограмме должен соответствовать одному из основных кристаллографических направлений: X , Y или Z .

Варианты молекулярных упаковок, соответствующие указанным критериям, были приняты в качестве стартовых моделей элементарных ячеек при поиске структурных параметров образовавшихся в пленке агрегатов. Поиск параметров молекулярной упорядоченности проводили путем

оптимизации положений дифракционных рефлексов, рассчитанных для варьируемых моделей, в сравнении с выявленными на экспериментальной кривой.

Малое количество дифракционных рефлексов не позволяло получить однозначное решение поставленной задачи, однако была надежда исключения маловероятных вариантов и тем самым сокращения круга возможных решений.

Вычисления и оптимизацию проводили с использованием программного пакета BARD [3], в качестве стартовой модели задавали метрики примитивной элементарной ячейки с шестью параметрами $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ и набор индексов Миллера основных отражающих плоскостей, задающих соответствующие направления дифракционных рефлексов от структуры с данной элементарной ячейкой. Входными данными являлись координаты трех дифракционных пиков, наблюдаемых в эксперименте. Оптимизация заключалась в варьировании параметров ячейки до достижения максимального сближения направлений трех

рефлексов, зафиксированных на экспериментальной кривой, с какими-либо тремя направлениями из модельных дифракционных рефлексов из набора с заданными индексами. Поскольку в рассматриваемом примере не задавали координаты

атомов в молекуле, то сравнивали лишь положения пиков без учета их структурных амплитуд.

Сформулированная задача является некорректной и из-за недостаточности начальной информации не может иметь единственного решения. На

Таблица 1. Значения параметров ячейки и индексов hkl для выбранных вариантов решений

Вариант решения	h, k, l	$q_{exp}, \text{Å}^{-1}$	$q_{calc} = 2\pi/d, \text{Å}^{-1}$	2θ , град	$d, \text{Å}$	Параметры ячейки, Å , град, Å^3
1	0 1 0	0.450	0.450	6.325	13.96	$a = 6.38$ $b = 16.37$ $c = 15.21$ $\alpha = 60.01$ $\beta = 84.02$ $\gamma = 78.37$ $V = 1348$
	0 1 1	0.468	0.468	6.578	13.43	
	0 0 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	1 0 0		1.005	14.150	6.25	
	1 1 0		1.027	14.467	6.12	
	1 1 1		1.033	14.554	6.08	
	1 0 1		1.110	15.648	5.66	
2	0 1 0		0.356	5.002	17.65	$a = 15.97$ $b = 18.89$ $c = 18.04$ $\alpha = 72.61$ $\beta = 63.20$ $\gamma = 72.13$ $V = 4539$
	0 0 1		0.397	5.586	15.81	
	1 0 0	0.450	0.450	6.325	13.96	
	1 0 1	0.468	0.468	6.578	13.43	
	1 1 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	0 1 1		0.481	6.759	13.07	
	1 1 0		0.514	7.229	12.22	
3	0 0 1		0.402	5.656	15.61	$a = 14.77$ $b = 14.049$ $c = 17.16$ $\alpha = 84.90$ $\beta = 65.64$ $\gamma = 84.46$ $V = 3224$
	0 1 0	0.450	0.450	6.325	13.96	
	1 0 0	0.468	0.468	6.578	13.43	
	1 0 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	0 1 1		0.587	8.257	10.70	
	1 1 1		0.619	8.698	10.16	
	1 1 0		0.628	8.823	10.01	
4	0 0 1		0.416	5.848	15.101	$a = 14.31$ $b = 16.05$ $c = 17.45$ $\alpha = 60.87$ $\beta = 87.41$ $\gamma = 71.27$ $V = 3284$
	0 1 1	0.450	0.450	6.325	13.963	
	1 0 0	0.468	0.468	6.578	13.426	
	0 1 0	0.477	0.477	6.705	13.173	
	1 1 0		0.542	7.616	11.598	
	1 1 1		0.566	7.963	11.094	
	1 0 1		0.667	9.376	9.425	

первом этапе были отброшены варианты решений с параметрами (положения подгоняемых рефлексов, расчетные параметры ячейки и объема), выходящими за рамки принятых ограничений. Далее отбор лучших решений проводили по следующей схеме.

Сначала отбрасывали все решения, для которых положение хотя бы одного расчетного пика отклонялось от имеющихся экспериментальных в пределах заданной точности. Обычно это отслеживается путем контроля величины невязки между расчетной и экспериментальной кривыми. В результате отобрали круг решений с наименьшими невязками, которые использовали для следующих этапов отбора.

В приведенном примере было отображено четыре варианта подгонов (табл. 1, рис. 1, пунктирные кривые), для которых положения всех экспериментальных пиков совпадали с расчетными (на расчетных кривых могут присутствовать дополнительные рефлекссы, которые по той или иной причине на экспериментальных кривых не наблюдались). Выбор наиболее адекватных решений основывался на анализе дополнительных расчетных данных (табл. 1) и априорной информации, обсуждавшейся выше. Для найденных моделей были оценены индексы направлений рефлекссов: самый интенсивный пик вероятнее всего должен иметь наименьшие значения индексов hkl . На этом основании решение 4 (табл. 1, рис. 1г) было отброшено как не соответствующее этому утверждению.

Далее анализировали объемы ячеек 1348, 4539 и 3224 Å³ вариантов решений 1–3. Объем ячейки, соответствующий варианту 1 (рис. 1а), оказался значительно меньше ожидаемого, поэтому был отброшен. Напротив, объем ячейки варианта 2 приблизительно равнялся заданному верхнему ограничению. Исходя из этого выбрали вариант решения 3, с объемом ячейки, наиболее приемлемым для заданных нами геометрических параметров упаковки. Еще одним критерием оценки могла бы

стать проверка соответствия между найденными параметрами ячейки и физически оправданными молекулярными упаковками, что потребовало бы анализа химической и структурной формул молекул. Однако даже приведенные рассуждения позволили предложить как наиболее правдоподобный третий вариант решения с соответствующим набором параметров (табл. 1 (3), рис. 1в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, даже для столь малоинформативной задачи удалось предложить разумный вариант упаковки молекулярных агрегатов в пленке, не имея дополнительных сведений о составе и свойствах образующих пленку молекул и используя лишь априорные знания об ожидаемых геометрических размерах формирующих ее молекул. Проверка соответствия выбранной модели реальной структуре в дальнейшем может быть выполнена на основе анализа структурной формулы и химических свойств реальных молекул, а также с применением дополнительных экспериментальных исследований.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rietveld H.* // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. P. 65. <http://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
2. *Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.* // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. № 3. С. 491. <http://doi.org/10.31857/S0023476122030031>
3. *Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.* // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
4. *Maïorova L., Konovalov O., Yanusova L. et al.* // *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11)* 28.06–3.07.2021. USA. *Book of Abstracts.* P. 277. <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.29250.91846>
5. *Гусев А.И.* *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* М.: Наука–Физматлит, 2007. 416 с.

DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF WEAKLY ORDERED FILMS ACCORDING TO X-RAY DIFFRACTION DATA

© 2024 S.B. Astaf'ev^{a,*}, L.G. Yanusova^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia, Leninsky prosp., 59*

**e-mail: serge@crys.ras.ru*

A method for searching for parameters of structural models of weakly ordered thin films based on X-ray diffraction data containing a small number of reflexes is proposed. The developed method makes it possible to narrow down the number of possible structural models, despite the small number of interference maxima, determine the parameters of possible elementary cells and index the corresponding peaks on diffractograms. It is shown how the use of a priori data makes it possible to obtain physically adequate solutions. The method of determining structural parameters is demonstrated by analyzing an experimental curve containing only 3 diffraction peaks (maxima).

The corresponding search algorithms are implemented within the framework of the analytical software package BARD (Basic Analysis of xRay Diffraction).

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ПОРОШКА МЕДИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2024 г. О. М. Жигалина^{1,*}, О. С. Морозова², Д. Н. Хмеленин¹, Е. Н. Черковский¹,
А. А. Фирсова², В. Г. Басу¹, Г. А. Воробьева²

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

²Федеральный исследовательский центр химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Методами электронной микроскопии, электронной дифракции, рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализов, а также программируемого температурного восстановления СО (СО-ТПВ) исследовано влияние исходной структуры частиц порошков меди на каталитическую активность катализатора CeO_2/Cu . Наноконпозиты получены методом механохимического синтеза с использованием частиц меди, различающихся по размеру и морфологии: дендриты микронных размеров и наночастицы. Показано, что активность катализатора, полученного из наноразмерной меди, в 2 раза выше, что обусловлено наличием кластеров Cu_xO , расположенных на атомных ступеньках нанокристаллов оксида церия. Такое расположение кластеров, по-видимому, обеспечивает отсутствие блокировки активирующих центров. Таким образом, структура поверхности частиц оксида церия, формирующаяся при использовании наноразмерного порошка меди, является ключевым фактором, ответственным за каталитическую активность.

DOI: 10.31857/S0023476124030173, EDN: XNXCRP

ВВЕДЕНИЕ

В 1993 г. с помощью электронного парамагнитного резонанса было показано, что ионы меди, нанесенные на CeO_2 , “сильно взаимодействуют” с поверхностью последнего [1]. Такое взаимодействие (сильное взаимодействие металл–оксид) способствует образованию кислородных вакансий на поверхности оксида, внедрению ионов меди в поверхность CeO_2 и усиливается при повышении температуры [2]. Формирование центров со специфическими электронными свойствами способствовало проявлению каталитической активности системы $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ в различных экологически и промышленно важных реакциях. В частности, в реакции селективного окисления СО в избытке H_2 (СО-PROX), которая применяется для очистки водорода от следов СО, отравляющих платиновые электроды в современных ячейках водородных двигателей [3]. Сильное взаимодействие медь–оксид церия приводит к появлению и проявлению свойств, необходимых для катализаторов реакции СО-PROX, а именно: отличные окислительно-восстановительные свойства, образование

кислородных вакансий на поверхности и в объеме, стабилизация активных центров Cu^+ , обмен электронами между окислительно-восстановительными парами $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [4, 5].

Сильное взаимодействие между поверхностью CeO_2 и ионами меди может реализовываться только при близком контакте между ними, чему способствуют различные методы приготовления медь–цериевых катализаторов. В данной работе использовали метод механохимического синтеза в шаровой вибро-мельнице как быстрый, дешевый и экологически чистый (безотходный) метод синтеза. Ранее было показано, что таким образом можно приготовить катализаторы как из различных медьсодержащих оксидов, отличающихся фазовым составом и морфологией, так и из металлической меди с частицами микронного размера [6, 7]. Каталитические свойства этих систем мало зависели от времени помола и не имели принципиальных различий [8].

В настоящей работе проведено сравнение активности в реакции СО-PROX для наноконпозитов $\text{Cu}-\text{CeO}_2$, приготовленных методом

механохимического синтеза с использованием частиц металлической меди, различающихся по размеру: наноразмерные и микронные. Показано, что строение и структура поверхности катализатора принципиально зависят от структурных особенностей частиц металлической меди. Это, в свою очередь, является определяющим фактором, влияющим на его каталитические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все реактивы были аналитически классифицированы по чистоте: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чистотой 99% (Sigma-Aldrich); электролитический металлический порошок Cu (Cu(M)) с дендритной структурой и чистотой 99.9% (GGP Metalpowder AG), проволока Cu чистотой 99.9% (Sigma-Aldrich), газы Ar, He, CO и H_2 чистотой 99.999%.

CeO_2 получали разложением $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе: соль нагревали от 20 до 500°C со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{мин}$ и затем отжигали в течение 2 ч при этой температуре. Ультрадисперсный порошок меди (Cu(N)) был получен из медной проволоки левитационно-струйным методом [9].

Для синтеза порошков Cu– CeO_2 1.66 г CeO_2 смешивали с 0.14 г металлического медного порошка в агатовой ступке и помещали в механохимический реактор, представляющий собой контейнер из нержавеющей стали, заполненный шариками из закаленной стали диаметром 3–5 мм. Реактор был герметично закрыт и закреплен на вибраторе. Измельчение порошков проводилось в статических условиях при комнатной температуре. Частота вибрации составляла 50 Гц, амплитуда – 7.25 мм, а средняя энергоёмкость – 1 Вт/г. Время измельчения составляло 30 мин, что соответствовало энергетической дозе в 1.8 кДж. В измельченных порошках не было обнаружено следов металлического железа или оксида железа.

Исследование каталитической активности проводилось в проточном кварцевом трубчатом реакторе с внутренним диаметром 3 мм, подключенном к системе подготовки газа и газовому хроматографу, оснащённому детектором теплопроводности и двумя колонками (молекулярное сито NaX(13A) и Porapak QS). В реактор загружали 20 мг катализатора, помещая его в изотермическую область трубки. Реакционную смесь газов $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 98 : 1 : 1$ (об.%) продували через реактор со скоростью потока 40 мл/мин. Каталитическую активность тестировали в диапазоне температур 20– 400°C , температуру реакции повышали постепенно с шагом 20°C . Требуемую температуру поддерживали в течение 15 мин для обеспечения устойчивого состояния. После испытания реактор охлаждали до комнатной температуры. Специальной предварительной обработки катализаторов не проводили. Конверсию CO (X_{CO} , %) рассчитывали следующим образом:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{in} - \text{CO}_{out}}{\text{CO}_{in}}. \quad (1)$$

Селективность по CO (S_{CO} , %) рассчитывали с учетом конверсии O_2 (X_{O_2} , %):

$$S_{\text{CO}} = \frac{0.5X_{\text{CO}}}{X_{\text{O}_2}} \cdot 100 \quad (2)$$

в соответствии с уравнением реакции ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$).

Удельную площадь поверхности порошков Cu– CeO_2 измеряли по изотермам адсорбции–десорбции N_2 с помощью прибора Quantachrome NovaWin. Содержание металлической фазы в композитах Cu– CeO_2 определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с помощью прибора ThermoScientific iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Морфологию образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора Prisma E (ThermoFisher Scientific, США). Наноструктуру частиц образца исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), дифракции электронов и картирования элементов (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДС) в просвечивающем электронном микроскопе Tecnai Osiris (ThermoFisher Scientific, США) с широкоугловым детектором темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для микроскопических исследований образцы порошков диспергировали в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны в течение 5–30 мин для измельчения крупных конгломератов. После этого растворы наносили на медные и никелевые сетки с тонкой дырчатой углеродной подложкой. Рентгенограммы исходных и механоактивированных порошков регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) с излучением CuK_α в диапазоне углов 20° – 90° ; количественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью компьютерных программ [10]. Размеры кристаллитов были рассчитаны с использованием уравнения Шеррера, а для CeO_2 в соответствии с [10]. Эксперименты по температурно-программируемому восстановлению (ТПВ) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре TG-DTA/DSC (NETZSCH STA 449C, Германия), оснащённом масс-спектрометром (МС) АЕОЛОС-32, в диапазоне температур 20– 400°C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Перед экспериментом образец прогревали в потоке He до 200°C для предварительной десорбции воды, после чего температуру снижали до 20°C и проводили ТПВ потоками (1 : 1) газа-носителя He, со смесью (10 об. % CO/Ar). Общая скорость потока составляла 80 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и морфология исходных материалов.

Исходный порошок CeO_2 состоял из частиц произвольной формы и размера. Согласно данным ПЭМ (рис. 1) некоторые из них были довольно крупными (1–2 мкм) монокристаллами, но основная часть представляла собой поликристаллические частицы, состоящие из мелких кристаллитов диаметром 20–50 нм, как свидетельствует темнопольное (ТП) ПЭМ-изображение. В ЭДС-спектре обнаружены пики, соответствующие церию и кислороду. Пики углерода и меди присутствуют в спектре ввиду нанесения порошка на медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Таким образом, в исходном порошке, подвергнутом исследованию, примесей обнаружено не было.

Согласно рентгеновскому анализу CeO_2 имеет ГЦК-структуру типа флюорита ($Fm\bar{3}m$) с постоянной решетки $a = 0.5411$ нм (JCPDS 89-8436), средний размер кристаллитов был оценен как 11 нм.

На рис. 2 показаны РЭМ-изображения порошков церия и меди в исходном состоянии. Порошок дендритной меди ($\text{Cu}(M)$) состоял из плоских агломератов металлических частиц. Длина агломератов составляла до 0.6 мкм и толщина – до 0.14 мкм. По рентгеновским данным средний размер кристаллитов составлял 80 нм. Соотношение интенсивностей линий $\text{Cu}(002)/\text{Cu}(111)$, равное 1.18 вместо стандартного значения 0.46, указывает на текстурирование частиц, что соответствует морфологии дендритов, наблюдаемых с помощью РЭМ (рис. 2б). Порошок металлической меди,

полученный левитационно-струйным методом, состоял из сферических частиц размером 100–200 нм, большинство из которых агломерированы в цепочки, что характерно для такого способа получения материала (рис. 2в, 3а). Средний размер кристаллитов составлял ~25 нм. Также были обнаружены следы CuO ($2\theta = 35.58^\circ$ и $\sim 38.7^\circ$ для $\text{CuO}(111)$ и $\text{CuO}(111)$ соответственно).

ПЭМ-анализ также подтвердил, что частицы $\text{Cu}(N)$ объединены в цепочки. Помимо крупных частиц (100–200 нм) была обнаружена мелкая фракция размером менее 50 нм. На рис. 3б показаны ПЭМ-изображения типичной одиночной частицы. Посредством измерения межплоскостных расстояний было установлено, что такая частица состоит из монокристаллической сердцевины Cu и поликристаллической оболочки CuO . Граница ядро–оболочка обозначена белыми стрелками. Оксидные оболочки, состоящие из нанокристаллов размером менее 10 нм, скрепляют частицы.

Анализ ПЭМ-изображений и карт распределения элементов по объему частиц подтвердил предположение о слое оксида меди, расположенном на поверхности металлической частицы (рис. 3в–3е).

Каталитические испытания. На рис. 4 представлена зависимость конверсии CO от температуры для композитов $\text{Cu}(M)-\text{CeO}_2$ и $\text{Cu}(N)-\text{CeO}_2$. Из рисунка видно, что при использовании наноразмерного металла (меди) активность композитного катализатора при низких температурах значительно выше. Так, конверсия CO в 50% достигается на нем при 110°C вместо 137°C , а максимальная конверсия составляет 91% вместо 85%. Этот образец

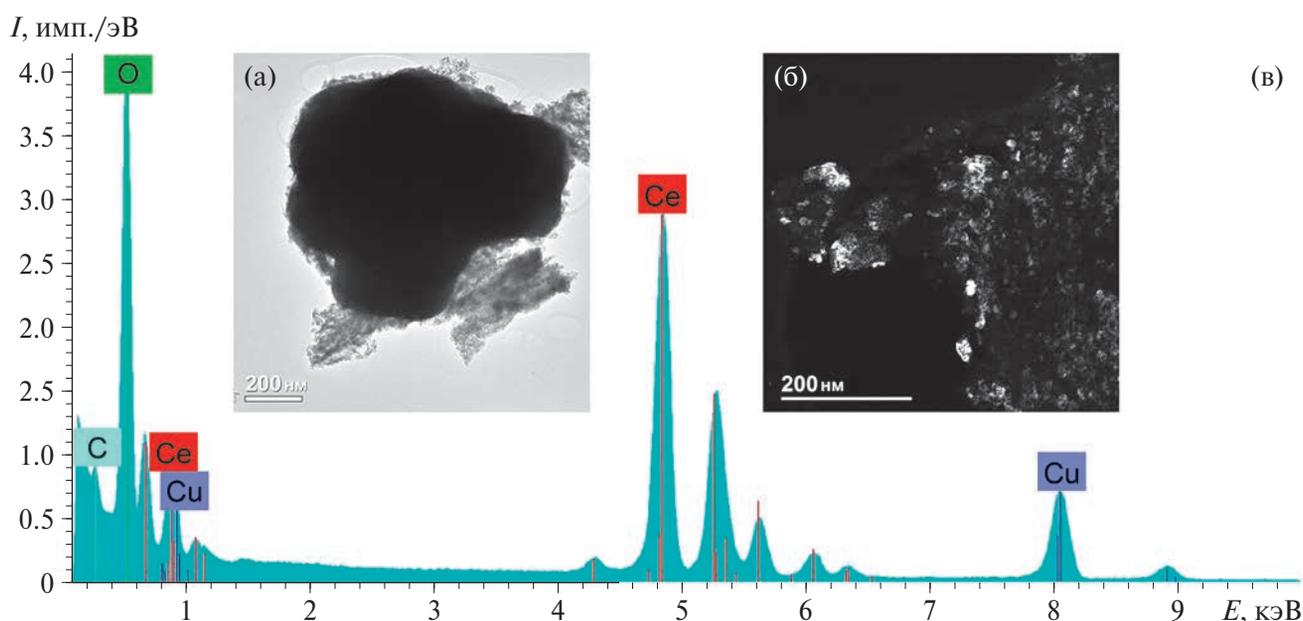


Рис. 1. Структура исходного порошка CeO_2 : светлопольное ПЭМ-изображение монокристаллической частицы (а), ТП ПЭМ-изображение поликристаллической частицы (б), энергодисперсионный спектр (в).

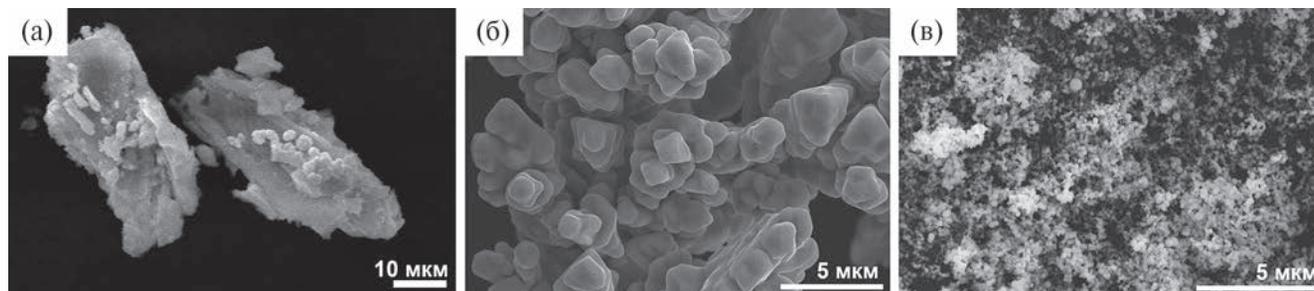


Рис. 2. РЭМ-изображения исходных порошков: CeO_2 (а), дендритной меди Cu(M) , полученный электрохимическим методом (б), меди Cu(N) , полученный левитационно-струйным методом (в).

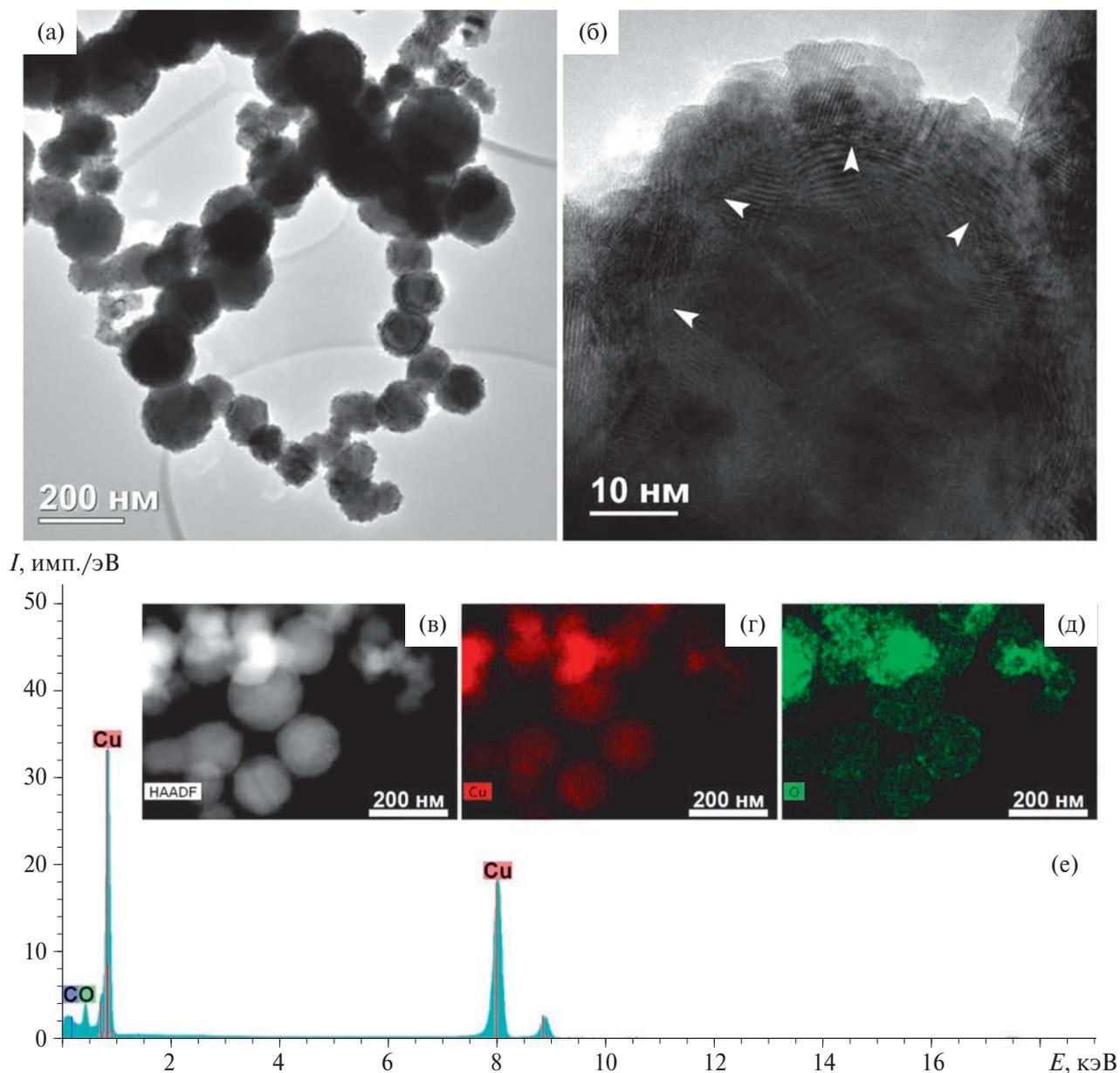


Рис. 3. Микроструктура частиц порошка Cu(N) : цепочки частиц (а), ВРЭМ-изображение ядра и оболочки отдельной частицы (б), ПРЭМ-изображение и карты распределения меди и кислорода для отдельных частиц (в–д), энергодисперсионный спектр (е).

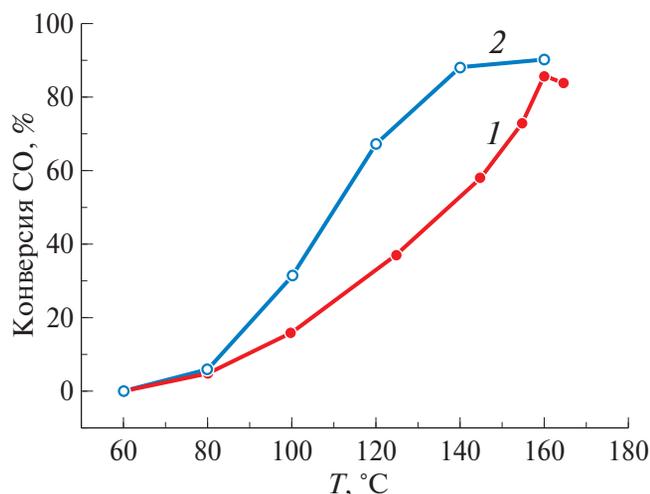


Рис. 4. Температурная зависимость конверсии СО: Cu(M)–CeO₂ (1), Cu(N)–CeO₂ (2).

не терял каталитические свойства при многократном воспроизведении процесса.

Особенностью реакции селективного окисления СО в избытке Н₂ является то, что само окисление СО преобладает при температуре ниже ~140°C. При более высоких температурах окисление Н₂ начинает конкурировать с окислением СО. Для обоих катализаторов окисление СО начиналось при $T \geq 80^\circ\text{C}$ и достигало максимальной конверсии СО при $T \sim 160^\circ\text{C}$.

Ранее было показано, что каталитическая активность медь-цериевых оксидных катализаторов зависит в основном от двух параметров: количества центров активации молекул СО, расположенных на межфазной границе Cu(CuO)/CeO₂ [11, 12], и концентрации “активного” кислорода, имеющего высокие реакционные свойства и локализованного возле кислородных вакансий и дефектов поверхности, образование которых связывают с допированием поверхности CeO₂ ионами меди. Это, как предполагается, кислород в пероксо- (O₂²⁻) или супероксо- (O₂⁻) состоянии, и/или кислород в различных низкокоординированных формах [5, 13].

Подробное исследование структуры поверхности композитных катализаторов, проведенное методами электронной микроскопии, позволило установить ее влияние на каталитические свойства. Наличие “активного” кислорода, участвующего в низкотемпературном окислении СО, было зафиксировано методом СО-ТПВ, являющимся “экспресс-тестом” на каталитическую активность.

Распределение Си на поверхности CeO₂. РФА композитов показал наличие только двух фаз: CeO₂ и металлическая Си. Обнаружено, что интенсивность пиков Си (111) и Си (200) ($2\theta = 43.2^\circ$ и 50.4° соответственно) значительно ниже для

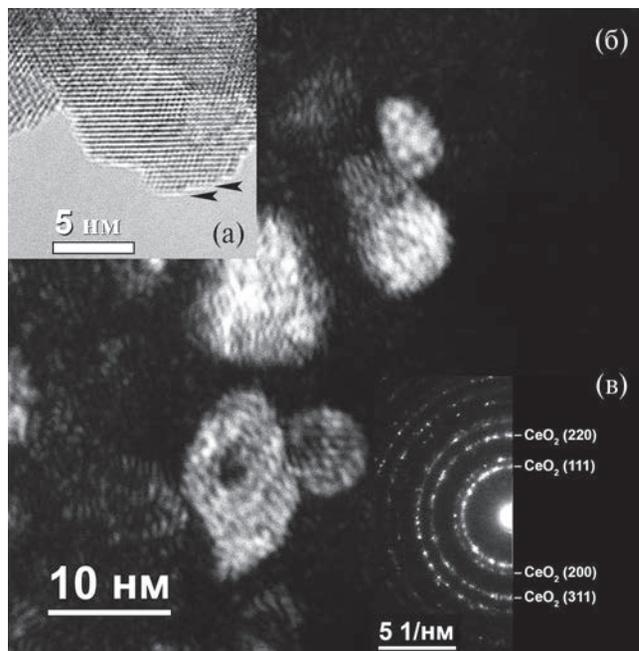


Рис. 5. Структура частиц порошка CeO₂ после измельчения в шаровой мельнице: ТП-изображение общего вида (а), ВРЭМ-изображение отдельных частиц (стрелки указывают на моноатомные ступени) (б), микроэлектроннограмма (в).

Cu(N)–CeO₂, несмотря на одинаковое содержание меди как в исходных, так и в измельченных порошках: 8 и 7.89 мас. % соответственно, согласно анализу ААС. По данным количественного фазового анализа содержание меди оценено как 7.3 и 1.6 мас. % для Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно. Вероятно, часть Си не могла быть обнаружена рентгеновским способом, поскольку присутствует в композите в рентгено-аморфном состоянии. Оценка показала, что эта доля составляет 10–12% для Cu(M)–CeO₂ и ~80% для Cu(N)–CeO₂. Что касается измельченного Cu(M)–CeO₂, соотношение Си (200)/Си (111) принимает стандартное значение 0.47, что указывает на измельчение крупных текстурованных частиц Си во время механической активации. Полученные в ходе измельчения частицы текстурой не обладали, а средний размер кристаллитов уменьшился с ~80 до ~40 нм. Структурные параметры, полученные методом рентгеновского анализа, и удельная площадь поверхности исходного и механически активированного порошков представлены в табл. 1.

Влияние механической обработки на морфологию исходного CeO₂ и особенности морфологии композитов Cu–CeO₂ были детально изучены с помощью ПЭМ и ПРЭМ с использованием электронной дифракции и карт распределения химических элементов.

Таблица 1. Структурные параметры исходных и механически активированных (МА) порошков¹

Образец	Обработка	CeO ₂			Cu	
		Параметр решетки <i>a</i> , нм	Размер кристаллитов, нм	Концентрация микроискажений, %	Размер кристаллитов, нм	Содержание меди по данным РФС, мас. %
CeO ₂	Исходный	0.5411	10–12	0.65		
	30 мин МА	0.5414	~13	0.42		
Cu(M)	Исходный				~80	100
Cu(N)	Исходный				~25	100
8 мас. % Cu(M)–CeO ₂	30 мин МА	0.5414	9–12	0.41–0.65	~40	7.3
8 мас. % Cu(N)–CeO ₂	30 мин МА	0.5410	10–13	0.54–0.72	~20	1.6

¹Рассчитано на основе [10] и по уравнению Шеррера с учетом линейного уширения пиков Cu {111}.

Порошки оксида церия после измельчения в течение 30 мин. На рис. 5 показано ТП ПЭМ-изображение частиц порошка CeO₂, полученного путем измельчения в шаровой мельнице в течение 30 мин. В отличие от исходного порошка частицы не образуют крупных конгломератов, они имеют произвольную форму и большую площадь контакта, их размер колеблется от 2 до 22 нм. Как показано на ВРЭМ-изображениях, характерной особенностью их тонкой структуры является наличие ступеней одноатомной высоты (рис. 5б, обозначены стрелками), что, по-видимому, является следствием разрушения при измельчении в шаровой мельнице. Расчет дифракционных картин (рис. 5в) выявил межплоскостные расстояния, которые хорошо соответствуют одиночной фазе оксида церия с ГЦК-решеткой, что согласуется с рентгеновскими данными.

ЭД-спектры также содержали пики, соответствующие только церию и кислороду. Таким образом, в исследуемом порошке после измельчения не было обнаружено никаких примесей. Карты распределения химических элементов – кислорода и церия – показали, что элементы распределены равномерно.

Структура композитов Cu–CeO₂. Частицы нанокompозитов Cu(N)–CeO₂ размером до 20 нм образуют конгломераты размером около десятых долей микрона. Как правило, частицы имеют произвольную форму, в некоторых случаях остроугольную, что является следствием измельчения в шаровой мельнице, рис. 6. Размеры, морфология

частиц, наличие одноатомных ступеней и плоских поверхностей говорят о сходстве со структурой частиц исходного порошка оксида церия. Фазовый состав, расшифрованный по микроэлектроннограммам, частично отличается от исходного порошка: в дополнение к фазе CeO₂ присутствовали очень слабые дифракционные кольца, соответствующие (311) и (400) Cu.

Чтобы исключить влияние материала медной сетки на результаты ЭДС-анализа, дополнительные образцы композита наносили на никелевые сетки. Для визуализации частиц и кластеров меди полученные ВРЭМ-изображения сравнивали с соответствующими картами распределения меди и церия (рис. 6б). Выявлено, что распределение

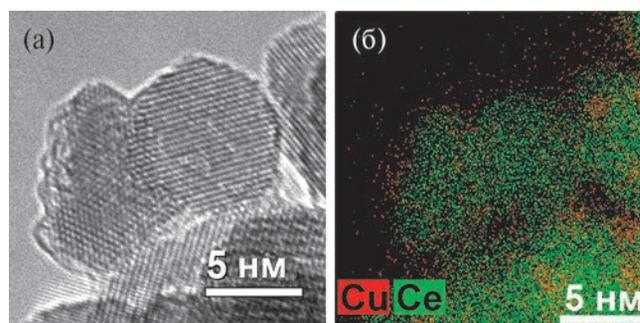


Рис. 6. Структура композита Cu(N)–CeO₂ после облучения электронным пучком в течение 10 мин: ВРЭМ-изображение (а), ЭДС-картирование (красный цвет – медь, зеленый – церий) (б).

меди и церия изменяется при облучении электронным пучком. В исходном состоянии и во время облучения электронным пучком на протяжении одной минуты распределение меди на поверхности оксида церия достаточно равномерное. После 10–15 мин облучения на медно-цериевых картах становятся отчетливо видны области Cu/CuO размером 4–6 нм с преобладающими плоскостями (111) и (111). Такая реорганизация структуры меди при облучении происходит из-за недостаточной стабильности отдельных атомов на поверхности церия: нагреваясь электронным пучком, атомы меди набирают достаточно энергии, чтобы мигрировать и образовывать более стабильные структуры (кластеры или наночастицы). Отметим, что в композициях Cu(N)–CeO₂ избыток меди обычно образуется по краям и в межкристаллитных пространствах CeO₂. На фурье-дифрактограммах присутствовали рефлексы с межплоскостными расстояниями $d_{hkl} = 2.32, 2.31 \text{ \AA}$, что соответствует плоскостям (111) и (200) CuO.

Аналогичный эксперимент с нагревом образца электронным пучком в колонне электронного микроскопа был проведен с композитами, полученными из порошков электролитической дендритной меди Cu(M)–CeO₂. В этом случае наблюдалось иное поведение материала: вокруг частиц оксида церия после нагрева в течение 10–15 мин появилась довольно однородная медная окантовка (рис. 7). Анализ фурье-дифрактограмм в тех местах, где образовался избыток меди, также выявил рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям CuO $d_{hkl} = 2.31–2.32 \text{ \AA}$, как упомянулось выше.

Таким образом, в ходе экспериментов с нагревом электронным пучком в колонне электронного микроскопа выявлено, что использование электролитической меди в составе катализатора приводит преимущественно к образованию тонкого слоя, состоящего из атомов Cu (Cu_xO), на поверхности нанокристаллов оксида церия. С другой стороны,

атомы Cu (Cu_xO) в основном образуют кластеры и наночастицы размером 1–3 нм, когда медь получают левитационно-струйным методом. Это указывает на менее стабильное (менее связанное) состояние атомов меди, расположенных на поверхности CeO₂.

Несомненно, высокая конверсия CO, наблюдаемая для Cu(N)–CeO₂ при низких температурах, в первую очередь обусловлена структурой поверхности нанокompозита: кластеры оксида Cu размером 4–6 нм формируются на поверхности CeO₂, благодаря чему длина межфазной границы Cu_xO/CeO₂ значительно превышает длину межфазной границы, наблюдаемой для Cu(M)–CeO₂, где оксид Cu локализован на поверхности CeO₂ в виде тонкого слоя. Еще одной причиной высокой конверсии CO при низких температурах может быть проявление кристаллических плоскостей CuO(111) в кластерах оксида меди на поверхности Cu(N)–CeO₂ в отличие от плоскостей CuO(110) и (002), обнаруженных для тонких слоев оксида Cu в катализаторах Cu(M)–CeO₂. Как было показано в [14], Cu²⁺, особенно CuO(111), обладает особой каталитической активностью при окислении CO в отличие от Cu⁺ из-за значительно более низкой энергии активации реакции (0.58 и 1.36 эВ соответственно).

Окисление CO поверхностным и решеточным кислородом Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂. На рис. 8 (кривая 1) представлен профиль CO-ТПВ для Cu(N)–CeO₂, показывающий изменение интенсивности сигнала $m/e = 44, \text{ CO}_2$, от температуры. На этом же рисунке показано изменение массы образца в процессе CO-ТПВ (кривая 2, ТГ). Аналогичные зависимости получены для Cu(M)–CeO₂. Двухпиковая форма кривой CO-ТПВ указывает на существование двух основных типов кислорода в образцах. Соотношение этих форм кислорода оценивали по соотношению площадей пиков под кривой МС в приближении гауссиан. Взаимодействие CO с катализаторами Cu–CeO₂ можно описать как трехстадийный процесс. На первой стадии происходит адсорбция CO, величина которой была рассчитана из данных термогравиметрии (ТГ) и составила 2.5×10^{17} и 8.1×10^{17} моль·м⁻² для Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно. На второй стадии происходит низкотемпературное окисление CO (T_{max} составляет ~120 и 130°C для Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно), что непосредственно соответствует температурному диапазону окисления CO в условиях CO-PROX. Как следует из рис. 4, окисление CO началось при ~80°C и было полностью подавлено конкурентным окислением H₂ при 140–160°C, что соответствует [15]. Приблизительно 24 и 29% от общего количества CO было окислено до CO₂ на этой стадии для катализаторов Cu(M)–CeO₂ и Cu(N)–CeO₂ соответственно. Оценочные расчеты, проведенные для обоих композитов на основе данных МС,

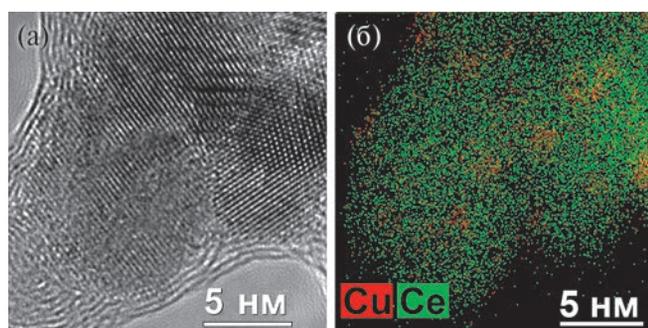


Рис. 7. Структура композита Cu(M)–CeO₂ при облучении электронным пучком в течение 10 мин: ВРЭМ-изображение (а), ЭДС-картирование (красный цвет – медь, зеленый – церий) (б).

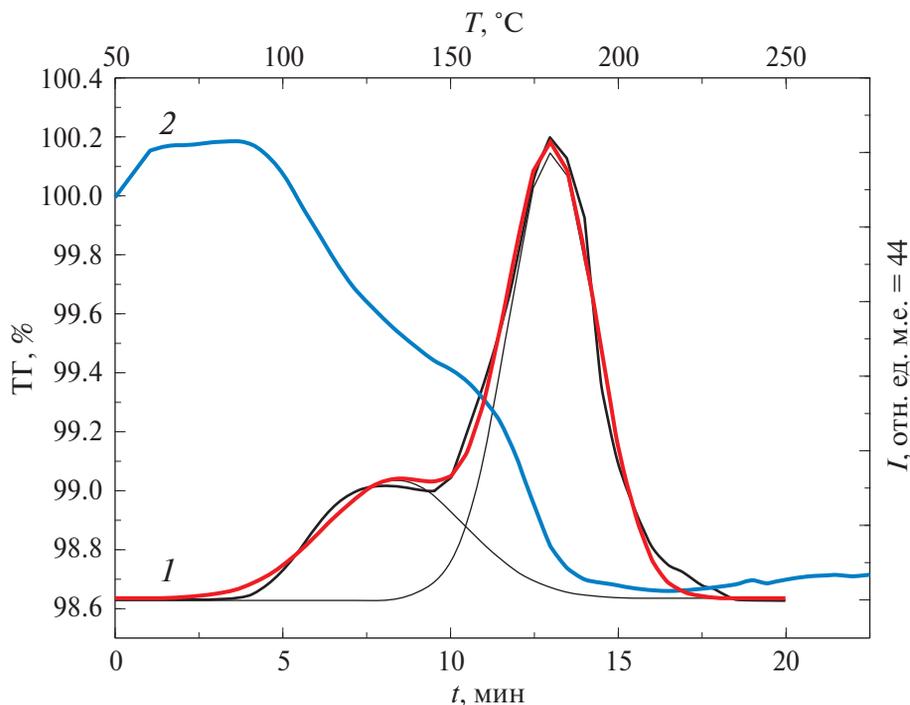


Рис. 8. Кривые СО-ТПВ для катализаторов Cu(N)–CeO₂: 1 – зависимость интенсивности сигнала масс-спектрометра ($m/e = 44$, CO₂) от температуры (интенсивность МС-сигнала была нормализована к массе образца), 2 – изменение массы образца в зависимости от температуры.

показали, что во взаимодействии с СО участвует кислород поверхности. “Активный” кислород занимал ~25% поверхностного слоя Cu(M)–CeO₂ и ~11% поверхностного слоя Cu(N)–CeO₂. В наших терминах – это слой толщиной в одну кристаллографическую ячейку CeO₂. Согласно данным микроскопии такая поверхность включает в себя оксидные структуры, содержащие Cu_xO, которые и были восстановлены до Cu⁰ при низкотемпературном взаимодействии с СО. Дополнительно произошло частичное восстановление CeO₂ до CeO_{2-x} ($x \approx 0.1$). Форма низкотемпературных пиков указывает на широкое распределение энергии связи кислорода поверхности, реагирующего с СО. Важно, что по окончании этой стадии никаких изменений фазового состава катализатора и его структурных параметров не наблюдалось.

Третья, высокотемпературная стадия ($T_{\max} = 179^\circ\text{C}$ для обоих катализаторов) включала в себя взаимодействие СО с компонентами оксида меди, диспергированными в матрице CeO₂. Такие фрагменты формируются в процессе механической активации смеси Cu–CeO₂ за счет взаимодействия металла как с кислородом CeO₂, так и с кислородом газовой фазы. Это предположение подтверждается исследованием [16]. Эксперименты по ТПВ СО с композитными катализаторами Cu(N)–CeO₂ и Cu(M)–CeO₂ показали, что величина адсорбции СО на первом образце в ~3 раза выше,

чем на втором, а доля “активного” кислорода поверхности, напротив, ниже более чем в 2 раза, чем найденная для второго образца. Сравнение этих результатов с каталитическими испытаниями показало, что степень заполнения поверхности реагентом (величина адсорбции СО) играет более важную роль в низкотемпературной конверсии СО, чем количество “активного” кислорода, образовавшегося в процессе приготовления катализатора.

Существует несколько важных параметров, обеспечивающих стабильную и эффективную работу катализаторов Cu(CuO)–CeO₂ в СО-PROX. К ним относятся высокая дисперсия легирующей добавки Cu или оксида меди на поверхности церия, химическая природа границы раздела металл–оксид/оксид церия, окислительно-восстановительные свойства катализаторов, а также присутствие достаточной доли активного поверхностного кислорода [17–19]. В данной работе обнаружили, что исходная морфология легирующей добавки (металлической меди) сильно влияет на физико-химические, окислительно-восстановительные и каталитические свойства системы Cu–CeO₂, полученной механохимическим синтезом. В случае “крупного” порошка меди (Cu(M)–CeO₂) на поверхности церия образовался оксид меди, содержащий агломераты размером в десятки нанометров. Напротив, в случае “мелкодисперсного” металлического порошка Cu (Cu(N)–CeO₂) на поверхности

церия образовался оксид Cu, содержащий кластеры размером 4–6 нм. Известно, что реакционная способность катализатора в CO-PROX зависит от протяженности границы между CeO_2 и медьсодержащей фазой. Именно на этой границе формируются центры активации молекулы CO, которая адсорбируется из газовой фазы, образуя промежуточные поверхностные соединения типа карбониллов $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ и/или $\text{Cu}^{2+} - \text{CO}$. Последние окисляются до CO_2 подвижным кислородом поверхности [20]. Поэтому присутствие на поверхности CeO_2 меди в виде Cu_xO и высокая концентрация “активного” подвижного кислорода должны обеспечивать высокую каталитическую активность в CO-PROX для $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$. Тем не менее низкотемпературная конверсия CO на нем была примерно в 2 раза ниже, чем на $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$. Вероятно, именно структура поверхности последнего катализатора, содержащая нанокластеры Cu_xO , распределенные по оксиду церия, является причиной этого различия.

Достаточно высокая конверсия CO при низкой температуре на катализаторе $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ была достигнута благодаря высокой концентрации кластеров оксида меди размером в несколько нанометров, обеспечивающих большую протяженность межфазной границы с CeO_2 , на которой и расположены активные центры реакции, т.е. центры активации CO. На это указывает также высокая адсорбционная способность $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ по отношению к CO, обнаруженная в экспериментах CO-ТПВ.

Что касается катализатора $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$, то за значительно более низкую конверсию CO в диапазоне температур 80–140°C ответственна меньшая концентрация активных центров. Причиной этому были значительно более крупные агломераты оксида меди, расположенные на поверхности церия. В этом случае протяженность межфазной границы $\text{Cu}_x\text{O}/\text{CeO}_2$ значительно меньше.

Полученные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о том, что структура поверхности играла ключевую роль в преимущественном окислении CO. В свою очередь, структура поверхности решающим образом зависела от дисперсности исходного порошка Cu, нанесенного в качестве легирующей добавки на оксид церия. Использование мелкодисперсного порошка меди с размером частиц 50–100 нм обеспечивало стабильную и достаточно высокую каталитическую активность при 120–160°C благодаря структуре поверхности: кластеры Cu_xO размером 4–6 нм с плоскостями $\text{CuO}(111)$, локализованные на ступенях фасетированных нанокристаллов $\text{CeO}_2(111)$ и плоскостях $\text{CeO}_2(100)$. Катализатор, полученный из порошка меди с частицами размером в несколько десятков микрон, поверхность которого состояла из значительно более крупных агломератов Cu_xO , расположенных непосредственно на поверхности ограненных нанокристаллов CeO_2 , примерно

в 2 раза хуже реагировал на конверсию CO. Эти выводы частично согласуются с публикацией [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние размера порошка Cu ($\text{Cu}(\text{M})$, т.е. дендритоподобных частиц Cu размером в несколько десятков микрометров, и $\text{Cu}(\text{N})$, т.е. сферических частиц Cu размером 50–200 нм, на физические, химические и каталитические свойства композитов $\text{Cu} - \text{CeO}_2$, содержащих 8 мас. % Cu и полученных непосредственно из порошков меди и церия с использованием механохимического синтеза. Для определения характеристик катализаторов были использованы методы рентгеноструктурного анализа, ВРЭМ, ПРЭМ, ЭДС-анализа, СО-ТПВ. Селективное окисление CO в потоке, обогащенном H_2 (CO-PROX), было тестовой реакцией. Установлено, что структура поверхности, формирующаяся при использовании высокодисперсного порошка меди, является ключевым фактором, ответственным за каталитическую активность.

Обнаружено, что степень модификации поверхности церия медью ($\text{Cu}/\text{Ce} \approx 0.47\%$ для обоих катализаторов) и удельная площадь поверхности (39 и 50.5 м²/г для $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$ и $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ соответственно) незначительно зависят от дисперсности Cu. На поверхности церия были обнаружены как Cu^+ , так и Cu^{2+} , но Cu^+ был основным компонентом в $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$ в отличие от Cu^{2+} в $\text{Cu}(\text{N}) - \text{CeO}_2$ (соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ равно 3.8 и 0.54 соответственно). Доля низкокоординированного активного кислорода также в 2.6 раза больше в случае $\text{Cu}(\text{M}) - \text{CeO}_2$. Несмотря на преобладающее содержание Cu^+ и активного кислорода, катализатор, синтезированный из “крупного” порошка Cu, поверхность которого состояла из агломератов Cu_xO , расположенных непосредственно на поверхности нанокристаллов CeO_2 с кристаллическими плоскостями $\text{CeO}_2(111)$ и $\text{CeO}_2(100)$, был примерно в 2 раза менее активен при 120–160°C, чем катализатор, синтезированный из мелкодисперсного порошка Cu, поверхность которого состояла из кластеров Cu_xO (Cu^{2+}) размером 4–6 нм, расположенных на ступенях нанокристаллов CeO_2 .

Установлено, что каталитические свойства композитов $\text{Cu} - \text{CeO}_2$, полученных механохимическим синтезом, зависят главным образом от “архитектуры” поверхности катализатора, а не от подвижности кислорода в решетке катализатора и, вероятно, от химического состояния ионов меди на поверхности. Прямое введение ионов Cu^+ в CeO_2 могло бы позволить прояснить истинную роль различных химических состояний Cu в совместной активации. Такой вид активной поверхности может быть сформирован, если в качестве легирующей добавки использовать нанопорошок Cu_2O .

Работа выполнена на оборудовании ЦКП по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт” в части пробоподготовки и исследовательскими методами ПЭМ и энергодисперсионного анализа. Исследование каталитических свойств нанокompозитов выполнено в рамках Государственного задания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова (№ 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soria J., Conesa J.C., Martinez-Arias A., Coronado J.M.* // *Solid State Ionics*. 1993. V. 65. P. 755. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90191-5)
2. *James T.E., Hemmingson S.L., Ito T., Campbell C.T.* // *J. Phys. Chem.* 2015. V. 119. P. 17209. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04621>
3. *Lu J., Wang J., Zou Q. et al.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 3. P. 2177. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04035>
4. *Konsolakis M., Lykaki M.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 4. P. 452. <https://doi.org/10.3390/catal11040452>
5. *Varvoutis G., Lykaki M., Marnellos G.E., Konsolakis M.* // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 275. <https://doi.org/10.3390/catal13020275>
6. *Фирсова А.А., Морозова О.С., Леонов А.В. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.7868/S0453881114060069>
7. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2016. V. 18. P. 344. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3640-6>
8. *Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 5. P. 741. <https://doi.org/10.31857/S0453881120050081>
9. *Zhigach A.N., Kuskov M.L., Leipunskii I.O. et al.* // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Energetic*. 2012. V. 3. P. 80.
10. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
11. *Konsolakis M.* // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2016. V. 198. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037>
12. *Van Deelen T.W., Mejía C.H., De Jong K.P.* // *Nature Catal.* 2019. V. 2. P. 955. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0364-x>
13. *Cipriano L.A., Di Liberto G., Pacchioni G.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 19. P. 11682. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03020>
14. *Gao Y., Zhang L., Van Hoof A.J.F., Hensen E.J.M.* // *Appl. Catal. A. General*. 2020. V. 602. P. 117712. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117712>
15. *Cruz A.R.M., Assaf E.M., Gomes J.M., Assaf J.M.* // *Catal. Today*. 2021. V. 381. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.007>
16. *Borchers Ch., Martin M.L., Vorobjeva G.A. et al.* // *AIP Adv.* 2019. V. 9. P. 065115. <https://doi.org/10.1063/1.5109067>
17. *Paier J., Penschke C., Sauer J.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 3949. <https://doi.org/10.1021/cr3004949>
18. *Chen A., Yu X., Zhou Y. et al.* // *Nature Catalysis*. 2019. V. 2. P. 334. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0226-6>
19. *Puigdollers A.R., Schlexer P., Tosoni S., Pacchioni G.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6493. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01913>
20. *Kappis K., Papavasiliou J.* // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. № 19. P. 4765. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901108>
21. *Martínez-Munuera J.C., Javier G.M., Yeste M.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 575. P. 151717. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151717>

INFLUENCE OF COPPER POWDER STRUCTURE ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF CERIUM OXIDE

© 2024 O.M. Zhigalina^{a,*}, O.S. Morozova^b, D.N. Khmelenin^a,
E.N. Cherkovskiy^a, A.A. Firsova^b, V.G. Basu^a, G.A. Vorobieva^b

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

^b*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, 4, Kosygin st., 119991 Moscow, Russia*

**e-mail: zhigal@crys.ras.ru*

The influence of the structure of copper powder particles on the catalytic activity of the CeO₂/Cu catalyst was studied using the methods of X-Ray diffraction, electron microscopy, electron diffraction, energy dispersive X-Ray analysis, as well as programmed temperature reduction of CO (CO-TPR). Nanocomposites were obtained by mechanochemical synthesis using copper particles differing in size and morphology: micron-sized dendrites and nanoparticles. It was shown that the activity of the catalyst obtained from nanosized copper is two times higher, which is due to the presence of Cu_xO clusters located on the atomic steps of cerium oxide nanocrystals. This arrangement of clusters apparently ensures that the activating centers are not blocked. Thus, the surface structure of cerium oxide particles formed when using nanosized copper powder is a key factor responsible for the catalytic activity.

ФТОРПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ BiF_3 © 2024 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована температурная зависимость ионной электропроводности керамического образца твердого электролита $\text{Bi}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}$ в интервале температур 293–473 К. Керамика получена твердофазным синтезом (873 К, 3 ч) в закрытой Cu -ампуле и представляет собой гетеровалентный твердый раствор тисонитовой структуры (пр. гр. $P\bar{3}c1$) с параметрами решетки $a = 7.1482(8)$ и $c = 7.3279(5)$ Å. Величина проводимости при комнатной температуре и ее энтальпия активации равны $\sigma_{\text{cer}} = 3 \times 10^{-5}$ См/см и $\Delta H_{\sigma} = 0.49 \pm 0.05$ эВ соответственно. Сравниваются ионопроводящие свойства изоструктурных твердых электролитов $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ с близкими значениями ионных радиусов матричных катионов (1.17 и 1.16 Å для Bi^{3+} и La^{3+} соответственно). Проводимость при 473 К керамики $\text{Bi}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}$ превышает электропроводность керамики и монокристалла $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$ в 6 и 3.3 раза соответственно.

DOI: 10.31857/S0023476124030188, EDN: XNVMBG

ВВЕДЕНИЕ

При атмосферном давлении (1×10^5 Па) трифторид висмута не имеет полиморфных переходов и обладает структурой ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) [1, 2] во всем температурном интервале его существования до точки плавления (1030 К [3–5]). К структурному типу $\beta\text{-YF}_3$ относятся также трифториды редкоземельных элементов ($P\bar{3}\bar{C}$) RF_3 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho) и низкотемпературные модификации $\beta\text{-RF}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$). Традиционно BiF_3 рассматривают как легкоплавкий аналог изоструктурных ему фтористых соединений $P\bar{3}\bar{C}$.

При повышении давления до 1.5×10^9 Па ромбическая форма BiF_3 переходит в структуру типа тисонита LaF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) [6]. Тисонитовая модификация высокого давления BiF_3 является неустойчивой при атмосферном давлении и с помощью термического отжига может быть переведена в ромбическую модификацию.

Параметры элементарной ячейки и формульный объем равны $a = 6.561$, $b = 7.015$, $c = 4.841$ Å, $V/Z = 55.70$ Å³ и $a = 7.076$, $c = 7.350$ Å, $V/Z = 53.12$ Å³ для ромбической и тисонитовой модификаций BiF_3 соответственно [6]. Объем ромбической модификации превышает объем тисонитовой формы на 4.85%. Атом Bi в ромбической структуре

трифторида висмута окружен восемью ближайшими атомами фтора на расстояниях 2.22–2.50 Å, девятый атом фтора находится на расстоянии 3.10 Å. Такое искажение координационного полиэдра катиона Bi^{3+} объясняется наличием у него стереохимически активной пары $6s^2$ -электронов.

В стандартных условиях кристаллы BiF_3 легко адсорбируют влагу из воздуха, а при повышенных температурах ($T > 500$ К) в сильной степени подвержены реакции пирогидролиза [3, 7]. По этой причине трифторид висмута используют в качестве индикаторного вещества для контроля пирогидролиза при твердофазном синтезе других фторидных соединений [8]. BiF_3 обладает низким потенциалом образования, поэтому входит в состав электродных композиций для фтор-ионных источников тока, являясь источником фтора в токообразующей реакции [9–13].

Введение монофторидов (KF) и дифторидов (BaF_2 , PbF_2) в матрицу BiF_3 приводит к образованию гетеровалентных анион-дефицитных твердых растворов и смене структурного типа $\beta\text{-YF}_3$ на тип LaF_3 . Тисонитовые твердые растворы на основе BiF_3 обладают высокой анионной проводимостью и относятся к перспективным фторпроводящим твердым электролитам [14–19].

Для химических источников тока особый интерес представляет керамическая форма твердых

электролитов, обладающая улучшенными механическими и эксплуатационными характеристиками. Объектом проведенного исследования выбран твердый электролит $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$, поскольку он имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с составами $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ и $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$.

Изотермический (при 973 К) разрез системы $\text{BaF}_2\text{--BiF}_3$ изучен в [20]. Обнаружено, что в этой системе существует неупорядоченный тисонитовый твердый раствор $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ при $0.05 \leq y \leq 0.17$. Параметры его элементарной ячейки линейно увеличиваются в интервалах $7.163 \leq a \leq 7.223$ и $7.308 \leq c \leq 7.331$ Å по мере возрастания параметра нестехиометрии y . Это вызвано тем, что радиус катиона Ba^{2+} (1.42 Å [21]) значительно больше, чем у катиона Bi^{3+} (1.17 Å).

Анионная проводимость твердого раствора $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ в интервале температур 293–523 К исследована для двух составов $y = 0.10$ и 0.15 [19]. На температурных зависимостях проводимости наблюдали изломы при температурах 415 К ($y = 0.10$) и 425 К ($y = 0.15$), связанные с изменением механизма электропроводности. В [7, 18] концентрационная зависимость проводимости для пяти составов $y = 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$ и 0.15 изучена только при температуре 360 К. Обнаружено, что состав $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ имеет максимальную величину анионной электропроводности, но температурное исследование этого твердого раствора не проводилось.

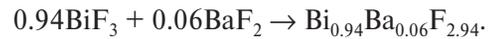
Цели настоящей работы – получение и исследование температурной зависимости ионной проводимости фторидной керамики $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.06$) и сравнение ее электролитических характеристик с керамической и монокристаллической формами широко используемого тисонитового твердого электролита $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для электрофизических исследований, предоставленные Е.И. Ардашниковой, были получены и структурно аттестованы на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова по следующей методике. В качестве исходных веществ использовались коммерческие реактивы фторид бария “ч. д. а.” и фторид висмута(III) “х. ч.”. Реактив BaF_2 предварительно высушивали до постоянной массы при 423 К. Гигроскопичный и склонный к пирогидролизу реактив BiF_3 выдерживали в токе газообразного HF при 573 К в течение 3 ч, затем его дегазировали в динамическом вакууме ~10 Па при 473 К в течение 2 ч. Идентификацию BaF_2 и BiF_3 проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Guinier 670 фирмы Huber, излучение CuK_α , диапазон сканирования $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$). В случае трифторида висмута порошкообразный образец находился под

водонепроницаемой рентгеноаморфной пленкой. Рентгенографический анализ исходных веществ подтвердил отсутствие в них примесных фаз. Полученная рентгенограмма BiF_3 совпала с данными [3, 22, 23].

Твердый раствор $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ (состав приводится по шихте) получен с помощью твердофазной реакции компонентов BiF_3 и BaF_2 :



Исходные компоненты, взятые в заданном соотношении, гомогенизировали перетиранием в яшмовой ступке и прессовали под давлением 1.3×10^7 Па в заготовки в форме таблеток диаметром 8 мм. Таблетки завертывали в медную фольгу и помещали вместе с фторирующим агентом XeF_2 в Cu-ампулу, в которую клали BiF_3 для контроля методом количественного РФА по методике [8] возможного протекания пирогидролиза при термическом отжиге. Ампулу с образцами дегазировали в динамическом вакууме при 473 К в течение 1 ч, заполняли инертным газом (Ar) и герметично заваривали на кислородной горелке.

Твердофазный синтез проводили при 873 ± 10 К в течение 3 ч. При отжиге ампула раздулась, рассчитанное давление внутри ампулы равно 9×10^5 Па по реакции



После синтеза медную ампулу закаливали на воздухе. Ее внутренняя поверхность после вскрытия имела розовый цвет, соответствующий чистой меди. Снаружи ампула была покрыта черной оксидной пленкой CuO , которая осыпалась при охлаждении. Приведенные факты свидетельствуют о герметичности ампулы при синтезе твердого раствора.

Статическую электропроводность σ керамики на постоянном токе определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Tesla VM-507, диапазон частот $\Delta f = 5\text{--}5 \times 10^5$ Гц). Для проверки воспроизводимости результатов электрофизические измерения проводили на двух керамических таблетках, на рабочие поверхности которых наносили серебряные электроды (паста Leitsiber). Площадь электродов равна $S = 13\text{--}20$ мм² (круг диаметром 4–5 мм), толщина образцов $h = 1.5$ мм. Измерения импеданса $Z^*(\omega) = Z' + jZ''$ ($\omega = 2\pi f$ – круговая частота) по двухэлектродной схеме выполнены в кондуктометрической установке в динамическом вакууме ~1 Па в интервале температур 293–473 К. Методика переменного-токовых измерений рассмотрена в [24]. Относительная погрешность измерений импеданса $Z^*(\omega)$ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролиз контрольного образца BiF_3 практически отсутствовал, содержание кислорода в нем не превышало 0.1 мас. %. РФА керамического образца после синтеза показал его однофазность. Полученная фаза представляла собой твердый раствор $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c1$, $Z = 6$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.1482(8)$ и $c = 7.3279(5)$ Å. Плотность керамических образцов составляет ~90% от теоретической плотности твердого раствора.

Годограф импеданса электрохимической системы $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$ при комнатной температуре (294 К) приведен на рис. 1. При повторном частотном сканировании наблюдали воспроизводимость данных импеданса. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая импеданс керамики $\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ с блокирующими (Ag) электродами, показана на вставке к рис. 1. Здесь сопротивление R_{ig} и емкость C_{ig} характеризуют внутризеренный импеданс, сопротивление R_{gb} и емкость C_{gb} — межзеренный импеданс, емкость двойного слоя C_{dl} — импеданс границы электрод/керамика. Емкости C_{ig} , C_{gb} и C_{dl} в схеме даны как первое приближение, для более точного рассмотрения необходимо использовать частотно-зависимые элементы (constant phase elements) CPE_{ig} , CPE_{gb} и CPE_{dl} , имеющие емкостную природу. Адмиттанс $Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1}$ для емкости C и элемента CPE равен $Y_C^* = C(j\omega)$ и $Y_{CPE}^* = Y_0(j\omega)^n$ ($n < 1$) соответственно.

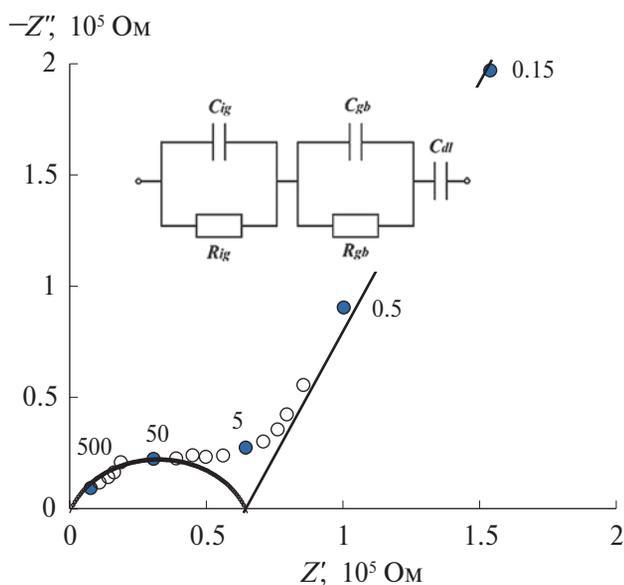


Рис. 1. Годограф импеданса и эквивалентная электрическая схема для электрохимической системы $\text{Ag}|\text{керамика } \text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$ при 294 К. Цифры у заштрихованных точек указывают частоту в кГц. Полное сопротивление керамического образца равно $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb} = 6.5 \times 10^4$ Ом ($R_{ig} \ll R_{cer}$).

Полный импеданс $Z^*(\omega)$ системы $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$ состоит из объемного импеданса $Z_{cer}^*(\omega) = Z_{ig}^*(\omega) + Z_{gb}^*(\omega)$ керамического образца $\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ и импеданса $Z_{dl}^*(\omega)$ границы $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта электродов $Z_{dl}^*(\omega)$ подтверждает ионную природу электропроводности тисонитового твердого раствора $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$.

Пересечение годографа объемного импеданса $Z_{cer}^*(\omega)$ и/или электродного импеданса $Z_{dl}^*(\omega)$ с осью активных сопротивлений соответствует сопротивлению керамического образца $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$. Разделение R_{ig} и R_{gb} в годографах импеданса представляет собой сложную задачу. В высокотемпературных экспериментах, в которых регистрируют только импеданс границы электрод/керамика, это принципиально невозможно.

Из годографа импеданса при комнатной температуре (рис. 1) удается определить только общее сопротивление $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$, поскольку величина R_{cer} определяется в основном значением межзеренного сопротивления R_{gb} (выполняется условие $R_{ig} \ll R_{cer}$). Удельную электропроводность керамических образцов с учетом геометрических размеров находили по формуле

$$\sigma_{cer} = h/R_{cer}S.$$

С увеличением температуры ($T > 293$ К) в годографах импеданса $Z^*(\omega)$ начинает проявляться лишь электродный импеданс $Z_{dl}^*(\omega)$. Импеданс $Z_{dl}^*(\omega)$ границы $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ соответствует лучу на комплексной плоскости (рис. 1).

Согласно данным [7, 18] максимальную ионную проводимость $\sigma_{cer} = 1 \times 10^{-3}$ См/см при $T = 360$ К имеет состав тисонитового твердого раствора $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$ с $y = 0.06$. При этой температуре величина проводимости исследуемой керамики равна $\sigma_{cer} = 9 \times 10^{-4}$ См/см, которая хорошо совпадает с указанным выше значением и соответствует концентрационной зависимости $\sigma_{cer}(y)$ для $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$ в интервале $0.06 \leq y \leq 0.15$, имеющей минимум при $y = 0.10$ [7, 18, 19] (рис. 2).

Температурная зависимость ионной проводимости в координатах $\lg \sigma T$, $10^3/T$ для двух образцов исследованной керамики в режимах нагрева и охлаждения (рис. 3) показывает хорошую воспроизводимость экспериментальных данных при температурном циклировании. Кондуктометрические данные обрабатывали согласно уравнению Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{cer}T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, ΔH_{σ} — энтальпия активации ионного транспорта. Значения A и ΔH_{σ} равны 2.3×10^6 СмК/см и 0.49 ± 0.05 эВ соответственно. В [19]

на температурных зависимостях проводимости для составов $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ с $y = 0.10$ и 0.15 обнаружены изломы при 415–425 К. Измерения σ выполнены до 468 К, по-видимому, поэтому отклонения от низкотемпературного поведения кривой $\sigma(T)$ для твердого раствора $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ еще незначительны.

На рис. 4 для большей наглядности приведены температурные зависимости ионной проводимости в координатах $\lg\sigma, 10^3/T$ для фторидной керамики $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ в сравнении с литературными данными для поликристаллов BiF_3 , $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$, $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$, $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и монокристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ [3, 20, 25–28]. Ионная проводимость керамики $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ при комнатной температуре равна $\sigma_{293\text{K}} = 3 \times 10^{-5}$ См/см, что на 3 порядка выше проводимости BiF_3 ($\sigma_{293\text{K}} = 4 \times 10^{-8}$ См/см [3]). В твердом электролите $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ подвижные носители заряда (вакансии фтора) возникают при гетеро-валентных замещениях катионов Ba^{2+} на катионы Bi^{3+} :



где $\text{F}_{\text{F}}^{\times}$ – анион фтора в решеточной позиции, Ba'_{Bi} – катион бария в позиции катиона висмута, V_{F} – вакансия фтора. Обозначения дефектов приведены в символах Крегера–Винка [29].

Сравним кристаллохимические и электрофизические свойства изоструктурных твердых электролитов $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ с близкими ионными радиусами матричных катионов Bi^{3+} (1.17 Å) и La^{3+} (1.16 Å). В табл. 1 приведены

параметры элементарной ячейки, значения проводимости σ при температурах 293 и 473 К и эн- тальпия активации проводимости ΔH_{σ} . Можно

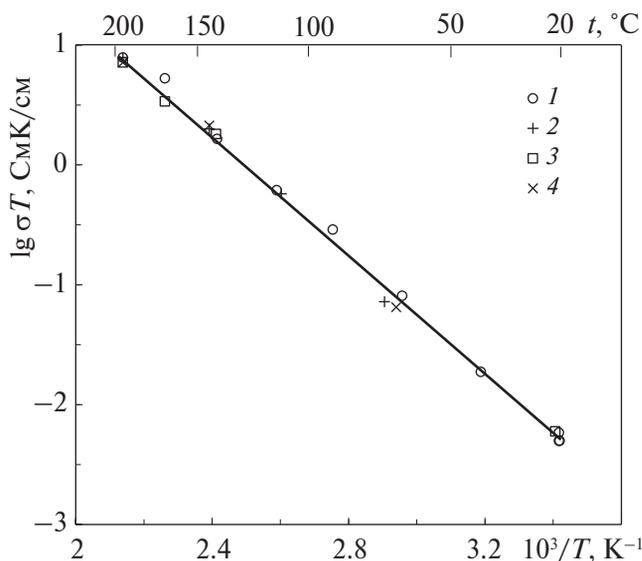


Рис. 3. Температурные зависимости анионной проводимости фторидной керамики $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ в координатах $\lg\sigma T, 10^3/T$: 1, 2 – первый образец, 3, 4 – второй образец, 1, 3 – нагрев, 2, 4 – охлаждение.

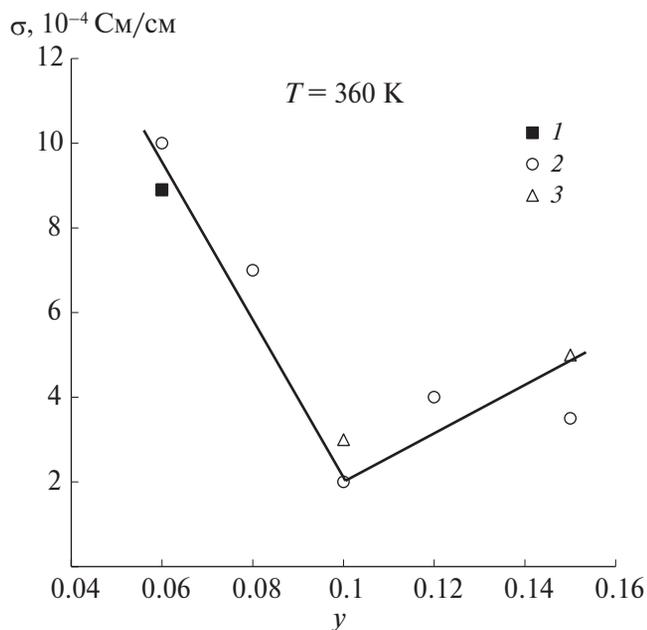


Рис. 2. Концентрационная зависимость внутрирешеточной проводимости поликристаллов $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$: 1 – данные проведенного исследования, 2 – данные [7, 18], 3 – данные [19].

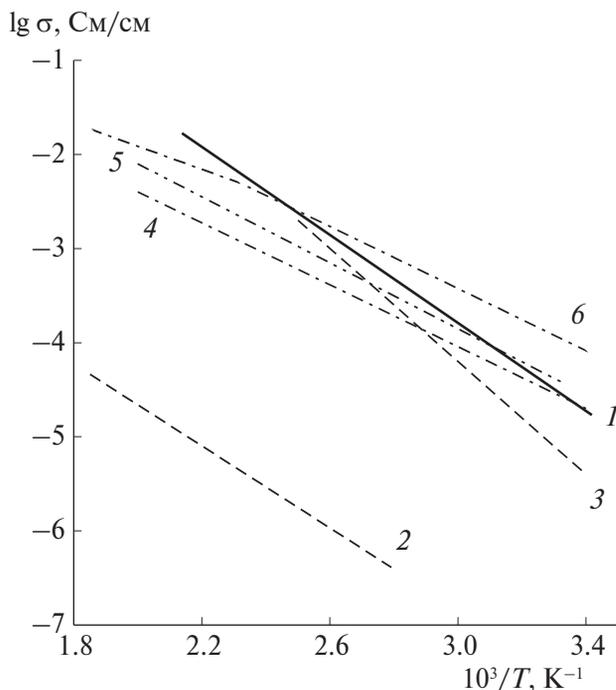


Рис. 4. Температурные зависимости анионной проводимости фторидных материалов в координатах $\lg\sigma, 10^3/T$: 1 – керамика $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ (нагрев), 2 – поликристалл BiF_3 [3], 3 – поликристалл $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ [20], 4 – поликристалл $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ [25], 5 – керамика $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ [26, 27], 6 – монокристалл $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ [28].

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a, b, c), формульный объем (V/Z), ионная проводимость (σ) и энтальпия активации ионного переноса (ΔH_σ) в тисонитовых твердых электролитах $R_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($R = \text{Bi}$ и La)

Твердые электролиты	a, b, c Å	V/Z , Å ³	σ , См/см		ΔH_σ , эВ	Литература
			293 К	473 К		
BiF_3 поликристаллы	$a = 6.561$ $b = 7.015$ $c = 4.841$	55.70	4×10^{-8}	$2.5 \times 10^{-4*}$	0.48	[3, 6]
$\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ керамика	$a = 7.148$ $c = 7.328$	54.04	3×10^{-5}	3×10^{-2}	0.49 ± 0.05	Настоящая работа
$\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ керамика	$a = 7.18$ $c = 7.32$	54.47	4×10^{-6}	8×10^{-3}	0.58	[19]
$\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ керамика	$a = 7.21$ $c = 7.34$	55.07	7×10^{-6}	9×10^{-3}	0.56	[19]
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ керамика	$a = 7.2090$ $c = 7.3745$	55.31	4×10^{-5}	5×10^{-3}	0.34	[26]
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ керамика	$a = 7.2161$ $c = 7.3812$	55.47	2×10^{-5}	5×10^{-3}	0.42	[27]
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ монокристаллы	$a = 7.203$ $c = 7.372$	55.20	8×10^{-5}	9×10^{-3}	0.36	[28]

*500 К.

видеть, что при 473 К анионная проводимость керамики $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ превышает электропроводность керамики и монокристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ в 6 и 3.3 раза соответственно. Энтальпия активации анионного переноса в Bi -содержащим керамическом образце по сравнению с La -содержащим монокристаллом выше на 0.13 эВ. Это показывает, что на величину энтальпии активации ионного транспорта ΔH_σ в керамическом образце $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ в сильной степени влияют межзеренные границы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована однофазная фторидная керамика $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ со структурой тисонита и выполнены измерения ее анионной проводимости в температурном интервале 293–473 К. Параметры решетки тисонитовой фазы равны $a = 7.1482$ и $c = 7.3279$ Å. Значения электропроводности σ_{cer} керамического образца увеличиваются от 3×10^{-5} до 3×10^{-2} См/см (в 10^3 раз) при изменении температуры от 293 до 473 К. Энтальпия активации анионного переноса составляет $\Delta H_\sigma = 0.49 \pm 0.05$ эВ.

Проведено сравнение кондуктометрических характеристик тисонитовых твердых электролитов $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ (керамика) и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ (керамика и монокристалл) с близкими радиусами матричных катионов Bi^{3+} и La^{3+} . При 473 К анионная

проводимость керамики $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.06$) превышает электропроводность керамики и монокристалла $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05$) в 6 и 3.3 раза.

Автор выражает благодарность сотрудникам химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Е.И. Ардашниковой и Д.У. Биккулову за синтез и структурную характеризацию фторидной керамики.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
2. *Zalkin A., Templeton D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2453.
3. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 272.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123020182>
4. *Greis O., Martinez-Ripoll M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 1. S. 105.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19774360112>
5. *Shafer M.W., Chandrashekhara G.N., Figat R.A.* // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 633.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90334-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90334-9)

6. Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1727.
7. Ardasnikova E.I., Prituzhalov V.A., Kutsenok I.V. // Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / Ed. Tressaud A. Chippenham: John Wiley & Sons. 2010. P. 423.
8. Свищев И.М., Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. // Автор. свидетельство СССР. SU 1122963, 7.11.1984, Бюл. № 41.
9. Baumgartner J.F., Krumeich F., Worle M. et al. // Commun. Chem. 2022. V. 5. P. 6. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00622-y>
10. Liu T., Peng N., Zhang X. et al. // Energy Storage Mater. 2021. V. 42. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.028>
11. Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. № 11. P. 2823. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
12. Shimoda K., Minato T., Konishi H. et al. // J. Electroanal. Chem. 2021. V. 895. P. 115508. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115508>
13. Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
14. Слободюк А.Б., Полянецв М.М., Гончарук В.К., Кавун В.Я. // Вестник ДВО РАН. 2021. № 5. С. 95. https://doi.org/10.37102/0869-7698_2021_219_05_08
15. Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 4943. <https://doi.org/10.1002/slct.202000713>
16. Кавун В.Я., Полянецв М.М., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 2. С. 231.
17. Kavun V.Yu., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 263. P. 203. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.029>
18. Прутужалов В.А., Ардашникова Е.А., Долгих В.А., Абакумов А.М. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 355.
19. Rhandour A., Reau J.M., Matar S. et al. // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1309.
20. Reau J.M., Tian S.B., Rhandour A. et al. // Solid State Ionics. 1985. V. 15. P. 217.
21. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
22. Greis O., Martinez M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 436. № 9. S. 105.
23. Cheetham A.B., Norman N. // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 55.
24. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
25. Мурун И.В., Амелин Ю.В. // Вест. Ленингр. ун-та. 1983. № 22. С. 97.
26. Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625. <https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
27. Bhatia H., Thieu D.T., Pohl H.P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
28. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 658.
29. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland. 1964. 1039 p.

FLUORINE CONDUCTING CERAMICS BASED ON BiF₃

© 2024 N. I. Sorokin^{a,*}

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

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

The temperature dependence of the ionic conductivity of a ceramic sample of the Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94} solid electrolyte was studied using impedance spectroscopy in the temperature range 293–473 K. The ceramics was obtained by solid-phase synthesis (873 K, 3 h) in a closed Cu ampoule and is a heterovalent solid solution of tysonite structure (space group $P\bar{3}c1$) with lattice parameters $a = 7.1482(8)$ and $c = 7.3279(5)$ Å. The conductivity value at room temperature and its activation enthalpy are equal to $\sigma_{\text{cer}} = 3 \times 10^{-5}$ S/cm and $\text{DHs} = 0.49 \pm 0.05$ eV, respectively. The ion-conducting properties of isostructural solid electrolytes Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y} and La_{1-y}Ba_yF_{3-y} with similar values of ionic radii of matrix cations (1.17 and 1.16 Å for Bi³⁺ and La³⁺, respectively) are compared. The conductivity at 473 K of Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94} ceramics exceeds the electrical conductivity of ceramics and La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95} single crystals by 6 and 3.3 times, respectively.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РАЗВЯЗОК В МАКРОМОЛЕКУЛАХ НА НАНООРГАНИЗАЦИЮ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

© 2024 г. Л. В. Соколова^{1,*}, Д. С. Пронин¹, Е. Д. Политова²

¹МИРЭА – Государственный технологический университет, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

*E-mail: sokolova_mchti@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2023 г.

После доработки 03.04.2023; 16.10.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

В тройных фторсополимерах Viton GFLT 600S и Viton GFLT 200S обнаружено больше видов нанообразований размером 3–80 нм, чем в двойных СКФ-26 и СКФ-32, при изменении их предьстории согласно данным рентгеноструктурного анализа в области больших углов. На этот процесс большее влияние оказывает химическое строение развязок в макромолекулах, чем молекулярная масса. Сложный и неодинаковый характер изменения динамической вязкости фторсополимеров с повышением температуры обусловлен множественными фазовыми переходами. Показано, что фторкаучук СКФ-32 не переходит в вязкотекучее состояние до ~190°C в отличие от трех фторсополимеров благодаря нанообразованиям межмолекулярного типа размером 5 нм, прочность которых существенно выше, чем нанообразований размером 3–4 нм в последних. Установлено, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО определяется не столько межмолекулярными расстояниями в неупорядоченной части сополимеров, сколько гибкостью проходных цепей, соединяющих упорядоченные образования в единую систему.

DOI: 10.31857/S0023476124030195, EDN: XNUEJG

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные данные, касающиеся исследования полимеров и всевозможных композиций на их основе, в литературе принято интерпретировать в рамках модели Флори [1–9]. Если это не удается сделать, то вводят понятие об упорядоченных образованиях, полагая, что они имеют исключительно флуктуационную природу, в частности при сдвиговом течении [10], при деформации [4]. Однако показано, что во время синтеза полимеров в зависимости от его условий и химического строения макромолекул формируется другое фазовое состояние – состояние наноорганизации. Оно включает в себя упорядоченные образования разного строения, размера и содержания и проходные цепи в неупорядоченной части, что в целом определяет степень упорядочения. Наноорганизация полимеров имеет термодинамическую природу согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в области больших углов, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и диффузионного метода [11–14]. Упорядоченные образования перестраиваются с четкой

периодичностью выше температуры размягчения полимеров (T_c) при множественных фазовых переходах ρ' независимо от химического строения их макромолекул [11–14].

Цель работы – выяснить влияние химического строения развязок в макромолекулах на нанорганнизацию фторсополимеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили две пары фторсодержащих сополимеров (СПЛ) с разным химическим строением развязок в макромолекулах. Фторкаучуки – двойные СПЛ винилиденфторида (ВФ) с разными развязками: трифторхлорэтиленовыми звеньями $-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$ (ТФХЭ) (СКФ-32) и гексафторпропиленовыми звеньями $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (ГФП) (СКФ-26). В макромолекулах первого СПЛ развязки распределены в основном изолированно, а во втором только изолированно [15–18]. Терполимеры – тройные СПЛ винилиденфторида (36 мас. %) и тетрафторэтилена (36.8 мас. %) (ТФЭ) с одинаковыми развязками – изолированными

перфторметилвинилэфирными звеньями $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_3)-$ (27.2 мас. %) (ПФМВЭ) марок Viton GFLT 600S (В-60) и Viton GFLT 200S (В-20) (фирма Du Pont Dow Elastomers США) различаются лишь молекулярной массой [19, 20]. Вязкость по Муни последних составляет 65 и 25 усл. ед. соответственно при 121°C. Вязкость по Муни каучука СКФ-26 при 70°C составляет 110 и 100 усл. ед. в случае СКФ-32 [15, 18]. Молекулярные массы их различаются: $\sim 3 \times 10^5$ – двойных и $\sim 1.3 \times 10^5$ и 8×10^4 тройных СПЛ соответственно. Общее содержание атомов фтора 66 мас. % в двойных и 68.5 мас. % в тройных СПЛ [15–19]. Выбор СПЛ не случаен. Во-первых, содержание развязок (~ 30 и ~ 27 мас. % соответственно) и характер их распределения в макромолекулах СПЛ определен с помощью ЯМР-спектроскопии. Во-вторых, эти СПЛ не способны кристаллизоваться благодаря сложному химическому строению макромолекул [15–19].

Дифрактограммы фторсодержащих СПЛ регистрировали в режиме на отражение в интервале углов 2θ от 3° до 60° на приборе Дрон-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Средние размеры нанобразований рассчитаны (в первом приближении) по уравнению Дебая–Шерера $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, β – интегральная ширина рефлекса, θ – дифракционный угол. Коэффициент формы нанобразований K принимали равным 0.9. Средние межплоскостные расстояния в нанобразованиях рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [21, 22]. Точность определения углового положения рефлексов 2θ составляет 0.02°.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) каучуков измеряли на автоматическом дифрактометре “АМУР-К” [23] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.1542 \text{ нм}$, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло $0.2 \times 8 \text{ мм}$, область углов рассеяния соответствовала диапазону модуля вектора рассеяния $0.1 < s < 10.0 \text{ нм}^{-1}$. Обработку и анализ данных МУРР проводили с помощью программного обеспечения, входящего в пакет ATASAS [24, 25].

Молекулярную динамику исследовали методом парамагнитного зонда на автоматизированном радиоспектрометре ЭПР-В (ЭПР – электронный парамагнитный резонанс). Ее характеризовали временем корреляции вращательной подвижности (τ_c) стабильного нитроксильного радикала – 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) в интервале 18–118°C. Радикал вводили в СПЛ из газовой фазы при $\sim 20^\circ\text{C}$ [26]. Температуру образца в радиоспектрометре повышали ступенчато по 5–7°C. Образец термостатировали в приборе ~ 18 мин при заданной температуре, а затем записывали три-четыре ЭПР-спектра и определяли среднее значение

τ_c радикала ТЕМПО. Температуру образца во время измерения τ_c радикала поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ$.

Спектры радикала ТЕМПО в СПЛ имеют сложный вид в интервале 18–60°C и представляют суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с различающимися временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а τ_2 – в менее плотных областях. Времена τ_1 и τ_2 определяли с точностью 2% путем математической обработки спектров, описанной в [27, 28]. Значения τ_c радикала ТЕМПО в области быстрых вращений (10^{-11} – 10^{-9} с) находили, используя методику [26]. Ошибка метода при определении среднего значения τ_c составляет 5%.

Динамическую вязкость СПЛ определяли в интервале 40–210°C на частотах 0.3–25 Гц при амплитудах деформации 0.5° и 6.95° и давлении 0.42 МПа с помощью прибора Rubber Processer Analyzer фирмы Alpha technologies (RPA 3000). Ошибка метода составляет 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы фторкаучука СКФ-26 имеют наиболее простое химическое строение среди анализируемых СПЛ. Микроблоки из двух-трех звеньев ВФ в СКФ-26 разделены изолированными звеньями ГФП, а в макромолекулах фторкаучука СКФ-32 основной структурной триадой является ВФ–ТФХЭ–ВФ согласно данным ЯМР-спектроскопии [15–18].

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с угловыми зависимостями интенсивности аморфного рассеяния с максимумами при $2\theta = 39.94^\circ$ и 39.52° содержат интенсивные рефлексы с максимумами при $2\theta = 16.55^\circ$ и 17.14° (рис. 1а, 1б, кривые 1). Рефлексы обусловлены упорядоченными образованиями размером 4 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.36 и 5.17 Å соответственно (далее основные рефлексы СПЛ). Основанием для этого являются дифрактограммы, рассмотренные в [29], а также ЭПР-спектры радикала ТЕМПО во фторкаучуках (табл. 1). Небольшие средние межмолекулярные расстояния в СКФ-32 (2.28 Å) и СКФ-26 (2.26 Å) объясняются, в частности, высокой энергией когезии [15] и высоким содержанием плотных областей, особенно в СКФ-26.

Важно, что радикал ТЕМПО, как и молекулы низкомолекулярных веществ с большим молярным объемом, находится исключительно в неупорядоченной части СПЛ, поскольку не может проникнуть внутрь его плотных областей из-за небольших межплоскостных расстояний [12, 29]. Соответственно, далее под плотными областями будем понимать области, характеризующиеся пониженной

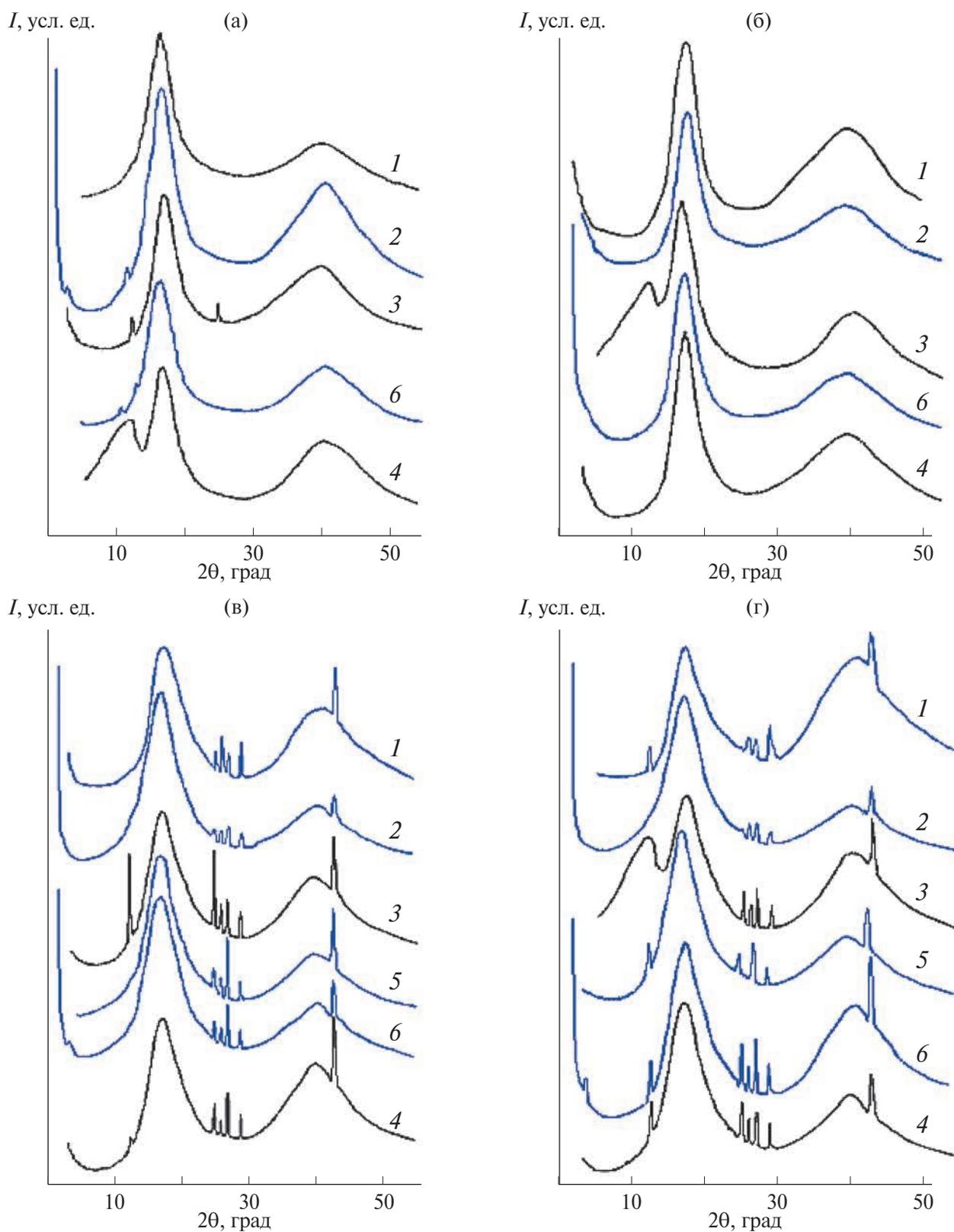


Рис. 1. Дифрактограммы исходных образцов (1) СКФ-26 (а), СКФ-32 (б), В-60 (в) и В-20 (г), а также полученные после термообработки при 90 (2, 3), 140 (4), 170 (5), 180 (6) и 200°C (7) в прессе (2, 5, 6) и в свободном состоянии (3, 4, 7).

Таблица 1. Энергия активации вращательной подвижности радикала ТЕМПО во фторсополимерах

СПЛ	Время корреляции, 10^{-10} с		$E_{эфф}$, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, с		ϕ , мас. %	d , Å
	τ_1	τ_2	E_1	E_2	τ_0^1	τ_0^2		
СКФ-32	186	199	33.1	27.8	2.9×10^{-14}	1.3×10^{-16}	90	2.28
СКФ-26	263	297	32.9	43.0	3.7×10^{-14}	5.4×10^{-16}	98	2.26
В-20	69	79	16.8	31.3	2.5×10^{-12}	1.8×10^{-14}	79	2.21
В-60	103	135	23.7	22.6	2.3×10^{-13}	2.3×10^{-14}	88	2.20

Примечание. τ_1 и τ_2 – времена корреляции в плотных и рыхлых областях соответственно, ϕ – содержание плотных областей, определенных с помощью программы NLSL при 22°C [27, 28], d – средние межмолекулярные расстояния в СПЛ при 22°C.

конформационной подвижностью фрагментов цепей и имеющие дальний порядок согласно данным РСА – упорядоченные образования.

Для получения информации об изменении nanoорганизации СПЛ с целью определения влияния на этот процесс химического строения развязок в макромолекулах необходимы данные о температурах их фазовых переходов.

Фазовые переходы во фторсополимерах

Различие в nanoорганизации фторкаучуков обуславливает, в частности, их неодинаковое температурное поведение. Так, температура текучести (T_T) СКФ-26 в области ~100°C проявилась на температурной зависимости динамической вязкости при амплитуде деформации 6.95° в отличие от каучука СКФ-32 (рис. 2). Очевидно, сетка, сформированная упорядоченными образованиями межмолекулярного типа, в каучуке СКФ-32 более плотная, чем в каучуке СКФ-26, и не распадается по крайней мере до ~200°C при амплитудах деформации (0.5° и 6.95°). Именно распад этой сетки обуславливает переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее [14]. Температура текучести СКФ-26 составляет 50°C, СКФ-32 – 105°C согласно [18]. В [30] полагалось, что T_T фторкаучука СКФ-32 составляет 304°C.

Деформируемость этих фторкаучуков также существенно отличается и резко увеличивается при температуре выше 50 и 150°C соответственно, несмотря на небольшую разницу их T_c (–22 и –18°C соответственно) и энергии когезии при практически одинаковой молекулярной массе [15, 18].

Характер температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков свидетельствует о фазовых переходах ρ'_2 – ρ'_4 при ~40, 80 и 130°C соответственно при амплитуде деформации 0.5°, а также переходе ρ'_5 при 180°C при амплитуде деформации 6.95° (рис. 2). Температура переходов

связана с T_c СПЛ уравнениями: $T'_1 = (1.12 \pm 0.04) T_c$ и $T'_i = \{[1.2 + 0.2(i-2)] \pm 0.02\} T_c$. Здесь $i = 2, 3, \dots$ – порядковый номер перехода ρ'_i , T'_i – температура перехода ρ'_i , T'_1 , T'_i и T_c измеряются в кельвинах. Температура переходов не зависит от химического строения СПЛ, как и в случае других полимеров [11–14]. Химическое строение макромолекул фторкаучуков заметно не изменяется до ~200–230°C [15–19].

В [30] наблюдались изменения на термомеханической кривой фторкаучука СКФ-32 при –28 (T_c), 2, 57, 166, 226 и 275°C. Последние три связали с температурой плавления трех его кристаллических модификаций. Однако температуры, при которых термомеханическая кривая изменяется больше всего, связаны с T_c фторкаучука соотношениями 1.12, 1.35, 1.79, 2.04 и 2.24, которые удовлетворительно коррелируют с температурой переходов ρ'_1 , ρ'_3 , ρ'_5 – ρ'_7 соответственно.

Температурные зависимости динамической вязкости тройных СПЛ – терполимеров В-20 и В-60 – также свидетельствуют о фазовых переходах ρ'_2 – ρ'_4 при ~35, 75 и 130°C соответственно (рис. 2а). Температура переходов связана с T_c СПЛ (–23 и –22°C соответственно по данным динамического механического анализа на частоте 1 Гц) согласно этим же уравнениям [11–14]. Температура текучести тройных СПЛ составляет ~80°C.

Вращательная подвижность радикала ТЕМПО в двух группах СПЛ увеличивается с ростом температуры нелинейно и неодинаково и свидетельствует о фазовом переходе ρ'_2 при 35°C в СКФ-32 и 40°C в СКФ-26, а также фазовом переходе ρ'_3 при 90°C в СКФ-32 (рис. 3). Переходы проявились практически в тех же областях, что и на температурных зависимостях динамической вязкости фторкаучуков, что подтверждает их фазовую природу (табл. 1, рис. 2, 3).

Эффективная энергия активации $E_{эфф}$ вращательной подвижности радикала ТЕМПО в двойных

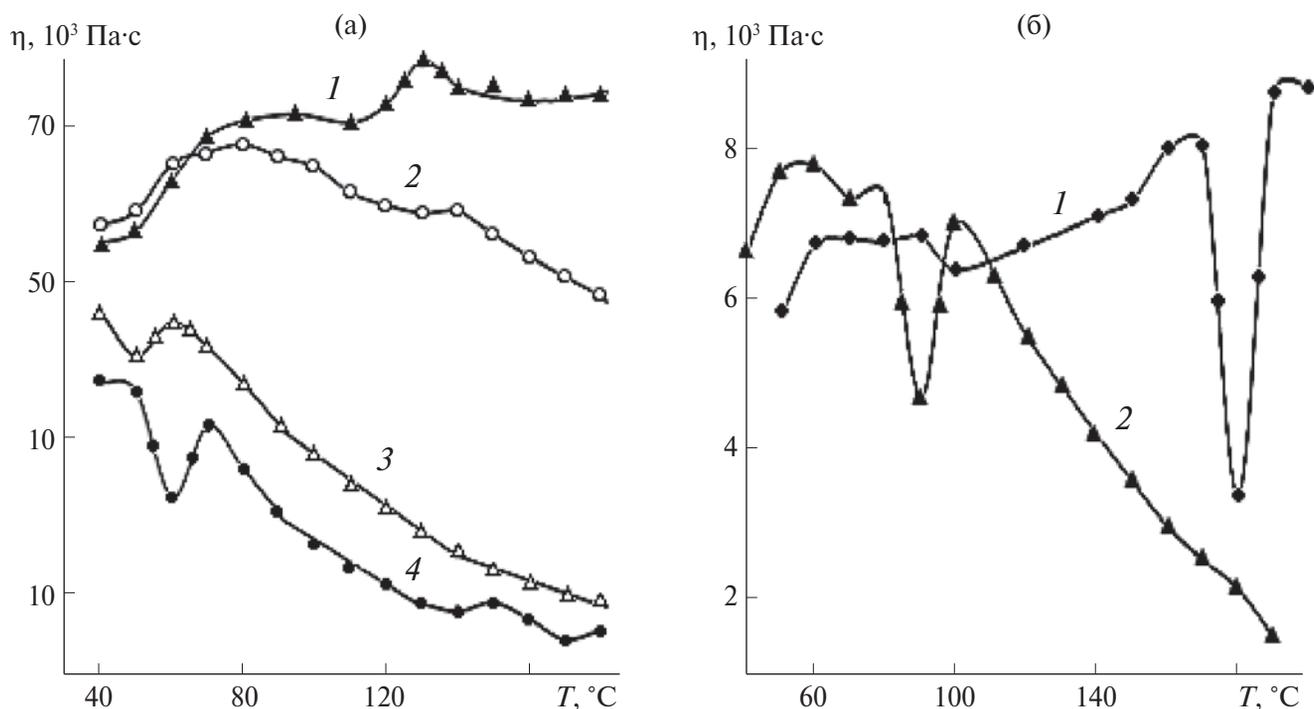


Рис. 2. Температурные зависимости динамической вязкости СКФ-26 (1), СКФ-32 (2), В-60 (3) и В-20 (4). Амплитуды деформации: 0.5° (а), 6.95° (б). Частота 0.8 Гц.

СПЛ больше, чем в тройных, в области температур ниже 50°C (E_1), что свидетельствует о более высокой плотности упаковки проходных цепей в неупорядоченной части двойных СПЛ, в частности, благодаря их большей молекулярной массе (табл. 1, рис. 3). Величина $E_{\text{эфф}}$ радикала ТЕМПО увеличилась при переходе ρ'_2 в СКФ-26, но уменьшилась в СКФ-32, что коррелирует с положением о некотором различии в их наноорганизации.

Фазовый переход ρ'_3 , проявившийся на температурной зависимости τ_c радикала ТЕМПО при 90°C в СКФ-32, обусловил увеличение $E_{\text{эфф}}$ от 27.8 до 47.3 кДж/моль (рис. 3). Рост стерических препятствий вращательной подвижности радикала ТЕМПО, несмотря на увеличение свободного объема во фторкаучуке с повышением температуры, указывает на локальное повышение жесткости проходных цепей, непосредственно связанных с упорядоченными образованиями, и особенно большого размера [12, 29].

Однако переход ρ'_3 не проявился во фторкаучуке СКФ-26, возможно, вследствие более резкого увеличения вращательной подвижности радикала ТЕМПО выше температуры перехода ρ'_2 при 40°C , но при сохранении его высокой динамической вязкости в интервале $40\text{--}100^\circ\text{C}$ (рис. 2, 3). Очевидно, сетка, сформированная упорядоченными образованиями межмолекулярного типа, не распадается в СКФ-26 при амплитуде деформации 0.5° , но

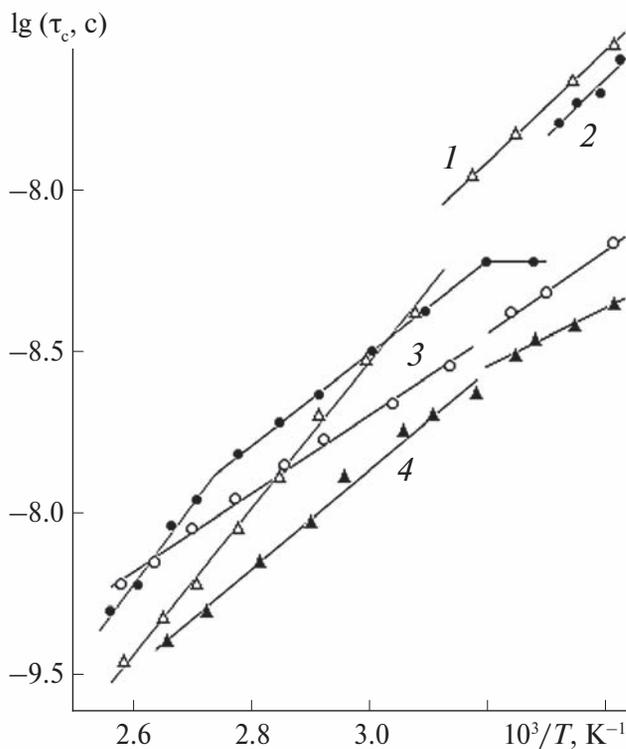


Рис. 3. Температурные зависимости времени корреляции вращательной подвижности радикала ТЕМПО в СКФ-26 (1), СКФ-32 (2), В-60 (3) и В-20 (4).

увеличиваются межмолекулярные расстояния в его неупорядоченной части с повышением температуры, где и находится радикал ТЕМПО. Большая, чем в СКФ-32, вращательная подвижность радикала ТЕМПО в СКФ-26 выше температуры перехода ρ'_2 указывает на более существенное уменьшение плотности упаковки фрагментов цепей в его неупорядоченной части при этом переходе по сравнению с СКФ-32.

На температурных зависимостях τ_c радикала ТЕМПО в координатах Аррениуса проявляется переход ρ'_2 при $\sim 40^\circ\text{C}$ в терполимерах В-20 и В-60, т.е. практически, как и на температурных зависимостях их динамической вязкости (рис. 2, 3). Упаковка проходных цепей в неупорядоченной части тройных СПЛ более рыхлая, чем во фторкаучуках. Об этом свидетельствуют величины τ_c и $E_{\text{эфф}}$ радикала ТЕМПО ниже 40°C (E_1), а также содержание упорядоченных образований в тройных СПЛ (табл. 1).

Увеличение $E_{\text{эфф}}$ радикала ТЕМПО при переходе ρ'_2 в терполимере В-20 указывает на рост стерических препятствий его вращательной подвижности, обусловленных локальным повышением жесткости проходных цепей, которые непосредственно связаны с упорядоченными образованиями, и особенно большого размера, несмотря на увеличение его свободного объема с повышением температуры (табл. 1, рис. 3). Аналогичную ситуацию отмечали выше и в случае каучука СКФ-32, но при переходе ρ'_3 . Важно, что температура переходов ρ'_i в СПЛ не зависит от частоты, на которой ее определяют разными методами, что подтверждает их фазовую природу, как и в случае полиизопренов [13].

Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (τ_0) изменяется в пределах 10^{-16} – 10^{-12} с в СПЛ в исследованном интервале температур (табл. 1), т.е., как правило, отличается от значений 10^{-13} – 10^{-12} с, характеризующих период ориентационных колебаний частиц в конденсированной фазе [26]. Однако известно, что величина $E_{\text{эфф}}$ зонда выше T_c складывается из двух слагаемых: истинного барьера его вращения и вклада, зависящего от температуры и физических свойств конденсированной фазы [26]. Величина барьера вращения радикала невелика и с ростом его размера изменяется в меньшей степени, чем величина второго слагаемого. В рамках теории абсолютных скоростей реакций второе слагаемое в выражении для $E_{\text{эфф}}$ зонда – энергия образования флуктуационной дырки [31]. Согласно [32] второе слагаемое – температурный коэффициент барьера активации, который, в свою очередь, зависит от коэффициента термического расширения среды. Соответственно, величина τ_0 и характер температурных зависимостей τ_c радикала ТЕМПО свидетельствуют о различии составов неупорядоченных частей СПЛ этих двух групп.

Дополнительным подтверждением этого положения являются данные о влиянии предистории на наноорганизацию СПЛ. Выбор температуры обработки в прессе или в свободном состоянии основан на том, что фазовые переходы ρ'_3 – ρ'_5 фторкаучуков проявляются при 80, 130 и 180°C соответственно, а переходы ρ'_2 – ρ'_4 тройных СПЛ – при ~ 35 , 75 и 130°C соответственно (рис. 2, 3).

Характеризация двойных фторсополимеров СКФ-26 и СКФ-32

Наноорганизация каучука СКФ-26 изменилась после термообработки при 90°C в прессе (здесь и далее давление 12 МПа) (рис. 1а, кривая 2). Средние межплоскостные расстояния в упорядоченных образованиях размером 4 нм уменьшились до 5.23 Å, и дополнительно сформировались упорядоченные образования двух новых видов размером 34 и 43 нм со средними межплоскостными расстояниями 26.76 и 7.42 Å соответственно. Об этих нанообразованиях свидетельствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 16.95^\circ$, 3.30° и 11.90° соответственно. Средние межмолекулярные расстояния во фторкаучуке не изменились (2.26 Å), поскольку максимум его аморфного гало фиксируется при $2\theta = 39.92^\circ$.

Более сложная наноорганизация фторкаучука СКФ-26 проявилась после повторной термообработки при 90°C , но в свободном состоянии (рис. 1а, кривая 3). Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях размером 4 нм уменьшились до 5.13 Å. Структура нанообразований второго вида стала более совершенной: средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 7.05 Å, а размер увеличился от 43 до 80 нм. Сформировалось и небольшое количество упорядоченных образований третьего вида размером 60 нм со средними межплоскостными расстояниями 3.49 Å. На это указывают рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 17.28^\circ$, 12.53° и 25.49° соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в каучуке практически не изменились (2.28 Å).

Наноорганизация фторкаучука СКФ-32 изменяется в меньшей степени с повышением температуры в отличие от остальных СПЛ (рис. 1б). Наибольшее ее изменение обнаружено лишь после повторной обработки при 90°C , но в свободном состоянии (рис. 1б, кривая 3). Увеличилось содержание нанообразований размером 5 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.25 Å) по сравнению с исходным каучуком. Сформировались упорядоченные образования второго вида размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.34 Å, возможно, с более дефектной структурой, чем первого вида. Содержание упорядоченных образований небольшого размера, которые вносят вклад в аморфное гало, также увеличилось,

поскольку средние межмолекулярные расстояния в каучуке существенно уменьшились (до 2.21 Å) по сравнению с исходным СПЛ. На это указывают интенсивность рефлексов и угловые положения их и аморфного гало каучука с максимумами при $2\theta = 16.87^\circ$, 12.05° и 40.85° соответственно.

Важно, что изменение наноорганизации СКФ-32 и особенно СКФ-26 при фазовых переходах ρ'_2 и особенно ρ'_3 , обнаруженных при анализе температурных зависимостей τ_c радикала ТЕМПО, обусловило увеличение их динамической вязкости в интервале 50–100°C (рис. 2). Однако вращательная подвижность этого радикала, наоборот, увеличивается при температуре выше 40°C. Другими словами, уменьшение значений τ_c радикала ТЕМПО во фторкаучуках, особенно в СКФ-26, которое невозможно без увеличения межмолекулярных расстояний в их неупорядоченных частях, наблюдается при одновременном увеличении степени их упорядочения и плотности сетки, сформированной упорядоченными образованиями межмолекулярного типа. Это означает, что увеличение содержания упорядоченных образований большого размера сопровождается ростом свободного объема в двойных СПЛ, как и в других полимерах [12, 14].

В [18] отмечалось принципиальное изменение механизма течения расплава СКФ-26 в интервале 90–100°C. Резкое ускорение релаксационных процессов во фторкаучуках происходит выше 100°C, которое сопровождается, в частности, уменьшением прочности резин на их основе при более высокой температуре. Это, очевидно, следствие изменения наноорганизации каучуков и вулканизатов на их основе при переходе ρ'_3 при 80°C.

Наноорганизация фторкаучука СКФ-26 изменилась после термообработки при 180°C в прессе в меньшей степени, чем при 90°C (рис. 1а, кривая б). Распались нанообразования размером 60 и 80 нм. Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях размером 4 нм и средние межмолекулярные расстояния уменьшились до 5.29 и 2.22 Å по сравнению с исходным каучуком. Об этих изменениях свидетельствуют угловые положения максимумов основного рефлекса и аморфного гало при $2\theta = 16.77^\circ$ и 40.60° соответственно.

Тем не менее при повторной термообработке образца СКФ-26 при 140°C в свободном состоянии степень его упорядочения увеличилась (рис. 1а, кривая 4). В каучуке наряду с нанообразованиями размером 4 нм сформировались упорядоченные образования второго вида размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.20 и 7.45 Å соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ практически не изменились (2.24 Å) по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствуют угловые положения рефлексов разной интенсивности и аморфного

гало каучука при $2\theta = 16.79^\circ$, 11.84° и 40.34° соответственно. Это изменение наноорганизации каучука СКФ-26 обусловлено переходом ρ'_4 при 130°C согласно температурной зависимости его динамической вязкости. Отметим, что фторкаучук при 140°C находился на 90°C выше его T_T (50°C [18]), т.е. в вязкотекучем состоянии.

Наноорганизация СКФ-32 практически не изменилась после термообработки при 180°C в прессе по сравнению с исходным каучуком (рис. 1б, кривая б). Увеличилось лишь содержание нанообразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.19 Å, а средние межмолекулярные расстояния в каучуке не изменились (2.28 Å). На это указывают угловые положения максимумов рефлекса и аморфного гало при $2\theta = 17.08^\circ$ и 39.30° соответственно.

Повторная термообработка образца СКФ-32 при 140°C в свободном состоянии также не привела к сколь-либо существенному изменению его наноорганизации (рис. 1б, кривая 4). Однако содержание нанообразований размером 5 нм увеличилось, но средние межплоскостные расстояния в них не изменились (5.17 Å) по сравнению с исходным каучуком.

Таким образом, для фторкаучука СКФ-26 благодаря более простому строению его макромолекул характерны нанообразования двух видов, ответственные за рефлекс с максимумами при $2\theta \sim 12^\circ$ и $\sim 17^\circ$ в отличие от СКФ-32, которые проявились одновременно на трех из пяти приведенных дифрактограмм.

Важно, что наноорганизация фторкаучука СКФ-32 с повышением температуры до 180°C изменилась меньше, чем СКФ-26, но степень упорядочения увеличивается независимо от характера термообработки, особенно при 180°C, т.е. при фазовом переходе ρ'_5 . Это нашло подтверждение на температурной зависимости динамической вязкости (рис. 2). Слабая способность наноорганизации каучука СКФ-32 изменяться с повышением температуры, очевидно, объясняется присутствием атома хлора в развязках его макромолекул – звеньях ТФХЭ, который негативно влияет на величину потенциального барьера, ограничивающего вращение вокруг связей –С–С– в этих звеньях. Это коррелирует с заторможенностью вращательной подвижности радикала ТЕМПО, особенно в интервале 40–119°C, т.е. между переходами ρ'_2 и ρ'_4 , на фоне высокой динамической вязкости и наибольших межмолекулярных расстояний в его неупорядоченной части. Высокое содержание нанообразований размером 5 нм и T_T СКФ-32 позволяют считать, что некоторая их часть участвует в формировании единой сетки, которая не распадается по крайней мере до $\sim 200^\circ\text{C}$ даже при амплитуде деформации 6.95° (табл. 1, рис. 2б). Очевидно, нанообразования

такого размера более прочные, чем размером 4 нм в СКФ-26. Большой размер нанообразований в СКФ-32 “обязан” химическому строению развязок в его макромолекулах.

Таким образом, различие в температурном поведении двойных СПЛ возникает вследствие неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах, поскольку содержание звеньев ВФ в них, T_c , как и молекулярная масса, практически одинаковые.

Характеризация тройного фторсополимера В-20

Дифрактограммы В-20 и В-60 наряду с аморфным гало с максимумами при $2\theta = 40.78^\circ$ и 40.95° содержат рефлексы с максимумами при $2\theta = 17.34^\circ$ и 17.48° соответственно, интенсивность которых меньше, чем на дифрактограммах фторкаучуков (рис. 1в, 1г, кривые 1). Они обусловлены упорядоченными образованиями размером 3 и 3.5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.11 и 5.07 Å соответственно. В терполимере В-20 присутствует также небольшое количество упорядоченных образований второго вида размером 39 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.17 Å, соответствующими рефлексу с максимумом при $2\theta = 12.34^\circ$. Средние межмолекулярные расстояния в терполимерах одинаковые (2.21 и 2.20 Å соответственно) и существенно меньше, чем во фторкаучуках.

На дифрактограммах тройных СПЛ проявились множественные рефлексы небольшой интенсивности в интервале $2\theta = 25^\circ$ – 41° , особенно в случае В-60. Эти рефлексы отвечают сульфату бария, который образовался во время синтеза СПЛ в количестве менее 1 мас. % [19, 20]. Сульфат бария будем рассматривать в качестве внутреннего эталона для СПЛ, как кристаллический оксид цинка, и жидкокристаллические фазы поверхностно-активного вещества в полимерах различного химического строения [12, 33]. Благодаря большому молярному объему молекулы сульфата бария, как и радикал ТЕМПО, не проникают внутрь упорядоченных образований, а находятся исключительно в неупорядоченной части СПЛ. В связи с этим интенсивность рефлексов сульфата бария косвенно подтверждает изменения степени упорядочения СПЛ. Так, небольшая интенсивность этих рефлексов на дифрактограммах исходных СПЛ указывает на достаточно большой свободный объем в их неупорядоченной части при высокой степени упорядочения, особенно в случае В-60 (табл. 1).

Температурная предыстория оказывает более существенное влияние на наноорганизацию терполимера В-20, чем фторкаучуков (рис. 1г). Так, содержание нанообразований размером 3 нм и средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 5.25 Å при одновременном распаде

упорядоченных образований второго вида размером 39 нм после термообработки при 90°C в прессе (рис. 1г, кривая 2). Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.26 Å. Об этом свидетельствуют максимумы рефлекса и аморфного гало при $2\theta = 16.87^\circ$ и 39.81° соответственно.

Дополнительное изменение наноорганизации терполимера В-20 обнаружено после повторной обработки при 90°C , но в свободном состоянии (рис. 1г, кривая 3). Содержание нанообразований размером 3 нм и средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.14 Å, и сформировались упорядоченные образования второго вида, возможно, с более дефектным строением, размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.06 Å. Этим нанообразованиям соответствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 17.24^\circ$ и 12.53° соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в терполимере В-20 увеличились до 2.24 Å, поскольку максимум его аморфного гало наблюдается при $2\theta = 40.31^\circ$. Степень его упорядочения возросла по сравнению с исходным СПЛ, и увеличилась интенсивность рефлексов сульфата бария.

Степень упорядочения нанообразований в терполимере В-20 существенно увеличилась после термообработки при 180°C в прессе, т.е. при температуре фазового перехода ρ'_5 (177°C) (рис. 1г, кривая 6). Наряду с нанообразованиями размером 3 нм сформировались упорядоченные образования размером 44 и 55 нм. Средние межплоскостные расстояния в них 5.20, 25.61 и 7.13 Å, которым отвечают рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 17.04^\circ$, 3.45° и 12.42° соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ составляют 2.23 Å, поскольку максимум его аморфного гало совпадает с $2\theta = 40.51^\circ$. Интенсивность рефлексов сульфата бария еще больше увеличилась.

Наноорганизация терполимера В-20 при 180°C в прессе не только сохранилась после термообработки при 140°C в свободном состоянии, но и стала более совершенной (рис. 1г, кривая 4). Увеличилось содержание нанообразований размером 3 нм, а также содержание и размер нанообразований второго вида до 67 нм. Средним межплоскостным расстояниям в них 5.21 и 7.11 Å соответствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 17.02^\circ$ и 12.45° . Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.26 Å согласно угловому положению максимума его аморфного гало при $2\theta = 39.99^\circ$. Другими словами, степень упорядочения терполимера В-20 существенно увеличилась по сравнению с исходным СПЛ, несмотря на то, что он находился при температуре выше его T_g на $\sim 60^\circ\text{C}$ (т.е. в вязкотекучем состоянии) (рис. 2а). Обнаруженные изменения наноорганизации этого терполимера обусловлены фазовым переходом ρ'_4 (рис. 3а).

Важно, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО высокая в терполимере В-20 при температуре более 40°C , а его динамическая вязкость небольшая, несмотря на существенно возросшую степень его упорядочения, особенно выше температуры перехода ρ'_3 (рис. 2, 3). Величина τ_c радикала ТЕМПО одинаковая в этом СПЛ и каучуке СКФ-26 при $\sim 110^\circ\text{C}$, несмотря на существенную разницу в их динамической вязкости и молекулярных массах. Это возможно лишь при большей жесткости проходных цепей в неупорядоченной части терполимера.

Таким образом, nanoорганизация терполимера В-20 характеризуется высокой степенью упорядочения, несмотря на сложное химическое строение макромолекул. Об этом свидетельствуют, в частности, средние межмолекулярные расстояния, которые меньше, чем во фторкаучуках, несмотря на большую разницу в их молекулярных массах. Это, очевидно, следствие более жестких развязок – звеньев ПФМВЭ в макромоллекулах терполимера, которые не только способствуют формированию упорядоченных образований, но и обеспечивают больший свободный объем в его неупорядоченной части благодаря присутствию в них шарнирного атома кислорода. Такой свободный объем не создает дополнительные стерические препятствия изменению nanoорганизации этого терполимера при фазовых переходах в отличие от фторкаучуков с их менее жесткими развязками – звеньями ГФП и ТФХЭ.

Характеризация тройного фторополимера В-60

Nanoорганизация терполимера В-60 отличается от фторкаучуков не только меньшим содержанием больших упорядоченных образований и их размером 3.5 нм, но и меньшими средними межплоскостными расстояниями в них 5.07 Å, а также меньшими средними межмолекулярными расстояниями 2.20 Å (рис. 1в, кривая 1). Содержание упорядоченных образований, недоступных для радикала ТЕМПО в терполимере В-60, практически такое же, как во фторкаучуке СКФ-32 (табл. 1).

После термообработки при 90°C в прессе содержание в терполимере В-60 nanoобразований размером 3.5 нм и средние межплоскостные расстояния в них до 5.24 Å существенно увеличились (рис. 1в, кривая 2). Об этом свидетельствует интенсивность основного рефлекса с максимумом при $2\theta = 16.92^\circ$. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.23 Å, поскольку максимум его аморфного гало сместился в область малых углов ($\kappa 2\theta = 40.51^\circ$).

Существенно nanoорганизация терполимера В-60 изменилась после повторной обработки при 90°C , но в свободном состоянии в отличие от терполимера В-20 (рис. 1в, кривая 3). Содержание nanoобразований размером 3.5 нм и средние

межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.18 Å, и сформировались упорядоченные образования второго вида размером 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.20 Å. Максимум аморфного гало СПЛ сместился в область малых углов к $2\theta = 39.74^\circ$, т.е. средние межмолекулярные расстояния в В-60 увеличились до 2.27 Å. Степень упорядочения СПЛ существенно увеличилась, и интенсивность рефлексов сульфата бария резко возросла.

Важно, что динамическая вязкость терполимера В-60 в целом существенно меньше, чем двойных СПЛ, и при температуре выше температуры перехода ρ'_2 интенсивно уменьшается. Однако увеличение содержания nanoобразований в этом СПЛ, обусловленное переходами ρ'_2 и особенно ρ'_3 при ~ 35 и 75°C соответственно, сопровождается ростом стерических препятствий вращательной подвижности радикала ТЕМПО (рис. 2, 3). Действительно, времена корреляции вращательной подвижности радикала ТЕМПО при температуре выше 80°C незначительно отличаются от времен в СКФ-32 и больше, чем в каучуке СКФ-26, несмотря на разницу в молекулярных массах СПЛ. Это означает, что плотности упаковок проходных цепей в неупорядоченных частях СКФ-32 и В-60 различаются незначительно, что возможно лишь при меньшей гибкости проходных цепей в В-60.

Упорядочение терполимера В-60 увеличилось в меньшей степени после термообработки в прессе при 180°C , чем при 90°C (рис. 1в, кривая 6). Возросло содержание nanoобразований размером 3.5 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.19 Å) по сравнению с исходным СПЛ. Сформировалось небольшое количество упорядоченных образований третьего вида размером 43 нм со средними межплоскостными расстояниями 27.6 Å. Средние межмолекулярные расстояния в терполимере увеличились до 2.24 Å по сравнению с исходным СПЛ. Этому соответствуют угловые положения максимумов рефлексов и его аморфного гало при $2\theta = 17.07^\circ$, 3.21° и 40.19° соответственно. О меньшем увеличении степени упорядочения терполимера свидетельствует и интенсивность рефлексов сульфата бария.

Небольшое количество упорядоченных образований размером 69 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 Å сформировалось после повторной термообработки терполимера В-60 при 140°C в свободном состоянии (рис. 1в, кривая 4). Содержание nanoобразований размером 3.5 нм уменьшилось, а средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в терполимере не изменились (5.18 и 2.24 Å соответственно).

Таким образом, nanoорганизация тройных СПЛ и особенно В-20 изменяется при 90 и 180°C

в большей степени, чем фторкаучуков, т.е. при температуре переходов ρ'_3 и ρ'_5 , несмотря на их меньшую молекулярную массу и более сложное химическое строение макромолекул, что подтверждает фазовую природу переходов, как и в других ранее рассмотренных полимерах [11–14, 29, 33, 34]. Важно, что степень упорядочения терполимеров, особенно В-20, существенно увеличивается, как и интенсивность рефлексов сульфата бария. Значимость этих фазовых переходов в изменении nanoорганизации тройных СПЛ рассмотрим на примере их дифрактограммы после термообработки при 170°C в прессе, т.е. на ~10°C ниже температуры перехода ρ'_5 .

О физической природе перехода ρ'_5 в СПЛ

Степень упорядочения терполимера В-20 меньше после термообработки в прессе при 170°C, чем при 180°C (рис. 1г, кривые 5, 6). Увеличилось содержание nanoобразований размером 3 нм, и уменьшился размер nanoобразований второго вида до 44 нм при одновременном увеличении средних межплоскостных расстояний в них до 5.29 и 7.22 Å соответственно. Распались nanoобразования третьего вида. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.27 Å. Об этом свидетельствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 16.77^\circ$ и 12.26° соответственно, максимум его аморфного гало при $2\theta = 39.70^\circ$, а также уменьшение интенсивности рефлексов сульфата бария.

Содержание упорядоченных образований размером 3.5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.26 Å несколько увеличилось в терполимере В-60 после термообработки при 170°C в прессе по сравнению со 180°C (рис. 1в, 1г, кривые 5, 6). Распались nanoобразования третьего вида. Максимум аморфного гало СПЛ сместился к $2\theta = 39.70^\circ$, т.е. средние межмолекулярные расстояния в нем увеличились до 2.27 Å. Степень упорядочения СПЛ уменьшилась.

Таким образом, степень упорядочения nanoобразований в В-20, сформировавшихся в прессе при 180°C, существенно отличается от случая термообработки при 170°C. Интенсивность рефлексов сульфата бария активно увеличивается в этом СПЛ лишь при 180°C, т.е. при температуре перехода ρ'_5 . Это четкое подтверждение того, что рассматриваемый переход относится к фазовым переходам первого рода. Различие в случае терполимера В-60 с аналогичной предысторией не столь ярко выражено, что обусловлено, очевидно, его более высокой молекулярной массой и меньшим свободным объемом в неупорядоченной части. Другими словами, высокая молекулярная масса тройного СПЛ затрудняет процесс формирования nanoобразований как во

время синтеза, так и во время термообработки при 140 и 180°C, т.е. даже в вязкотекучем состоянии.

Обсуждение результатов

Средние межмолекулярные расстояния в рассмотренных СПЛ заслуживают особого внимания. Эти расстояния в двойных СПЛ (2.26 и 2.28 Å) больше, чем в тройных (2.20 и 2.21 Å). Очевидно, уже во время синтеза тройных СПЛ формируются упорядоченные образования двух видов – микроблоков звеньев ТФЭ и ВФ соответственно. Однако упорядоченные образования микроблоков ТФЭ отличаются более высокой плотностью упаковки фрагментов цепей благодаря более коротким химическим связям в звеньях из-за высокой электроотрицательности атома фтора [15]. Гибкость проходных цепей, непосредственно связанных этими упорядоченными образованиями, локально заметно понижается, облегчая формирование упорядоченных образований микроблоков звеньев ВФ. Другими словами, упорядоченные образования звеньев ТФЭ формируются легче и быстрее, чем ВФ. Благодаря упорядоченным образованиям первого вида формируется сложная nanoструктура тройных СПЛ с высокой степенью упорядочения.

Изолированные звенья ПФМВЭ среди рассмотренных трех видов развязок в макромолекулах оказывают наиболее эффективное влияние на увеличение степени упорядочения СПЛ с повышением температуры. Во-первых, благодаря повышенной жесткости эти звенья облегчают формирование упорядоченных образований и особенно микроблоков звеньев ТФЭ. Во-вторых, шарнирный атом кислорода обуславливает повышенную подвижность боковой группы звена ПФМВЭ, благодаря чему создается дополнительный свободный объем в неупорядоченной части тройных СПЛ. Эти две особенности химического строения развязки обуславливают более сложную nanoорганизацию тройных СПЛ с высокой степенью упорядочения, особенно при небольшой молекулярной массе.

Согласно приведенным дифрактограммам nanoорганизация двойных и тройных СПЛ не только более сложная, но и характеризуется высокой степенью упорядочения в отличие от гомополимеров и статистических СПЛ, рассмотренных ранее [11–14, 33, 34]. Существенное увеличение степени упорядочения СПЛ с повышением температуры указывает на то, что формирование nanoобразований даже в этих СПЛ не завершается полностью во время синтеза. Этот процесс активно протекает не только в высокоэластическом, но и в вязкотекучем релаксационном состоянии и сопровождается изменением их структуры при множественных фазовых переходах ρ'_i и сопряжен

с увеличением свободного объема в неупорядоченной части. Это обуславливает, в частности, резкое уменьшение динамической вязкости СПЛ, кроме каучука СКФ-32, и увеличение вращательной подвижности радикала ТЕМПО с повышением температуры.

Химическое строение развязок определяет и формирование в СПЛ нанобразований очень большого размера. Так, при переходах ρ'_3 – ρ'_5 во фторкаучуке СКФ-26 формируются нанобразования размером 43, 60 и 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 26.76, 3.49 и 7.05 Å соответственно в отличие от СКФ-32 (рис. 1а, 1б, кривые 2 и 3).

Во время синтеза и/или последующего хранения во фторкаучуках формируются также упорядоченные образования двух видов с различающимися структурными параметрами согласно данным МУРР (рис. 4). Размер упорядоченных образований в каучуке СКФ-32 составляет 33 и 55 нм, а в каучуке СКФ-26 – 41 и 62 нм. Размер в каучуке СКФ-26 удовлетворительно коррелирует с данными РСА в области больших углов, что указывает на их достаточно высокое содержание.

Неоднородности размером 30–150 нм обнаружены в этих фторкаучуках также с помощью электронной микроскопии [18, 35]. Их связали с глобулами, образующимися во время эмульсионной полимеризации и содержащими микрогель каучука [18]. Важно, что нанобразования столь большого размера обнаружены также в бутылкаучуке (47, 53 и 82 нм) и *цис*-1.4-полиизопрене (55, 58 и 101 нм) со средними межплоскостными расстояниями 4.90, 2.45, 1.63 нм и 4.95, 2.48, 1.64 нм соответственно с помощью МУРР [36], т.е. этот процесс имеет место в полимерах разного химического строения и не зависит от их энергии когезии. Неоднородности изодиаметрической формы размером 30–50 нм обнаружены в *цис*-1.4-полиизопрене с помощью электронной микроскопии [37]. В этих же полимерах обнаружены нанобразования размером ~10

нм со средними межплоскостными расстояниями 10.98 и 8.47 Å по данным РСА в области больших углов [12].

Нанобразования размером 39 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.17 Å формируются в терполимере В-20 уже во время синтеза и/или последующего хранения (рис. 1г, кривая 1). Их размер увеличивается до 67 нм при переходе ρ'_4 при 130°C, но уменьшается до 55 нм при переходе ρ'_5 при 180°C (рис. 1г, кривые 4, 6). Формируются нанобразования третьего вида размером 44 нм со средними межплоскостными расстояниями 25.61 Å (рис. 1г, кривая 6). Другими словами, столь большие нанобразования терполимера В-20 более устойчивые, чем в случае фторкаучука СКФ-26.

Процесс формирования нанобразований очень большого размера затруднен в существенной степени в терполимере В-60 из-за его более высокой молекулярной массы. Нанобразования размером 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.20 Å формируются в нем лишь при переходе ρ'_3 при 75°C, но их размер уменьшился до 69 нм при переходе ρ'_4 при 130°C (рис. 1в, кривые 3, 4). Нанобразования размером 43 нм с большими средними межплоскостными расстояниями (27.6 Å) сформировались лишь при переходе ρ'_5 при 180°C в небольшом количестве (рис. 1в, кривая 4).

Важно, что нанобразования очень большого размера формируются наряду с нанобразованиями размером 3–4 нм во фторкаучуке СКФ-26 и тройных СПЛ в основном при фазовых переходах ρ'_3 – ρ'_5 , т.е. для этого требуется не только поступление определенной энергии извне, но и определенный свободный объем в неупорядоченной части. Эта особенность наноорганизации фторсополимеров позволяет предположить, что они являются основой для формирования нанобразований большего размера. Нанобразования с очень большими средними межплоскостными расстояниями 25.61–27.6 Å размером 34–44 нм обнаружены в небольшом количестве в СКФ-26 при переходе ρ'_5 , а также в В-20 и В-60 при переходе ρ'_5 при 180°C. Другими словами, для формирования таких нанобразований в тройных СПЛ необходима существенно большая энергия, т.е. их формирование протекает значительно труднее, чем в двойном СПЛ – фторкаучуке СКФ-26.

Таким образом, обнаруженное впервые столь сложное изменение наноорганизации фторсополимеров, бутылкаучука и *цис*-1.4-полиизопрена подтверждает, во-первых, фазовую природу переходов выше их T_c . Во-вторых, позволяет допустить, что для наноорганизации полимеров разного химического строения характерны два уровня порядка.

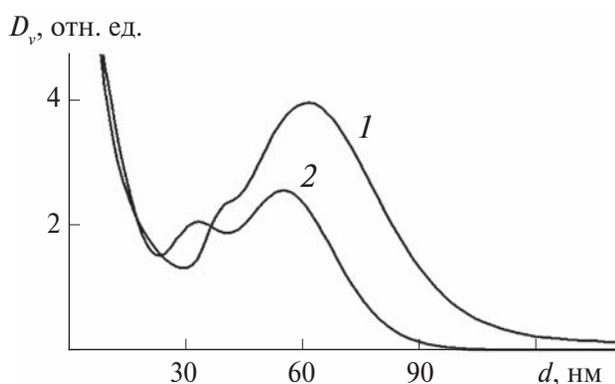


Рис. 4. Объемное распределение по размерам нанобразований фторкаучуков: СКФ-26 (1), СКФ-32 (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности изменения nanoорганизации СПЛ при фазовых переходах ρ'_i определяются в основном химическим строением развязок в их макромолекулах, а не молекулярной массой.

Установлено, что прочность nanoобразований размером 5 нм существенно выше, чем nanoобразований размером 4 нм, и обуславливает более широкий температурный интервал высокоэластического состояния фторкаучука СКФ-32 по сравнению с СКФ-26.

Уменьшение динамической вязкости тройных СПЛ в ~6 раз, а фторкаучука СКФ-26 в ~8 раз в интервале 60–190°C наблюдается при одновременном усложнении их nanoорганизации, увеличении степени упорядочения nanoорганизации и свободного объема в неупорядоченной части.

Установлено, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО определяется не столько средними межмолекулярными расстояниями в неупорядоченной части СПЛ, сколько локальной гибкостью проходных цепей.

Авторы выражают благодарность С.Г. Карповой за помощь при получении ЭПР-спектров фторсополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аржаков М.С.* Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018. 136 с.
2. *Марк Дж., Эрман Б., Эйринг Ф.* Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. *Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К.* Nanoструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 269 с.
4. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 232 с.
5. *Kozlov G.V., Zaikov G.E.* Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
6. Полимерные нанокompозиты / Ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
7. *Гамлицкий Ю.А.* // Каучук и резина. 2017. Т. 76. С. 308.
8. *Dupres S., Long D.R., Albany P.A.* // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2634.
9. *Кузьмичева Г.М.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 2. С. 5.
10. *Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г.* // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т. 52. С. 1879.
11. *Соколова Л.В.* // Пластические массы. 2006. С. 13.
12. *Соколова Л.В.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. С. 318. <http://doi.org/7868/S2308112017040113>
13. *Соколова Л.В.* // Высокомолекулярные соединения. В. 1994. Т. 36. № 5. С. 1737.
14. *Соколова Л.В., Евреинов Ю.В.* // Высокомолекулярные соединения. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
15. *Нудельман З.Н.* Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООПИФРИАС, 2007. 384 с.
16. *Moore A.L.* Fluoroelastomers Handbook. N.Y.: William Andrew, 2006. 366 p.
17. *Denis W.S., Scott T.L., Suresh S.L.* Handbook of Fluoropolymer and Technology. N.Y.: Wiley, 2014. 648 p.
18. *Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А.* Фторэластомеры. М.: Химия, 1988. 240 с.
19. *Ebnesaajand S., Morgan R.* // Fluoropolymer Additives. N.Y.: William Andrew, 2012. P. 298.
20. *Hilts J.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 6. № 2. P. 1.
21. *Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
22. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 228 с.
23. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. № 2. P. 343. <http://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
24. *Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 11. P. 1651. <http://doi.org/10.1063/1.481954>
25. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E.* // ACM Trans. Math. Soft. 1981. V. 7. № 3. P. 369. <http://doi.org/10.1145/355958.355966>
26. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 244 с.
27. *Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H.* // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.
28. *Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В.* // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
29. *Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2020. Т. 62. № 2. С. 98. <http://doi.org/1031857/S23081120020066>
30. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 183.
31. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
32. *Лебедев Я.С., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В.* // Кинетика и катализ. 1960. № 3. С. 496.
33. *Соколова Л.В., Матухина Е.В., Ливанова Н.М.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2010. Т. 52. № 5. С. 787.

34. Соколова Л.В., Непомнящий А.Ф., Татаринцев П.А. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. № 1. С. 27.
<http://doi.org/10.7868/S2308112017010151>
35. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.
36. Соколова Л.В., Базарова В.Е. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 1. С. 62.
<http://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-162>
37. Михеев А.И. Автореферат “Надмолекулярная организация эластомеров и пространственно-сшитых полимеров” дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1981.

THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE SPACINGS ON THE FLUOROCOPOLYMERS NANO-ORGANIZATION

© 2024 L.V. Sokolova^{a,*}, D.S. Pronina, E.D. Politova^b

^aMIREA – Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia

^bN.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

*e-mail: sokolova_mchti@mail.ru

In ternary fluoropolymers Viton GFLT 600S and Viton GFLT 200S, more types of nanoformations with the size of 3–80 nm are found than in double SCF-26 and SCF-32, while their prehistory changes according to the X-ray diffraction analysis data in the region of large angles. This process is more influenced by the chemical structure of the junctions in the macromolecules than by the molecular weight. The complex and unequal character of change of dynamic viscosity of fluoropolymers with temperature increase is caused by multiple phase transitions. It is shown that fluorocarbon rubber SKF-32 does not transition to the viscous–fluid state up to ~190°C in contrast to three fluoropolymers due to intermolecular nanoformations of 5 nm in size, the strength of which is significantly higher than nanoformations of 3–4 nm in the latter. It was found that the rotational mobility of the TEMPO radical is determined not so much by the intermolecular distances in the disordered part of the copolymers as by the flexibility of the passing chains connecting the ordered formations into a single system.

Keywords: spacing, X-ray diffraction pattern, transition, terpolymer, copolymer

ОСОБЕННОСТИ НАНООРГАНИЗАЦИИ ТРОЙНОГО ФТОРСОПОЛИМЕРА

© 2024 г. Л. В. Соколова^{1,*}, А. В. Лосев¹, А. Н. Хрусталева¹, В. В. Волков^{2,3}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

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

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: sokolova_mchti@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.21023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

Наноорганизация тройного фторсополимера – терполимера – характеризуется двумя уровнями порядка, которые изменяются при фазовых переходах согласно данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Первый уровень порядка формируют преимущественно нанообразования размером 1.5–2 нм, тогда как размер нанообразований второго уровня порядка в основном ~40 нм по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. В частности, в терполимере в течение 20 мин при 170°C, что выше его температуры текучести на ~120°C, формируются нанообразования трех видов размером 1.5, 56 и 130 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.11, 3.55 и 7.14 Å соответственно. С увеличением продолжительности термообработки до 90 мин несколько изменяются структурные параметры нанообразований в основном двух последних видов. Температурное изменение коэффициента термического расширения, жесткости и тангенса механических потерь терполимера определяется особенностями сложной наноорганизации полимера.

DOI: 10.31857/S0023476124030208, EDN: XNNQNA

ВВЕДЕНИЕ

Для объяснения некоторых экспериментальных данных о поведении высокомолекулярных соединений в аморфном фазовом состоянии допускается существование упорядоченных образований (кластеров, доменов) исключительно флуктуационной природы [1–3]. Однако по данным [4–7] во время синтеза высокомолекулярных соединений в зависимости от его условий и химического строения макромолекул формируется другое фазовое состояние – состояние наноорганизации, которое включает в себя упорядоченные образования различного строения, размера и содержания, соединенные проходными цепями в единую систему. Наноорганизация высокомолекулярных соединений имеет термодинамическую природу согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в области больших углов, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и других методов. Температурный интервал наноорганизации высокомолекулярных соединений определяется

в первую очередь кинетической гибкостью макромолекул и молекулярной массой.

Цель работы – выяснить влияние химического строения макромолекул тройного фторсополимера на особенности его наноорганизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служил тройной сополимер винилиденфторида (69.8 мас. %), гексафторпропилена (4.6 мас. %) и перфторалкилвинилового эфира (ПФВЭ) (25.6 мас. %) марки ФПМ-260 LT-60 (ООО “Альфа Фтор”) – терполимер (ТСПЛ). Вязкость по Муни 63 усл. ед. при 121°C. В макромолекулах ТСПЛ микроблоки двух-трех винилиденфторидных (ВФ) звеньев разделены развязками – изолированными звеньями: гексафторпропиленовыми –CF₂–CF(CF₃)– и ПФВЭ. Первые звенья соединены в основном регулярно – “голова к хвосту” [8, 9]. Благодаря столь сложному строению макромолекул ТСПЛ не способен к кристаллизации [8, 9].

Дифрактограммы ТСПЛ регистрировали в режиме на отражение в интервале углов 2θ от 3° до 60° на приборе Дрон-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Средние размеры упорядоченных образований определяли (в первом приближении) по уравнению Дебая–Шерера: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, β – интегральная ширина рефлекса, θ – угол дифракции. Коэффициент формы K упорядоченных образований принимали равным 0.9. Средние межплоскостные расстояния рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [10]. Точность определения углового положения рефлексов 2θ составляет 0.02° .

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) измерена на автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре “АМУР-К” [11] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ при $\lambda = 0.1542 \text{ нм}$ (K_α -линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло $0.2 \times 8 \text{ мм}$, область углов рассеяния соответствовала диапазону модуля вектора рассеяния $0.1 < s < 10.0 \text{ нм}^{-1}$ ($|s| = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$, 2θ – угол рассеяния). Обработку и анализ данных МУРР проводили с помощью программного обеспечения, входящего в пакет ATASAS [12, 13].

ИК-спектры нарушенного полного внутренне-го отражения сополимера регистрировали в интервале $400\text{--}3150 \text{ см}^{-1}$ при $\sim 20^\circ\text{C}$ с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet IS50 FT-IR. Данные о коэффициенте диэлектрических потерь ТСПЛ получены с помощью прибора ВР 4090 с Q-метром ВМ 4090 (TESLA, 20–300 МГц). Температурные зависимости коэффициента термического расширения, тангенса механических потерь и модуля накопления ТСПЛ с повышением температуры (рис. 2). Множественные фазовые переходы ρ'_i подчиняются уравнениям:

$$T_1' = (1.12 \pm 0.04)T_c,$$

$$T_i' = \{[(1.2 + 0.2(i - 2))] \pm 0.2\}T_c.$$

накопления ТСПЛ регистрировали с помощью dilatометра Netzch DL 402 SE. Скорость нагревания 3 град/мин . Ошибка метода составляет 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация тройного сополимера

Дифрактограмма ТСПЛ наряду с аморфным гало с максимумом при $2\theta = 39.50^\circ$ содержит интенсивный рефлекс с максимумом при $2\theta = 17.0^\circ$, который обусловлен упорядоченными образованиями размером 2 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.21 \AA (далее основной рефлекс) (рис. 1а, 1б, кривая 1). Средние межмолекулярные расстояния в сополимере составляют 2.28 \AA . Аналогичные дифрактограммы характерны и для других фторсополимеров [7, 14].

Для того чтобы изучить особенности nanoорганизации и изменение структуры ТСПЛ, его предварительно выдерживали вблизи температур его фазовых переходов $\rho'_3\text{--}\rho'_5$ при $75, 120$ и 170°C соответственно. Обозначение фазовых переходов ρ'_i ответственных за особенности движения основной цепи полимера и обуславливающих изменение nanoорганизации выше температуры стеклования (T_c), введено в [15, 16]. О переходах $\rho'_1\text{--}\rho'_6$ в ТСПЛ при $1, 23, 67, 116, 164$ и 213°C соответственно свидетельствует сложный характер изменения коэффициента термического расширения, тангенса механических потерь и модуля накопления ТСПЛ с повышением температуры (рис. 2). Множественные фазовые переходы ρ'_i подчиняются уравнениям:

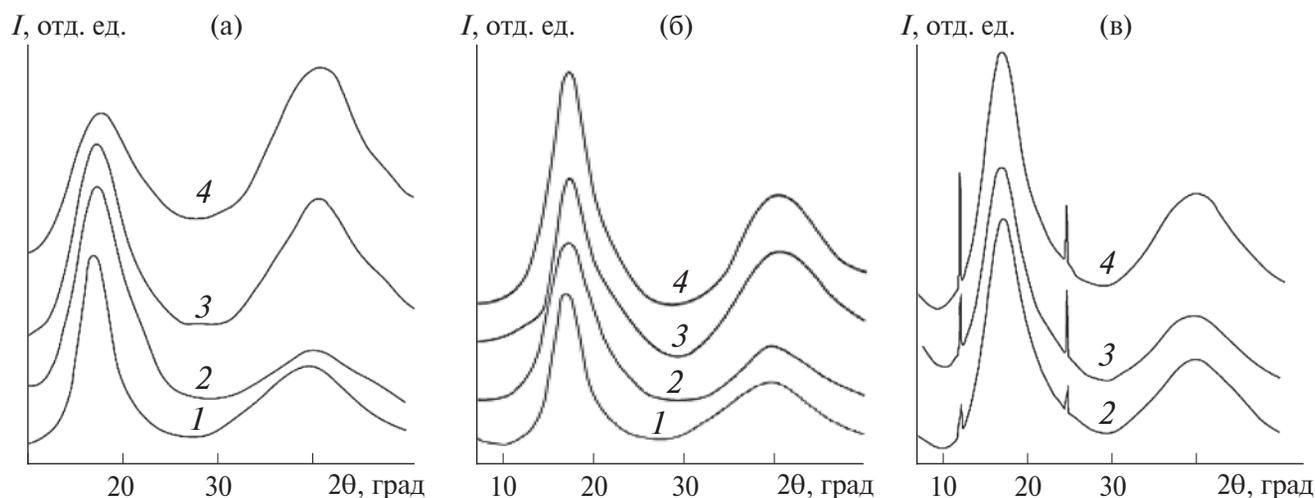


Рис. 1. Дифрактограммы ТСПЛ (I) после термообработки при 75 (а), 120 (б) и 170°C (в) в течение 20 (2), 45 (3) и 90 мин (4) в свободном состоянии.

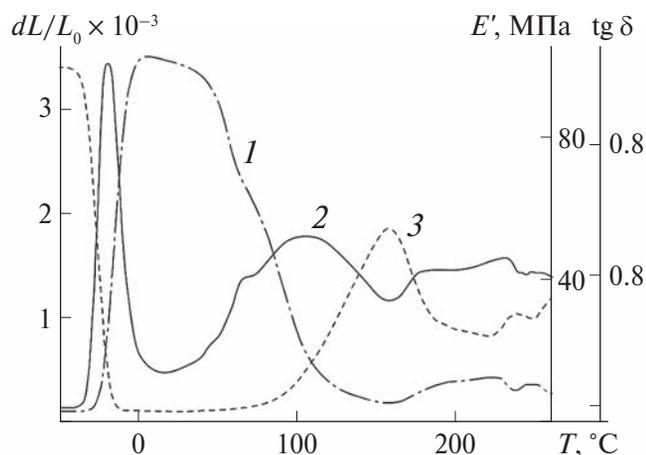


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термического расширения (1), тангенса механических потерь (2) и модуля накопления (3) ТСПЛ.

Здесь $i \geq 2$ – порядковый номер перехода ρ'_i , T'_1 , T'_i и T_c измеряются в кельвинах, как и в случае полимеров различного химического строения [4, 17]. ТСПЛ отличается от большинства фторсополимеров достаточно низкой T_c (243 К) благодаря высокому содержанию звеньев ПФАВЭ в его макромолекулах [8, 9] (рис. 2).

Влияние предистории на nanoорганизацию терполимера

Размер nanoобразований ТСПЛ уменьшился до 1.5 нм, а содержание их увеличилось после термообработки при 75°C в течение 20 мин по сравнению с исходным образцом (рис. 1а, кривые 1, 2). Средние межплоскостные расстояния в nanoобразованиях и средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ приведены в табл. 1.

С увеличением продолжительности обработки ТСПЛ при 75°C, особенно после 45 мин, содержание nanoобразований размером 1.5 нм уменьшилось, как и средние межплоскостные и межмолекулярные расстояния (табл. 1, рис. 1а, кривые 3, 4). Однако степень упорядочения ТСПЛ увеличилась благодаря повышению содержания упорядоченных образований небольшого размера за счет частичного распада nanoобразований размером 1.5 нм.

Уменьшение содержания nanoобразований, ответственных за основной рефлекс, объясняется переходом ТСПЛ из высокоэластического релаксационного состояния в вязкотекучее: температура его текучести (T_r) составляет ~47°C (рис. 2). Этот релаксационный переход спровоцирован фазовым переходом ρ'_2 при 23°C (рис. 2). Очевидно, часть распавшихся nanoобразований размером 1.5 нм относится к числу nanoобразований межмолекулярного типа, которые создают в объеме ТСПЛ

единую сетку, препятствующую его течению, как и в случае других полимеров [14, 17].

Несколько иначе изменяется дифрактограмма ТСПЛ при 120°C (рис. 1б). Содержание nanoобразований, ответственных за основной рефлекс, незначительно увеличилось после его термообработки в течение первых 20 мин, как и средние межплоскостные и межмолекулярные расстояния по сравнению с выдержанным при температуре 75°C в течение 90 мин (табл. 1, рис. 1б, кривая 2). С увеличением продолжительности обработки до 45 мин при 120°C содержание nanoобразований размером 1.5 нм, наоборот, уменьшилось, как и средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ (табл. 1, рис. 1б, кривая 3). Однако интенсивность основного рефлекса ТСПЛ частично восстановилась после выдерживания при 120°C в течение 90 мин (рис. 1б, кривая 4). Средние межплоскостные расстояния в nanoобразованиях размером

Таблица 1. Основные параметры дифрактограмм терполимера

Температура/время нагрева, °С/мин	2 θ , град	d , Å	D , нм
Исходный терполимер	17	5.21	2
	39.5	2.28	
75/20	17.32	5.12	1.5
	40.55	2.22	
75/45	17.38	5.10	1.5
	40.95	2.20	
75/90	17.93	4.94	1.5
	41.30	2.18	
120/20	17.41	5.09	1.5
	40.55	2.22	
120/45	17.81	4.97	1.5
	40.95	2.20	
120/90	17.5	5.06	1.5
	41.3	2.18	
170/20	12.39	7.14	130
	17.35	5.11	1.5
	25.05	3.55	56
	40	2.25	
170/45	12.3	7.19	60
	17.13	5.17	1.5
	24.85	3.58	64
	40	2.25	
170/90	12.35	7.16	63
	17.23	5.14	1.5
	24.87	3.58	37
	40.2	2.24	

1.5 нм увеличились, тогда как средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ дополнительно уменьшились (табл. 1).

Тем не менее степень упорядочения ТСПЛ с увеличением времени термообработки при 120°C продолжала возрастать по сравнению с исходным образцом благодаря увеличению содержания упорядоченных образований небольшого размера, вносящих вклад в аморфное гало. На это указывают средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ, которые не только были меньше, чем в исходном образце, но и дополнительно уменьшались с продолжительностью обработки, несмотря на то что ТСПЛ находился в вязкотекучем состоянии (рис. 2).

Сложный характер наноорганизации ТСПЛ после выдерживания при 120°C подтвердили данные МУРР (рис. 3а). Кривая распределения нанообразований по размерам для исходного ТСПЛ носит бимодальный характер: узкий пик (1–10 нм с центром при 3 нм) и более широкий (10–60 нм с центром при 36 нм) (рис. 3а, кривая 1). Другими словами, во время синтеза и последующего хранения в ТСПЛ сформировались нанообразования достаточно большого размера в основном двух видов. Объемное содержание образований первого вида существенно больше, чем второго, и на дифрактограмме в области больших углов присутствует лишь рефлекс нанообразований первого вида. Небольшое уменьшение содержания нанообразований, отвечающих за второй пик кривой распределения, и появление большого количества нанообразований размером 4 нм обнаружены после выдерживания в течение 20 мин (рис. 3а, кривая 2). Увеличение продолжительности термообработки ТСПЛ до 45 мин привело к резкому уменьшению

содержания нанообразований очень большого размера и сужению их распределения – сохранилось лишь их небольшое количество с преобладающим размером 27 нм (рис. 3а, кривая 3). Размер первых нанообразований также уменьшился (до 2.5 нм), но их содержание осталось высоким. Кардинальное изменение характера распределения нанообразований по размерам ТСПЛ отмечено после выдерживания при 120°C в течение 90 мин. Зависимость приобрела мономодальный характер: очень широкий пик (10–100 нм с центром при ~41 нм) (рис. 3а, кривая 4).

Таким образом, продолжительность термообработки при 120°C оказала влияние на структурные параметры нанообразований и характер их распределения по размеру. Однако содержание нанообразований очень большого размера осталось невысоким, поскольку не проявился дополнительный рефлекс на дифрактограммах. Более того, приведенные данные МУРР и РСА позволяют допустить, что нанообразования размером 1.5–4 нм являются основой для формирования нанообразований большего размера – второго уровня порядка наноорганизации ТСПЛ.

Наиболее кардинально наноорганизация ТСПЛ изменилась после выдерживания при 170°C уже в первые 20 мин благодаря более высокой конформационной и трансляционной подвижности сегментов его проходных цепей (рис. 1в, кривая 2). Возросло содержание нанообразований размером 1.5 нм по сравнению с исходным образцом. Средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ несколько уменьшились по сравнению с исходным образцом, но больше, чем при 120°C (табл. 1).

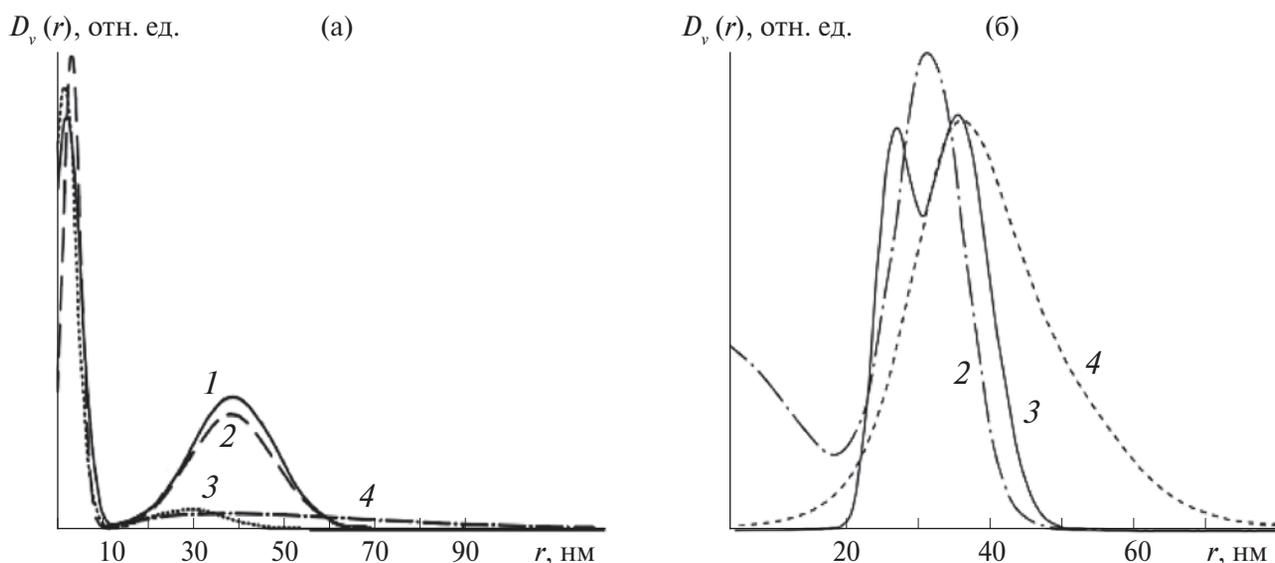


Рис. 3. Кривые распределения нанообразований ТСПЛ по размеру (1) после термообработки при 120 (а) и 170°C (б) в течение 20 (2), 45 (3) и 90 мин (4) в свободном состоянии.

Сформировались нанобразования двух новых видов. Это означает, что степень упорядочения резко увеличилась, несмотря на термообработку ТСПЛ в вязкотекучем состоянии выше его T_g на $\sim 120^\circ\text{C}$ (рис. 2).

С увеличением длительности выдерживания при 170°C содержание нанобразований двух новых видов постепенно возросло, но в разной степени, а их структурные параметры претерпели неодинаковое изменение (табл. 1, рис. 1в, кривые 3, 4). Содержание нанобразований размером 1.5 нм изменялось при этом немонотонно, как и их структурные параметры. Увеличение содержания нанобразований трех видов большого размера при средних межмолекулярных расстояниях меньше, чем в исходном образце, указывает на существенное увеличение степени упорядочения, несмотря на то что ТСПЛ находился выше его T_g на $\sim 120^\circ\text{C}$. Другими словами, не только увеличилась степень упорядочения ТСПЛ, находящегося в вязкотекучем состоянии, но и существенно усложнилась его наноорганизация при фазовом переходе ρ'_5 .

О кардинальном изменении наноорганизации ТСПЛ с повышением температуры от 120 до 170°C свидетельствуют и данные МУРР (рис. 3). Распределение нанобразований по размерам приобрело мономодальный характер с преобладающим размером 31 нм после термообработки ТСПЛ в течение первых 20 мин. С увеличением ее продолжительности до 45 мин характер этой зависимости изменился на бимодальный с преобладанием содержания нанобразований размером 27 и 35 нм. Дальнейшее увеличение длительности выдерживания до 90 мин обусловило изменение характера этой зависимости на мономодальный, но с более широким распределением нанобразований по размеру (преобладает ~ 41 нм). Сформировались нанобразования размером более 50 нм. Их содержание столь большое, что даже на дифрактограммах терполимера проявились рефлексы, отвечающие за нанобразования размером 37 и 63 нм (рис. 1в, кривая 4). Другими словами, о формировании второго уровня порядка наноорганизации полимера свидетельствуют и дифрактограммы в области больших углов, когда его вклад в ее структуру становится достаточно большим.

Важно, что формирование нанобразований столь большого размера обнаружено также в бутилкаучуке (47, 53 и 82 нм), *цис*-1,4-полиизопрене (55, 58 и 101 нм) и натуральном каучуке (129 нм) со средними межплоскостными расстояниями 4.90, 2.45, 1.63, 4.95, 2.48, 1.64 и 0.62 нм соответственно с помощью МУРР [18, 19], т.е. этот процесс имеет место в полимерах разного химического строения и не зависит от межмолекулярного взаимодействия в них. Неоднородности изодиаметрической формы размером 30–50 нм обнаружены в *цис*-1,4-полиизопрене с помощью электронной микроскопии [20].

В первых двух полимерах обнаружены нанобразования меньшего размера (~ 10 нм) со средними межплоскостными расстояниями 10.98 и 8.47 Å соответственно с помощью РСА в области больших углов [6].

Таким образом, данные РСА и МУРР для исходного ТСПЛ и после его термообработки свидетельствуют о том, что состояние наноорганизации не успевает сформироваться в полной мере во время синтеза и последующего хранения, несмотря на его высокую энергию когезии и способность образовывать большое количество прочных межмолекулярных связей $\text{H}\cdots\text{F}$. Средние межмолекулярные расстояния в ТСПЛ при 170°C практически такие же, как в двойном сополимере – фторкаучуке СКФ-26 (2.26 Å [7]). Возможно, при 170°C такая же высокая степень упорядочения нанобразований терполимера, как и в случае СКФ-26.

Характер изменения кривых МУРР с увеличением продолжительности термообработки подтверждает высказанное ранее положение об увеличении размера упорядоченных образований благодаря распаду их части при фазовых переходах выше T_c полимера и одновременном увеличении свободного объема его неупорядоченной части [5, 6]. Так, при переходе ρ'_4 в ТСПЛ уменьшилось содержание нанобразований размером 1.5 нм, особенно к 45 мин термообработки, но сформировались нанобразования двух новых видов с преобладающими размерами 27 и 35 нм (рис. 1, 3). Более яркое изменение обнаружено при переходе ρ'_5 – уменьшилось содержание нанобразований размером 1.5 нм и распались в основном нанобразования размером 27 нм после выдерживания при 170°C в течение 45 мин, но существенно увеличилось содержание нанобразований размером 36 нм (рис. 3б). Другими словами, фазовые переходы обуславливают изменение структурных параметров обоих уровней порядка наноорганизации ТСПЛ. Это, очевидно, и объясняет удивительно большую продолжительность изменения наноорганизации при фазовых переходах выше T_c полимеров, в частности не менее 1 ч в случае ТСПЛ, полистирола [4] и *цис*-1,4-полиизопрена [5, 18].

Таким образом, изменение наноорганизации ТСПЛ при фазовых переходах ρ'_3 – ρ'_5 заключается в увеличении размера упорядоченных образований при одновременном уменьшении их числа и увеличении свободного объема в неупорядоченной части полимера. Возможно и одновременное изменение конформации фрагментов цепей в упорядоченных образованиях [5]. В случае ТСПЛ об этом свидетельствуют ИК-спектры (рис. 4). После обработки при 75°C более 20 мин полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}-\text{F}$ при 883 см^{-1} , характерная для ТСПЛ, не проявилась (рис. 4а, кривые 1, 3, 4). Очевидно, это следствие полиморфного перехода конформации *TGTG'* последовательностей

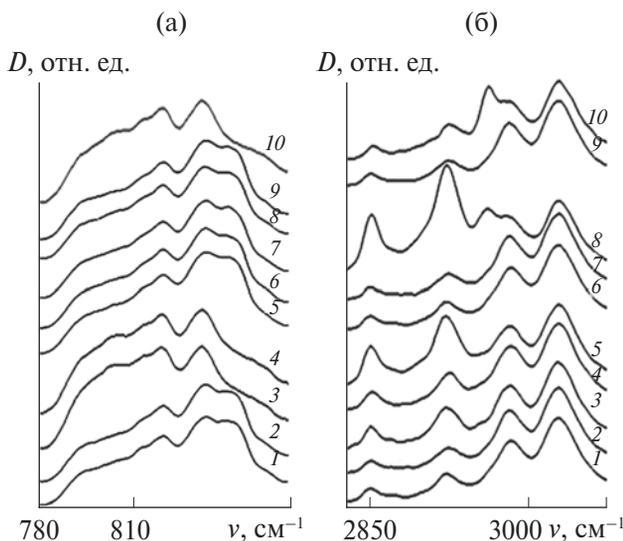


Рис. 4. ИК-спектры ТСПЛ (1) после термообработки при 75 (2–4), 120 (5–7) и 170°C (8–10) в течение 20 (2, 5, 8), 45 (3, 6, 9) и 90 мин (4, 7, 10) в свободном состоянии.

звеньев ВФ в конформацию “искаженный зигзаг” [21, 22]. Несколько увеличилась интенсивность слабой полосы поглощения при 2922 см⁻¹, но лишь после выдерживания в течение 45 мин (рис. 4б, кривые 1–4). Она, очевидно, обусловлена валентными колебаниями связи С–Н последовательностей звеньев ВФ с конформацией “искаженный зигзаг”. Интенсивность основных полос поглощения ТСПЛ при 2990 и 3032 см⁻¹ вследствие симметричных и асимметричных валентных колебаний связей С–Н этих звеньев не изменилась.

При переходе ρ'_4 интенсивность полосы поглощения валентных колебаний связей С–F при 883 см⁻¹ в основном восстановилась после обработки в течение 20 мин (рис. 4а, кривые 5–7). Увеличилась интенсивность полос поглощения при 2853, особенно при 2922 см⁻¹, в большей степени после выдерживания в течение первых 20 мин при 120°C. Эти полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связей С–Н последовательностей звеньев ВФ с конформациями *TGTG'* и “искаженный зигзаг” соответственно. Интенсивность полос поглощения при 2853 и особенно при 2922 см⁻¹ увеличилась в наибольшей степени при переходе ρ'_5 – после термообработки ТСПЛ при 170°C в течение 20 мин (рис. 4б, кривая 8). Однако дальнейшее выдерживание сопровождалось уменьшением интенсивности этих полос поглощения (рис. 4б, кривые 9, 10). Более того, после продолжительной обработки (150 мин) полоса поглощения валентных колебаний связей С–F при 883 см⁻¹ не проявилась, т.е. конформация *TGTG'* последовательностей звеньев ВФ перешла в конформацию “искаженный зигзаг” (рис. 4а, кривая 10).

Очевидно, первая конформация не только смогла восстановиться при переходе ρ'_4 , но и просуществовала, несмотря на повышение температуры до 170°C, при которой сохранялась по крайней мере в течение первых 45 мин выдерживания в отличие от поливинилиденфторида [23–25]. Очевидно, это следствие особенностей химического строения ТСПЛ – наличия в его макромолекулах развязок – изолированных гексафторпропиленовых звеньев и звеньев ПФАВЭ с более заторможенной конформационной подвижностью в отличие от микроблоков звеньев ВФ. Другими словами, эти развязки оказывают стабилизирующее действие на конформацию *TGTG'* последовательностей звеньев ВФ терполимера в интервале 80–170°C.

Полоса поглощения при 2962 см⁻¹ проявилась в ИК-спектрах ТСПЛ после обработки при 170°C в течение 20 и 150 мин. Она также отвечает за валентные колебания связей С–Н (рис. 4б, кривые 8, 10). Однако конформация последовательностей звеньев ВФ, ответственная за нее, в настоящее время не понятна.

Таким образом, обнаруженная впервые зависимость полиморфного перехода конформации *TGTG'* последовательностей звеньев ВФ терполимера в конформацию “искаженный зигзаг” от предистории также указывает на фазовую природу переходов ρ'_i выше T_c и подтверждает положение, что это достаточно медленные процессы – требующие не менее 1 ч (рис. 1, 3, 4) [4, 5, 17, 18].

Правомерность этого положения, а также отнесение полос поглощения ТСПЛ нашли подтверждение в сложном характере изменения коэффициента диэлектрических потерь от времени его термообработки, в частности при 75°C (рис. 5). Известно [23, 26–28], что конформация *TGTG'* последовательностей звеньев ВФ неполярная и обуславливает пьезоэлектрические свойства полимера, а конформация “зигзаг”, наоборот, полярная.

Столь кардинальное изменение nanoорганизации при фазовых переходах ρ'_i определяет физические и физико-механические параметры терполимера (рис. 2). Так, его жесткость существенно увеличилась при фазовых переходах ρ'_6 и особенно ρ'_5 при 213 и 164°C соответственно. Тангенс механических потерь резко увеличился при переходах ρ'_3 и ρ'_5 при 67 и 164°C соответственно. Другими словами, температурный интервал наиболее существенного изменения этих параметров обусловлен в основном резким увеличением содержания nanoобразований большого размера, обусловивших второй уровень порядка nanoорганизации терполимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные расширили круг полимеров, при синтезе и последующем хранении которых

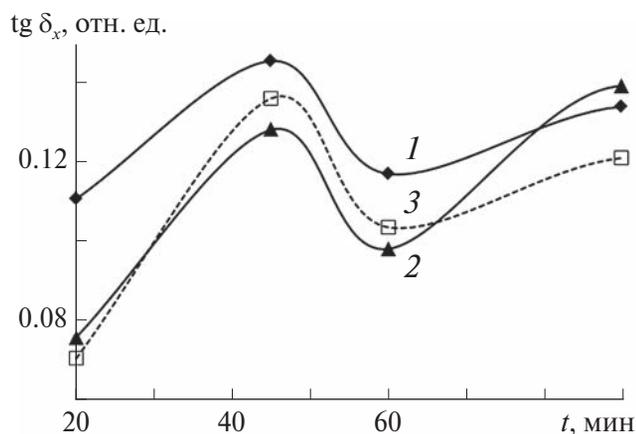


Рис. 5. Зависимость от времени термообработки ТСПЛ при 75°C коэффициента диэлектрических потерь при частотах переменного тока: 18 (1), 19 (2), 20 МГц (3).

формируется фазовое состояние — состояние наноорганизации с широким набором упорядоченных образований разного содержания, размера и строения. Установлены два уровня порядка наноорганизации терполимера с помощью РСА в области малых и больших углов. Получены прямые доказательства их изменения при фазовых переходах ρ'_i . С помощью ИК-спектроскопии впервые обнаружен полиморфный переход конформации $TGTG'$ последовательностей звеньев ВФ в конформацию “зигзаг” в упорядоченных образованиях терполимера при фазовых переходах $\rho'_3 - \rho'_5$. Показано, что развязки в макромолекулах терполимера оказывают стабилизирующее действие на конформацию $TGTG'$ в интервале $80 - 170^\circ\text{C}$. Подтверждено участие нанообразований межмолекулярного типа в формировании единой сетки в объеме полимера, препятствующей переходу его из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Изменения некоторых физических и физико-механических параметров терполимера определяются вторым уровнем порядка его наноорганизации.

Работа выполнена частично в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части обработки данных МУРР, которые были получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
2. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2005. 232 с.
3. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т. 52. С. 1879.
4. Соколова Л.В. // Пластические массы. 2006. № 5. С. 13.
5. Соколова Л.В. // Высокомолекулярные соединения. А. 1987. Т. 29. С. 1731.
6. Соколова Л.В. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. С. 318. <http://doi.org/7868/S2308112017040113>
7. Соколова Л.В., Лосев А.В., Пронин Д.С., Политова Е.Д. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 470. <http://doi.org/10.31857/S0023476122030183>
8. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007. 384 с.
9. Moore A.L. Fluoroelastomers Handbook. N.Y.: William Andrew, 2006. 366 p.
10. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
11. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 3. С. 587.
12. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343. <http://doi.org/10.1107/S160057672001341>
13. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1651. <http://doi.org/0.1063/1.481954>
14. Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. // Высокомолекулярные соединения. А. 2020. Т. 62. № 2. С. 98. <http://doi.org/1031857/S23081120020066>
15. Соколова Л.В. // Пластические массы. 2001. № 9. С. 8.
16. Соколова Л.В. // Пластические массы. 2005. № 1. С. 13.
17. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
18. Соколова Л.В., Базарова В.Е. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 1. С. 62. <http://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-1-62>
19. Соколова Л.В., Хрусталева А.Н., Волков В.В., Переверзева С.Ю. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 1. С. 50. <http://doi.org/10.37952/ROI-jbc-RB/23-5-1-1>
20. Михеев А.И. Автореферат “Надмолекулярная организация эластомеров и пространственно-сшитых полимеров” дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1981.
21. Hussein Amel D., Sabry Raad S., Dakhil O.A.A. // J. College Education. 2019. V. 1. № 1. P. 17.
22. Кочервинский В.В. // Высокомолекулярные соединения. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
23. Salimi A., Yousefi A.A. // J. Polym. Sci. B. 2004. V. 42. № 12. P. 3487.

24. *Giannetti E.* // Polym. Int. 2001. V. 50. № 1. P. 10. 27. *Sharma M., Madras G., Bose S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14792.
25. *Lovinger A.J.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 40.
26. *Fang J., Wang X., Lin T.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 30. P. 11088. 28. *Bafqi M.S.S., Bagherzadeh R., Latifi M.* // J. Polym. Resh. 2015. V. 22. № 7. P. 130.

THE NANO-ORGANIZATION STRUCTURE OF TRIPLE FLUOROCOPOLYMER

© 2024 L.V. Sokolova^{a,*}, A.V. Losev^a, A.N. Chrustalev^a, V.V. Volkov^{b,c}

^aMIREA – Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia

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

^cNational Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

*e-mail: sokolova_mchti@mail.ru

Three nanostructures with size 37–130 nm discovered in the triple fluorocopolymer with different temperature past by X-ray pattern at small and wide angles. Two level of order nano-organization are determined which change with phase transitions above glass transition. The conformation TGTG' of vinylidenefluoride microblockes passage in conformation zigzag at the ρ_3' – ρ_5' transitions in triple fluorocopolymer different from polyvinylidifluoride

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАПОДОВ ZnO, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

© 2024 г. В. В. Краснова¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, А. С. Лавриков¹,

Л. А. Задорожная¹, Ф. Ф. Оруджев², Р. Р. Гюлахмедов², В. М. Каневский¹

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

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 12.02.2024 г.

Принята к публикации 12.02.2024 г.

Приведены структурно-морфологическая характеристика и результаты исследований люминесцентных и фотокаталитических свойств тетраподов ZnO, синтезированных методом высокотемпературного пиролиза. Показано, что морфология и структурные параметры тетраподов ZnO определяются расположением в зоне синтеза. Все образцы характеризуются псевдотрехмерной морфологией тетраподов. Обнаружена связь между люминесцентными свойствами и фотокаталитической активностью тетраподов. Наибольшие скорости фотодеградации метиленового синего при воздействии УФ-излучения демонстрировали тетраподы ZnO, выращенные в зонах, наиболее близких и дальних от окна для притока воздуха (константы скорости 54×10^{-3} и 50×10^{-3} мин⁻¹ соответственно).

DOI: 10.31857/S0023476124030215, EDN: XNМННТ

ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические (ФК) процессы отличаются экологичностью и высокой чувствительностью, обеспечивая минерализацию токсичных органических молекул низкой концентрации с образованием воды и углекислого газа в присутствии фотокатализатора. Наиболее распространенным и востребованным фотокатализатором [1] является диоксид титана (TiO₂). В частности, популярна марка P25 Degussa [2] порошка TiO₂, содержащая наночастицы размером ~25 нм, состоящие на 80% из анатаза и на 20% из рутила, получаемые сжиганием при температуре 1000–2400°C смеси пара высокочистого TiCl₄ с кислородом и водородом. Несмотря на высокую эффективность, фотокатализатор TiO₂ обладает рядом недостатков. Помимо вредных производственных факторов, максимальную эффективность наночастицы TiO₂ демонстрируют исключительно при УФ-облучении. В последние годы ведутся активные исследования в области разработки альтернативных фотокатализаторов, эффективных при использовании солнечного света как неисчерпаемого источника энергии.

Одним из перспективных материалов является оксид цинка (ZnO). ZnO обладает большей эффективностью, чем TiO₂, благодаря высокой подвижности электронов и высокому окислительному потенциалу генерируемых гидроксильных радикалов [3]. Для ZnO возможно усиление фоточувствительности в видимой области по причине низких энергий образования и ионизации собственных дефектов, с которыми связана высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми. Кроме того, привлекательной является дешевизна как самого цинка, так и методов синтеза микроструктур (тетраподов) ZnO, демонстрирующих высокую ФК-активность [4, 5]. Тетраподы ZnO представляют собой самоорганизованные псевдотрехмерные микроструктуры, характеризующиеся четырьмя монокристаллическими стержнями, исходящими из вершин тетраэдра. Такая геометрия тетраподов способствует увеличению активной площади поверхности до 22 м²/г [6]. Для сравнения эта же величина у наночастиц TiO₂ марки P25 ~65.3 м²/г [2], а у коммерческих наночастиц ZnO со средним диаметром 20 нм ~43.4 м²/г [7]. Видно, что при радикальном различии в размерах микро- и нанообъектов

активная площадь поверхности тетраподов меньше, чем у наночастиц, всего лишь в 2–3 раза. Другим ключевым фактором высокой ФК-активности тетраподов ZnO является высокая концентрация кислородных вакансий [8]. С концентрацией кислородных вакансий связана повышенная адсорбция O_2 , что, в свою очередь, усиливает генерацию супероксидных радикалов O_2^- [9, 10]. Поскольку производство фотокатализатора должно носить массовый характер, необходимы методы, предусматривающие масштабирование процесса синтеза. Среди них можно выделить плазменные методы синтеза [4, 11] и метод высокотемпературного пиролиза [8]. Сравнение результатов фотокатализа аналогичных органических загрязнителей показало, что наибольшей эффективностью обладают тетраподы ZnO, полученные методом высокотемпературного пиролиза из органических солей. Более того, благодаря высокой плотности дефектов тетраподы ZnO демонстрировали ФК-активность при освещении видимым светом. Отличительной особенностью пиролитического синтеза является слабый контроль морфологии и структуры формируемых материалов, на которые в первую очередь влияют конструкция ростовой зоны, способ нагрева, способ введения реагентов, состав газовой смеси. С учетом склонности ZnO к морфологическому многообразию, в зависимости от зоны роста формируется осадок с высокой неоднородностью отдельных элементов по размерам и формам, что может влиять на ФК-свойства ансамбля тетраподов ZnO.

В настоящей работе приведены структурно-морфологическая характеристика и результаты исследований люминесцентных и ФК-свойств тетраподов ZnO, синтезированных методом высокотемпературного пиролиза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тетраподы ZnO синтезировали методом высокотемпературного пиролиза. В качестве прекурсоров использовали следующие реактивы: металлические гранулы Zn диаметром ~5 мм чистотой 99.999% (metals basis) производства Alfa Aesar. Источником углерода служили фильтры целлюлозные обеззоленные. Синтез проводили в корундовых тиглях при температуре 1050°C с изотермической выдержкой 50 мин. Внутренний диаметр корундовых тиглей 40 мм, диаметр окна для притока воздуха 2 мм.

Микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK_{α} -излучения (1.5405 Å). Для исследования ФК-активности тетраподы ZnO (10 мг) помещали в водный раствор

метиленового синего (МС) объемом 25 мл с концентрацией 1 мг/л, перемешивали в темноте в течение 30 мин, затем суспензию облучали светом при постоянном перемешивании. Источником света служила УФ-С-лампа ДКВ-7 (НИИИС Лодыгина, Саранск, Россия) с доминирующей длиной волны излучения 253.7 нм, мощностью излучения 1.5 Вт, интенсивностью ~180 мВт/см². Концентрацию МС определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре РВ 2201 (SOL-Instruments, Беларусь). Использовали спектрофотометрические кюветы типа А. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) снимали на спектрофлюориметре СМ 2203 (SOL-Instruments, Беларусь).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопические исследования. В процессе синтеза на верхней поверхности тигля формируется толстый равномерный слой оксида цинка, состоящий из разноразмерных тетраподов с различной геометрией. После отделения синтезированного материала от стенок тигля были выделены четыре зоны (рис. 1) по отношению к окну для притока воздуха (источника кислорода) с приблизительно однородными тетраподами. Деление пространства тигля на “зоны” – условное, сообразно его геометрии и возможной определенной симметрии поступления в него потока воздуха. Особенности условий синтеза являлись почти однородное заполнение тигля парами цинка и неоднородное заполнение парами кислорода из-за постоянного притока воздуха через окно в зоне 1.

В зоне 1 (рис. 2а), расположенной ближе всего к источнику кислорода, росли самые крупные, хорошо сформированные тетраподы, где четыре

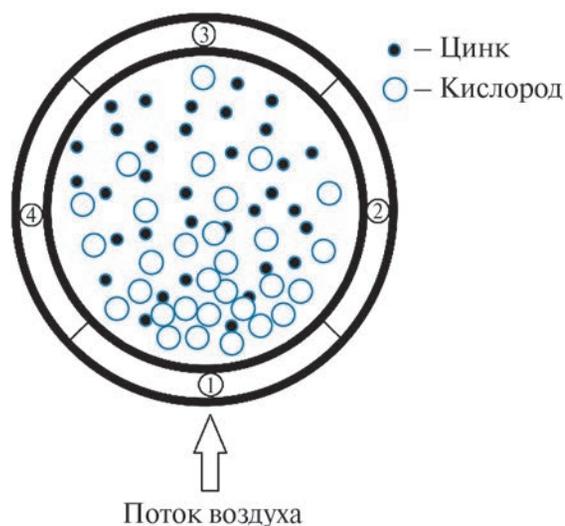


Рис. 1. Схема (вид сверху в разрезе) зон роста тетраподов ZnO.

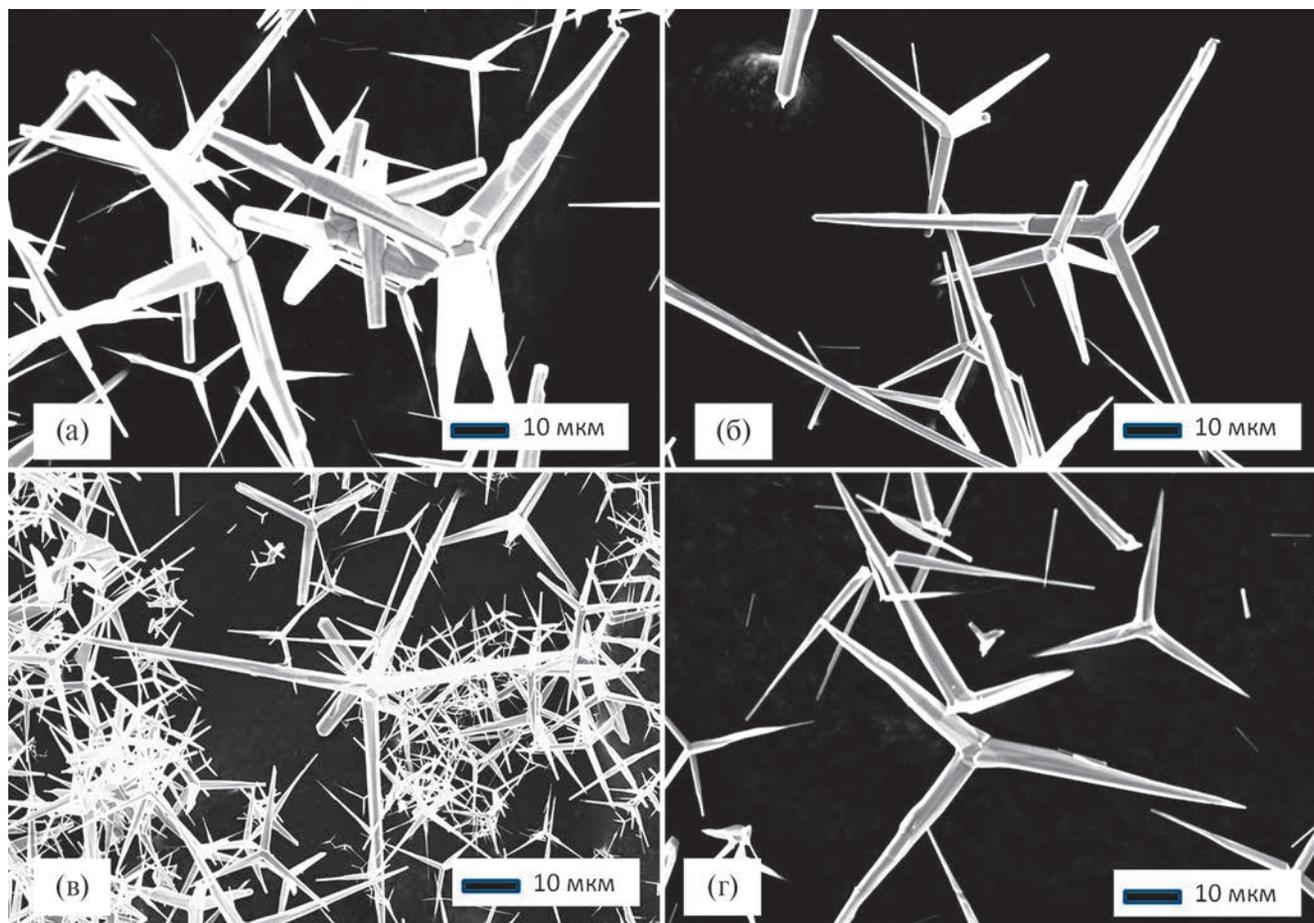


Рис. 2. Микроскопические изображения тетраподов ZnO: а – зона 1, б – зона 2, в – зона 3, г – зона 4.

гексагональных острия вюрцита выходят из центральной оцинкованной сердцевинки [12]. Результаты синтеза в зонах 2 (рис. 2б) и 4 (рис. 2г) морфологически идентичны с зоной 1, однако наблюдается уменьшение размеров тетраподов (примерно в 1.5 раза), связанное с уменьшением концентрации кислорода. Самые мелкие тетраподы с тонкими игольчатыми стержнями образуются в зоне 3 (рис. 2в), наиболее удаленной от источника кислорода; соотношение линейных размеров образцов в зонах 3 и 1 $\sim 1/5$.

Выращенные тетраподы были собраны со стенок тигля. Осадок представлял собой порошок, состоящий из отдельных игольчатых тетраподов и тонких тетраподных стержней. Можно предположить, что порошок образован из разрушенных тетраподов, т.е. в ходе синтеза, последующего охлаждения или отделения от стенок реактора происходит их повреждение – разъединение стержней по границам их стыка, что облегчается при наличии межзеренных напряжений.

Рентгенодифракционные исследования и люминесцентный анализ. На рис. 3 представлены

дифрактограммы тетраподов, синтезированных в зонах 1–4. Дифракционные отражения тетраподов относятся к фазе гексагонального вюрцита ZnO (JCPDS № 05-0664). Наибольшую интенсивность имеют отражения от плоскостей (100), (002) и (101) ZnO. Формирование структуры цинковой обманки (сфалерита) происходит во время зарождения, а структура вюрцита преобладает во время процесса роста. Диаметр ядра тетрапода (фаза сфалерита) составляет около четверти диаметра стержневой части тетрапода [13]. Следовательно, масса вюрцита более чем в 100 раз превышает массу сфалерита. Таким образом, сфалерит не может быть обнаружен методом рентгеновской дифракции, поскольку его содержание ниже предела обнаружения примерно на 4 порядка.

Параметры решетки синтезированных образцов приведены в табл. 1. Согласно полученным данным, параметры гексагональной решетки тетраподов ZnO и объем элементарной ячейки меньше стандарта (JCPDS № 05-0664). Более того, указанные величины уменьшаются в ряду зон 1, 4, 2, 3 с удалением от источника кислорода. Уменьшение

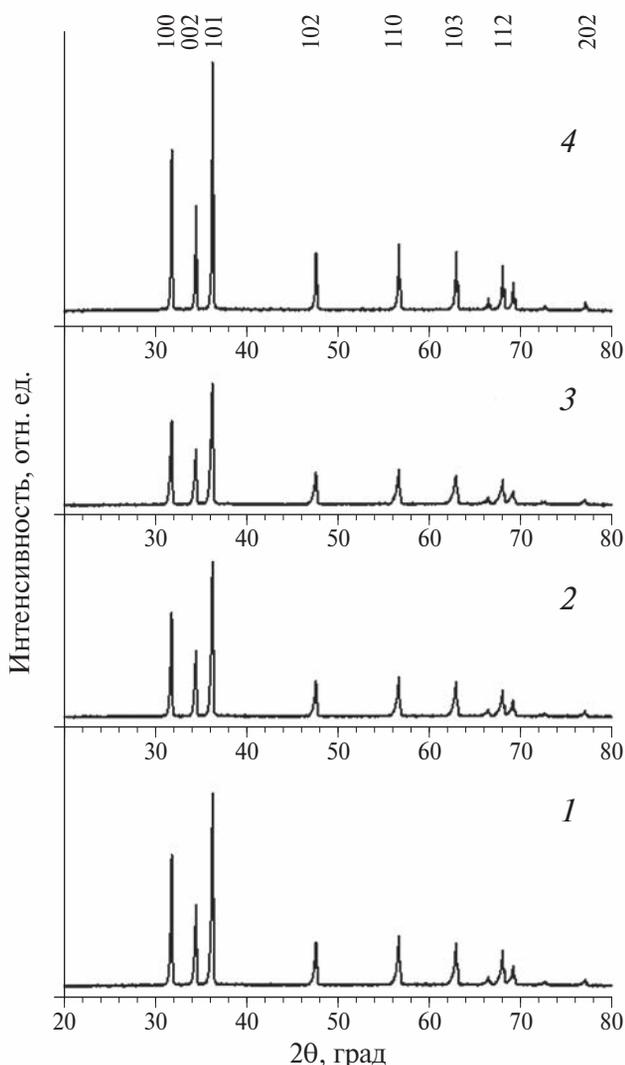


Рис. 3. Дифрактограммы тетраподов ZnO, выращенных в зонах 1–4.

объема элементарной ячейки может быть связано как с уменьшением концентрации междуузельного цинка Zn_i [14], так и с увеличением концентрации вакансий кислорода V_O [15].

Важной характеристикой фотоактивных микроструктур ZnO является соотношение I_{101}/I_{100} . По данным [16] пирамидальные наностержни [101] ZnO проявляли большую фоточувствительность, нежели призматические [100] ZnO. Согласно расчетам плоскость (101) ZnO сильнее взаимодействует с промежуточными продуктами, образующимися в результате каталитического разложения, что повышает каталитическую эффективность. В настоящей работе тетраподы ZnO формировались с пирамидальными “ногами”, поэтому радикального различия между соотношениями I_{101}/I_{100} в зонах 1–3 не наблюдалось (табл. 1). Несколько выделялась зона 4. По всей видимости, в зоне 4

Таблица 1. Структурные параметры тетраподов ZnO

Зона	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$L, \text{ нм}$	I_{101}/I_{100}
1	3.247	5.202	47.50	26.8	1.42
2	3.246	5.199	47.44	22.6	1.43
3	3.245	5.199	47.41	20.0	1.38
4	3.247	5.201	47.49	22.5	1.5

протекают процессы, требующие дополнительного исследования.

Для оценки среднего размера областей когерентного рассеяния L использовали уравнение Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где β – ширина пика на полувысоте, λ – длина волны используемого излучения, θ – угол дифракции [17].

Расчет по уравнению (1) демонстрирует уменьшение величины L (табл. 1) при удалении от источника кислорода. Низкая концентрация кислорода ухудшает условия, при которых кристаллизуется осадок и, соответственно, уменьшается размер кристаллитов ZnO.

Спектры ФЛ тетраподов представлены на рис. 4. В спектрах люминесценции ZnO традиционно присутствуют две компоненты [18]: узкая полоса краевой люминесценции (КрЛ) в области 380–400 нм и широкая полоса зеленой люминесценции (ЗЛ) в области 450–650 нм. Полоса КрЛ при комнатной температуре связана с рекомбинацией свободных экситонов. Источником ЗЛ считаются точечные дефекты кристаллической решетки ZnO [18]. Во всех образцах наблюдалась низкоинтенсивная полоса КрЛ и интенсивная широкая полоса ЗЛ (рис. 4). Максимум КрЛ тетраподов, синтезированных в различных зонах, располагался на 390 нм, что косвенно подтверждает близость параметров их зонной структуры. В табл. 2 приведено отношение $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$ для всех спектров ФЛ тетраподов. Видно, что эта величина уменьшается в ряду зон 1, 3, 2, 4, что не коррелирует со структурными данными.

При выполнении деконволюции (восстановления истинной формы сигнала) широкой полосы ЗЛ выделяются три полосы с максимумами при 497, 550 и 616 нм. Согласно [19, 20] эти полосы можно связать с излучательными переходами между зоной проводимости и вакансиями кислорода V_O , междуузельным цинком Zn_i и V_O , Zn_i и междуузельным кислородом O_i . Наибольшей интенсивностью

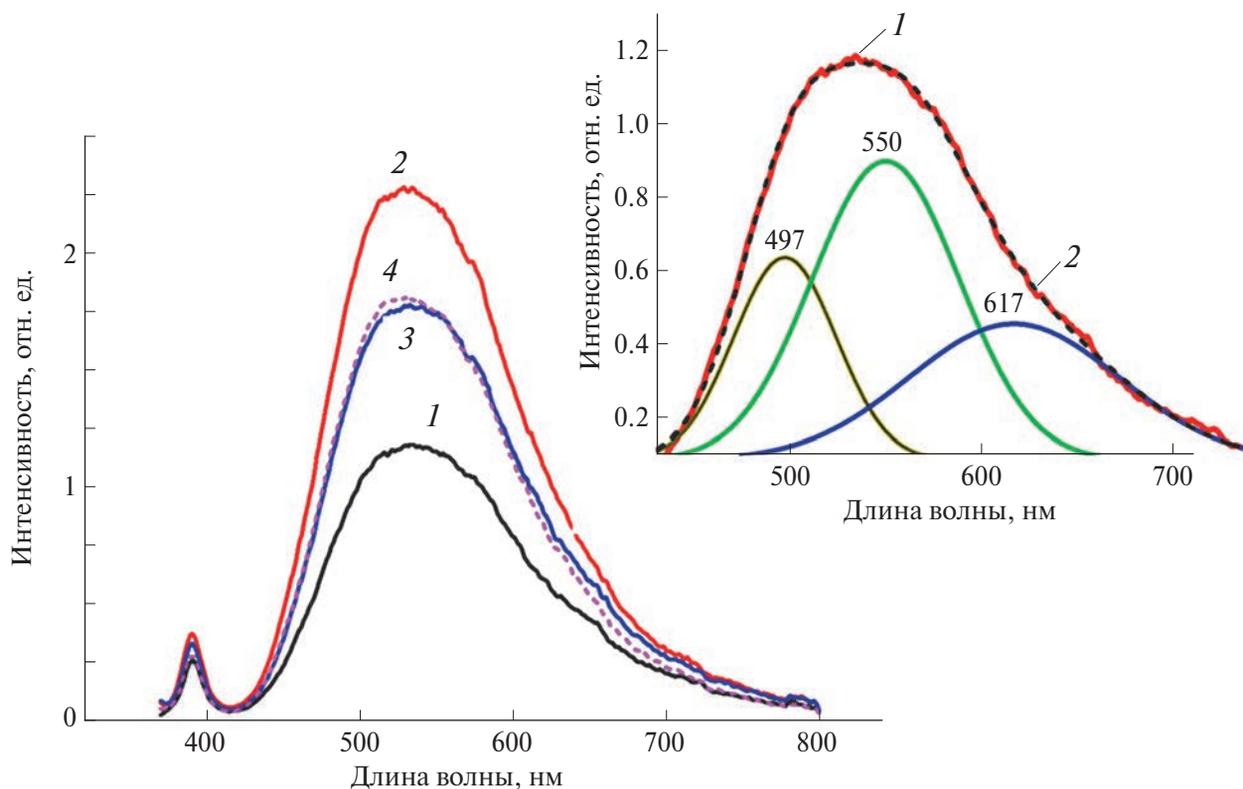


Рис. 4. Спектры ФЛ тетраподов ZnO, выращенных в зонах 1–4 (номера кривых соответствуют номерам зон). На вставке: результат деконволюции зеленой полосы люминесценции тетраподов ZnO (зона 1); сплошная линия 1 – эксперимент, пунктирная 2 – результат подгонки.

обладает полоса 550 нм, что свидетельствует о присутствии большого количества дефектов типа Zn_i и V_O . Качественную оценку содержания междоузельного цинка Zn_i в тетраподах можно провести исходя из соотношения $I_{Zn_i-V_O}/I_{CB-V_O}$, где CB – зона проводимости. Из табл. 2 следует, что оно уменьшается в ряду зон 1, 2, 4, 3 и близко к закономерности, обнаруженной при исследовании структурных параметров. Об изменении концентрации вакансий кислорода V_O в тетраподах в зависимости от зоны роста позволяет судить отношение интенсивностей полос люминесценции $I_{Zn_i-V_O}/I_{Zn_i-O_i}$ с учетом низкой вероятности образования дефектов типа O_i в ZnO. Из данных табл. 2 следует, что концентрация V_O уменьшается в ряду зон 4, 1, 2, 3. Из-за уменьшения содержания кислорода в направлении от окна

(зона 1) к дальней стенке тигля (зона 3) можно ожидать максимальной концентрации V_O в зоне 3. Однако процессы роста ZnO определяются в первую очередь присутствием паров цинка. Можно предположить, что в случае высокотемпературного пиролитического синтеза тетраподов структурные параметры преимущественно определяются не вакансиями кислорода, а междоузельным цинком.

Исследования фотокаталитических свойств. На рис. 5а представлены кривые зависимости C/C_0 от времени облучения в присутствии образцов ZnO в качестве фотокатализатора; C_0 и C – концентрация МС в растворе соответственно до и после облучения. Для сравнения оценивали эффективность процесса фотолиза

Таблица 2. Люминесцентные и фотокаталитические свойства тетраподов ZnO

Зона	$I_{Zn_i-V_O}/I_{CB-V_O}$	$I_{Zn_i-V_O}/I_{Zn_i-O_i}$	$k, 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	$I_{КрЛ}/I_{ЗЛ}$
1	1.42	1.97	54	0.219
2	1.39	1.94	34	0.163
3	1.33	1.88	50	0.186
4	1.39	2.01	30	0.154

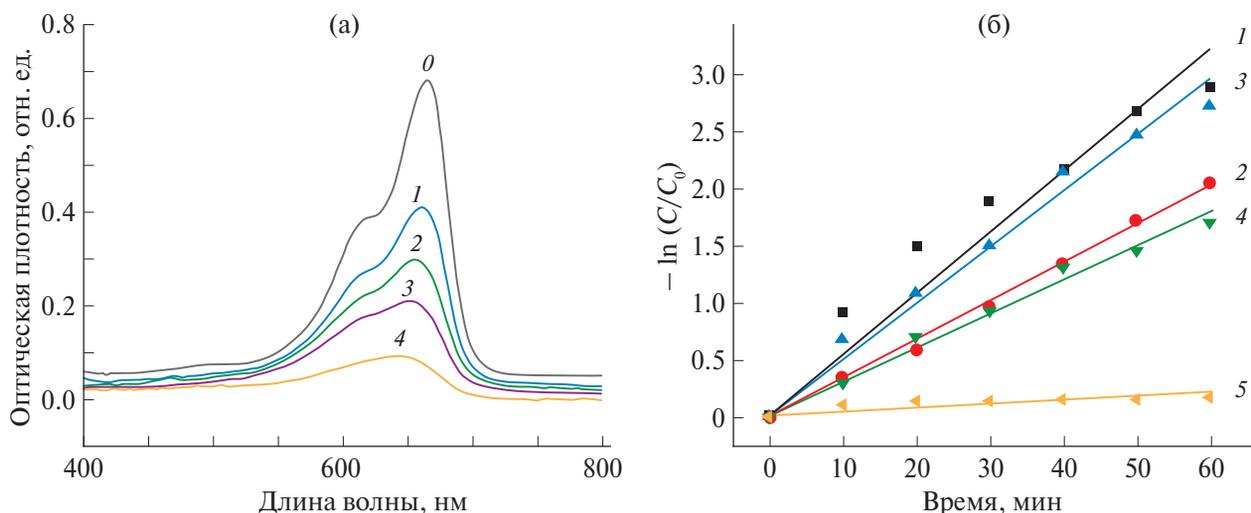


Рис. 5. Оптические спектры поглощения растворов красителя МС под действием УФ-излучения (253.7 нм, 180 мкВт/см²) (а) и определение константы скорости реакции (k , мин⁻¹) (б) в присутствии тетраподов ZnO различных типов. C – концентрация МС в момент времени t от начала облучения, C_0 – исходная концентрация МС (1 мг/л). Обозначения на (а): 0 – 0 мин, 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 60 мин. Обозначения на (б): 1–4 – соответственно зоны 1–4, 5 – фотолиз.

МС без катализатора ZnO (рис. 5б, кривая 5). Видно, что при добавлении тетраподов ZnO глубина фотодеградации МС значительно увеличивалась. Константу скорости фотодеградации МС рассчитывали по углу наклона линеаризованных кинетических кривых $\ln(C/C_0) - t$ (рис. 5б) с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда. Наибольшая скорость фотодеградации МС (табл. 2) была достигнута для образцов тетраподов зоны 1 (константа скорости $k = 54 \times 10^{-3}$ мин⁻¹). Константа скорости для процесса фотолиза $k = 3.4 \times 10^{-3}$ мин⁻¹. Немного медленнее, особенно на первоначальном этапе, протекал процесс фотодеградации МС при добавлении тетраподов из зоны 3 (константа скорости $k = 50 \times 10^{-3}$ мин⁻¹). Образцы из зон 2 и 4 демонстрировали наименьшую эффективность – константы скорости 34×10^{-3} и 30.0×10^{-3} мин⁻¹ соответственно. Таким образом, константы скорости фотодеградации уменьшаются в ряду зон 1, 3, 2, 4, как и соотношения $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$ (табл. 2).

Как показывают результаты исследований, структурные данные тетраподов определяются скорее междоузельным цинком, нежели вакансиями кислорода. Высокая концентрация кислорода определяет высокую скорость роста тетраподов в зоне 1, который сопровождается интенсивным захватом цинка и его стабилизацией как в узлах кристаллической решетки, так и в междоузельных положениях. По мере удаления от окна, в зонах 2 и 4, уменьшается концентрация кислорода, снижаются скорость роста и содержание избыточного цинка. С этим связано уменьшение объема ячейки. Минимальное содержание кислорода в зоне

3 резко тормозит рост тетраподов, и избыточные атомы цинка успевают десорбироваться в газовую фазу. Прямого влияния параметров кристаллической структуры на ФК-свойства в проведенном исследовании обнаружить не удалось. ФК-активность определяется скоростью генерации пар носителей заряда, которая в свою очередь зависит от ширины запрещенной зоны. В обычном полупроводниковом кристалле ширина запрещенной зоны фиксирована за счет непрерывности энергетических состояний. Это подтверждается одинаковым положением максимума КрЛ (рис. 4а) для всех тетраподов.

Другой важной составляющей ФК-активности является эффективное разделение носителей в паре электрон–дырка, препятствующее их обратной рекомбинации. Такое разделение происходит путем активного захвата носителей на уровни ловушек, которые создаются дефектами и примесями. В этой связи неудивительна корреляция между люминесцентными (отношение $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$) и ФК-свойствами тетраподов. Наличие полосы КрЛ свидетельствует о генерации пар носителей заряда. Наличие полосы ЗЛ связано с уровнями дефектов в запрещенной зоне. Однако увеличение количества дефектов выше предельных значений может привести к обратному эффекту – дефекты становятся центрами безызлучательной рекомбинации и снижают ФК-активность. Для образцов тетраподов из зон 1 и 3 отношение $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$, как и ФК-активность, максимально. Кроме того, для образцов из зоны 3 характерен малый размер и, соответственно, большая величина активной площади поверхности катализатора. Отметим, что при минимальном значении

отношения $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$ для образцов из зоны 4 их ФК-активность поддерживается высокой концентрацией кислородных вакансий и усиленной генерацией супероксидных радикалов O_2^- .

Из полученных данных следует, что при близких размерах и идентичной морфологии наибольшую эффективность демонстрируют тетраподы ZnO, в спектрах ФЛ которых соотношение $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$ максимально, а также наблюдается высокая концентрация вакансий кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены структурно-морфологическая характеристика, а также результаты исследований люминесцентных и ФК-свойств тетраподов ZnO, синтезированных методом высокотемпературного пиролиза. Показано, что морфология и структурные параметры тетраподов ZnO определяются условиями синтеза (главным образом концентрацией кислорода) в различных зонах роста в камере реактора.

Наибольшими размерами и наилучшим кристаллическим качеством (размер области когерентного рассеяния) обладали тетраподы, выращенные в зоне 1 – самой близкой к источнику кислорода. Помимо кристаллического качества для них характерно максимальное соотношение $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$, что является предпосылкой к максимальной ФК-активности (константа скорости $54 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) в процессе деградации МС.

Наименьшими размерами обладали тетраподы, выращенные в наиболее дальней от источника кислорода зоне 3 реактора. Несмотря на низкую скорость роста и сравнительно низкое кристаллическое качество (размер области когерентного рассеяния), спектры ФЛ тетраподов зоны 3 характеризовались высоким соотношением $I_{\text{КрЛ}}/I_{\text{ЗЛ}}$. Этот фактор и повышенная активная площадь поверхности тетраподов зоны 3 определяют высокую скорость фотодegradации МС (константа скорости $50 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) при воздействии УФ-излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00696, <https://rscf.ru/project/24-29-00696/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baaloudj O., Assadi I., Nasrallah N. et al. // J. Water Process Eng.* 2021. V. 42. P. 102089. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102089>
2. *Rui Z., Wu S., Peng C. et al. // Chem. Eng. J.* 2014. V. 243. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.010>
3. *Turkten N., Bekbolet M. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2020. P. 112748. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112748>
4. *Sung-Gyu H., Sung-Il J., Goo-Hwan J. // Curr. Appl. Phys.* 2023. V. 46. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.12.004>
5. *Mishra Y.K., Modi G., Cretu V. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 26. P. 14303. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02816>
6. *Sulciute A., Nishimura K., Gilshtein E. et al. // J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 1472. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08459>
7. *Wang J., Xia Y., Dong Y. et al. // Appl. Catal. B. Environ.* 2016. V. 192. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.040>
8. *Orudzhev F., Muslimov A., Selimov D. et al. // Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 16338. <https://doi.org/10.3390/ijms242216338>
9. *Fichtl M.B., Schumann J., Kasatkin I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 7043. <https://doi.org/10.1002/anie.201400575>
10. *Kurtz M., Strunk J., Hinrichsen O. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 2790. <https://doi.org/10.1002/anie.200462374>
11. *Muslimov A., Antipov S., Gadzhiev M. et al. // Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 12195. <https://doi.org/10.3390/app132212195>
12. *Manna L., Milliron D., Meisel A. // Nat. Mater.* 2003. V. 2. P. 382. <https://doi.org/10.1038/nmat902>
13. *Ding Y., Wang Z.L., Sun T. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 153510. <https://doi.org/10.1063/1.2722671>
14. *Kumari C., Pandey A., Dixit A. // J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 2318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.377>
15. *Li X., Wang Y., Liu W. et al. // Mater. Lett.* 2012. V. 85. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.107>
16. *Zhou T., Hu M., He J. et al. // CrystEngComm.* 2019. V. 21. P. 5526. <https://doi.org/10.1039/c9ce01073d>
17. *Larbah Y., Adnane M., Sahraoui T. // Mater. Sci.-Poland.* 2015. V. 33. P. 491. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0062>
18. *Rakov E.G. // Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n01ABEH003641>
19. *Ahn C.H., Kim Y.Y., Kim D.C. et al. // J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 013502. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>
20. *Cao B., Cai W., Zeng H. // Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 161101. <https://doi.org/10.1063/1.2195694>
21. *Paulauskas I.E., Jellison G.E., Boatner L.A. et al. // Int. J. Electrochem.* 2011. P. 563427. <https://doi.org/10.4061/2011/563427>

CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF ZnO TETRAPODS SYNTHESIZED BY HIGH-TEMPERATURE PYROLYSIS

© 2024 V. V. Krasnova^a, A. E. Muslimov^{a,*}, A. S. Lavrikov^a, L. A. Zadorozhnaya^a,
F. F. Orudzhev^b, R. R. Gulakhmedov^b, V. M. Kanevsky^a

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

^b*Dagestan State University, 367001, Makhachkala, Russia*

**e-mail: amuslimov@mail.ru*

The presented work presents the structural and morphological characterization and the results of studies of luminescent, photocatalytic properties of ZnO tetrapods synthesized by the method of high-temperature pyrolysis. It has been shown that the morphology and structural parameters of ZnO tetrapods are determined by the location in the synthesis zone (correlated with the distance from the air inflow window). All samples were characterized by pseudo-three-dimensional morphology of tetrapods. A correlation was found between luminescent properties and photocatalytic activity of tetrapods. The highest photodegradation rates of methylene blue under ultraviolet radiation were demonstrated by ZnO tetrapods grown in the zones closest and farthest from the window (rate constants $54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА Al_2O_3 С АЗОТОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИИ 1 БАР

© 2024 г. Д. В. Костомаров¹, В. А. Федоров^{1,*}

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

*E-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Для температуры 2400 К и давления 1 бар определены основные реакции взаимодействия в системе $Al_2O_3-N_2$. Установлено, что при отсутствии непосредственного взаимодействия азота (молекулярного и атомарного) с расплавом возможны химические реакции между азотом и продуктами диссоциативного испарения расплава Al_2O_3 . Определены реакции окисления азота и реакции взаимодействия оксидов азота с расплавом как непосредственно, так и с участием элементарного кислорода или газообразных оксидов алюминия. Показано, что элементарные формы азота могут взаимодействовать с расплавом совместно с оксидами азота и (или) со всеми Al-содержащими компонентами системы. Методом Монте-Карло рассчитаны концентрации газообразных веществ, находящихся в равновесии с расплавом Al_2O_3 .

DOI: 10.31857/S0023476124030229, EDN: XNJQUG

ВВЕДЕНИЕ

При выращивании кристаллов из расплава часто используют контролируемую атмосферу [1]. Возможно использование как нейтральной атмосферы [2, 3], так и восстановительной [4]. Преимущество нейтральной контролируемой атмосферы заключается в уменьшении испарения расплава и, следовательно, повышении уровня стехиометричности кристаллизуемого материала. Также снижение доли газообразных компонентов кристаллизуемого вещества уменьшает возможности их взаимодействия с элементами конструкций теплового узла кристаллизационной установки, что обеспечивает более длительный срок эксплуатации. Логично было предположить, что замена аргона на азот в качестве компонента контролируемой атмосферы обеспечит общий положительный эффект кристаллизационного процесса: прежде всего, уменьшит себестоимость каждого ростового цикла. Нами впервые были проведены эксперименты по кристаллизации лейкосапфира в азотсодержащей атмосфере, ранее эта атмосфера использовалась для выращивания кристаллов сложных тугоплавких оксидных соединений (иттрий-алюминиевых гранатов) [5, 6]. Результаты оказались весьма неожиданными: на элементах конструкций теплового узла произошло образование небольших затвердевших “капель”

оксида алюминия, а в местах крепления W-нагревателя возникли наросты темно-серого цвета. Повидимому, азот в данных $P-T$ -условиях не является инертным по отношению к оксиду алюминия. По попытке объяснения этого феномена и посвящается настоящая работа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для расчета и описания состояния системы $Al_2O_3-N_2$ использовали метод стохастического моделирования (метод Монте-Карло) [7]. Был применен принцип минимизации свободной энергии Гиббса (программа DIANIK) [8]:

$$G(c, x) = \sum_{i=1}^N x_i \frac{G_i}{RT} + \ln P + \ln \frac{x_i}{\sum x_i}, \quad (1)$$

где x_i – концентрации компонентов системы, G_i – их парциальные энергии.

Минимизацию (1) осуществляли за счет наложения условий материального баланса:

$$\sum_{i=1}^n \vartheta_{ij} x_i = b_j, \quad (2)$$

где ϑ_{ij} – элементы матрицы стехиометрических коэффициентов, b_j – число молей химических элементов, образующих компоненты системы.

Изменение свободной энергии Гиббса индивидуальных веществ рассчитывали по стандартной методике [9]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G^\circ - \left[\frac{\Delta S_0(T - 298.15) + a(T \ln T - T - T \ln 298.15)}{+b \frac{(T - 298.15)^2}{2} - c \left(\frac{T}{2 \cdot 298.15^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298.15} \right)} \right], \quad (3)$$

где a, b, c – коэффициенты в уравнении Келли [10].

Расчет свободной энергии Гиббса для отдельной химической реакции осуществляли по формуле

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod (P_i)^{\vartheta_i}, \quad (4)$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента, ϑ_i – стехиометрические коэффициенты компонентов системы.

Для смеси газов принималось, что любой компонент подчиняется законам идеального газа, т.е. фугитивность компонента численно равна его парциальному давлению, которое определяется законом Дальтона [11]:

$$P = P_{\text{общ}} \cdot \chi_i, \quad (5)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление смеси газов, χ_i – мольная доля i -го компонента системы.

Расчеты проводили на 1 моль оксида алюминия при $T = 2400$ К и общем давлении в системе 1 бар

(для объема ростовой камеры установки 200 л необходимое количество азота для обеспечения искомого давления составляет 1.015 моль).

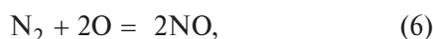
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов представлены в табл. 1. В дополнение к составу газовой фазы отметим, что доля Al-содержащих компонентов, удаленных из расплава, не так уж мала и составляет 4.42×10^{-6} на моль вещества. Постараемся разобраться в процессах, обеспечивающих данное состояние системы. Прежде всего видно, что доля перешедшего в газовую фазу (в различных формах) расплава оксида алюминия соизмерима в пределах одного порядка с содержанием атомарного азота и кислорода, хотя по предварительным расчетам было установлено, что в данных P - T -условиях расплав и даже газобразный Al_2O_3 с азотом, в том числе атомарным, не реагирует. С другой стороны, расчеты выявили возможности взаимодействия с расплавом оксидов

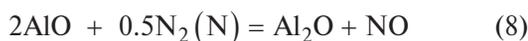
Таблица 1. Состав газовой фазы в системе Al_2O_3 - N_2 при $T = 2400$ К и $P = 1$ бар

Вид	Количество молей	Мольная доля	Парциальное давление, бар
O	1.66×10^{-6}	1.64×10^{-6}	1.64×10^{-6}
O ₂	3.73×10^{-8}	3.67×10^{-8}	3.67×10^{-8}
Al	6.01×10^{-6}	5.92×10^{-6}	5.92×10^{-6}
N	1.08×10^{-6}	1.06×10^{-6}	1.06×10^{-6}
N ₂	1.0150	0.999979	0.999979
NO	9.56×10^{-6}	9.42×10^{-6}	9.42×10^{-6}
NO ₂	3.41×10^{-12}	3.36×10^{-12}	3.36×10^{-12}
N ₂ O	5.36×10^{-10}	5.28×10^{-10}	5.28×10^{-10}
N ₂ O ₃	2.16×10^{-23}	2.13×10^{-23}	2.13×10^{-23}
N ₂ O ₄	8.25×10^{-31}	8.13×10^{-31}	8.13×10^{-31}
N ₂ O ₅	$<1 \times 10^{-38}$	$<1 \times 10^{-38}$	$<1 \times 10^{-38}$
AlO	1.20×10^{-6}	1.18×10^{-6}	1.18×10^{-6}
AlO ₂	2.10×10^{-8}	2.06×10^{-8}	2.06×10^{-8}
Al ₂ O	7.99×10^{-7}	7.87×10^{-7}	7.87×10^{-7}
Al ₂ O ₂	5.52×10^{-8}	5.44×10^{-8}	5.44×10^{-8}
Al ₂ O ₃	1.83×10^{-9}	1.81×10^{-9}	1.81×10^{-9}

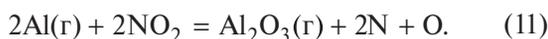
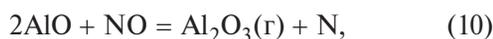
азота. Каким образом в системе появляются оксиды азота? Основным является процесс прямого синтеза:



а также реакция с оксидом AlO:



(атомарный O и AlO образуются за счет диссоциативного испарения расплава [12]). Появление в газовой фазе оксидов азота обеспечивает образование атомарного азота:



Как только в системе появляется атомарный азот в достаточных количествах, возникает благоприятная ситуация для образования других оксидов азота (в данных P - T -условиях молекула N_2 практически не диссоциирует [13]). Оксид N_2O может образовываться даже с участием молекулярного азота:



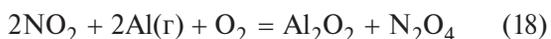
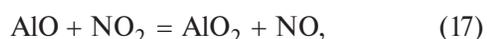
Оксид NO_2 в дополнение к реакции (7) может получаться за счет прямого синтеза:



Также его образование возможно за счет окисления оксида NO:

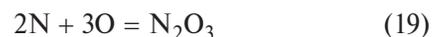


Оксид NO_2 сам становится необходимым реагентом необходимым для образования других оксидов азота:

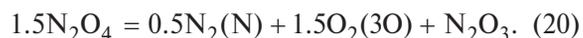


(оксид N_2O_4 в данном случае за счет полимеризации NO_2 не возникает).

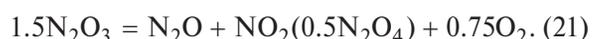
Оксид N_2O_3 образуется не только за счет реакции прямого синтеза:



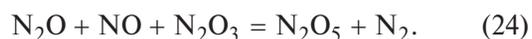
(аналогичные реакции с участием молекулярных форм не идут), но и при диспропорционировании N_2O_4 :



В свою очередь, оксид N_2O_3 сам может диспропорционировать, порождая другие оксиды азота:



Высший оксид азота образуется исключительно как промежуточная фаза при участии низшего оксида:



Возникновение некоторых оксидов алюминия происходит без участия оксидов азота. Приведем характерные реакции [14–16] (табл. 2):



Проанализировав образование оксидов азота в исследуемой системе, переходим к рассмотрению главного вопроса – взаимодействие азота и его соединений с расплавом. Оксиды азота взаимодействуют с расплавом по-разному (табл. 3). Низший оксид способен вступать в реакцию с расплавом при минимальном соотношении 1 : 2:



Оксид NO оказывается наиболее инертным по отношению к расплаву – самопроизвольно реакция начинает идти при соотношении 1 : 9:



учитывая невысокую концентрацию NO (табл. 1), становится ясно, что вклад такого взаимодействия в общую картину процесса крайне мал. Напротив,

оксиды N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 могут взаимодействовать с расплавом уже при соотношении 1 : 1:

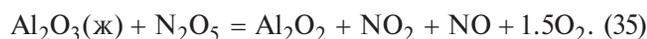


Таблица 2. Значения свободной энергии Гиббса и констант реакций образования оксидов азота и оксидов алюминия

Реакция	ΔG , кДж/моль	$\lg K_p$
6	-69.76	+1.52
7	-4.45	+0.10
8	-33.45 (-307.96)	+0.73 (+6.70)
9	-59.51	+1.29
10	-99.57	+2.17
11	-318.24	+6.92
12	-293.57	+6.39
13	-114.07	+2.48
14	-88.93 (-278.96)	+0.93 (+6.07)
15	-40.55 (-135.57)	+0.88 (+2.95)
16	-27.46	+0.60
17	-215.60	+4.69
18	-160.06	+3.48
19	-304.78	+6.63
20	-519.76 (-99.83)	+11.31 (+2.17)
21	-352.89 (-188.79)	+7.68 (+4.11)
22	-448.45	+9.76
23	-125.99	+2.74
24	-16.05	+0.35
25	-86.39 (-181.41)	+1.88 (+3.95)
26	-52.17	+1.14

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия расплава с различными компонентами газовой фазы

Реакция	ΔG , кДж/моль	$\lg K_p$
27	-6.34	+0.14
28	-36.64	+0.80
29	-24.71	+0.54
30	-194.79	+4.24
31	-77.28	+1.68
32	-324.25	+7.06
33	-68.80	+1.50
34	-203.98	+4.44
35	-78.54	+1.71
36	-52.17	+1.14
37	-128.51	+2.80
38	-98.14	+2.14
39	-270.64	+5.89
40	-40.27	+0.88
41	-50.80	+1.11
42	-289.40	+6.30
43	-183.31	+3.99
44	-254.52	+5.54
45	-392.70	+8.55
46	-181.61	+3.95
47	-684.22 (-493.00)	+14.88 (+10.75)
48	-49.71	+1.08
49	-78.04	+1.70
50	-81.57	+1.77
51	-281.29 (-91.26)	+6.12 (+1.99)
52	-201.86	+4.39
53	-397.58	+8.65
54	-269.12	+5.86
55	-128.81	+2.80
56	-72.65	+1.58
57	-333.19	+7.25
58	-170.75	+3.72
59	-271.59	+5.91
60	-1.50	+0.03
61	-71.25	+1.53
62	-540.80	+11.77
63	-19.19	+0.42
64	-98.38	+2.14
65	-85.63	+1.86
66	-457.40	+9.95
67	-118.14 (-23.12)	+2.57 (+0.50)
68	-237.50	+5.17

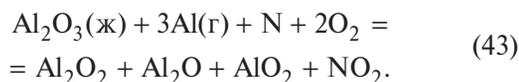
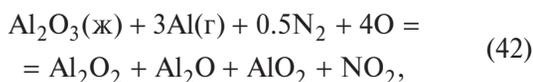
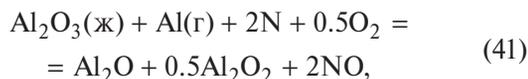
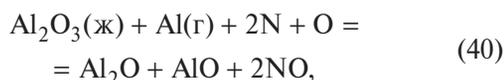
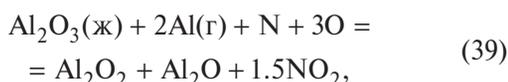
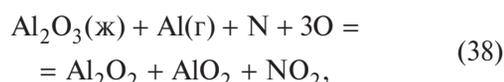
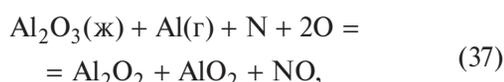


Диоксид азота в отличие от своего димера N_2O_4 может взаимодействовать с расплавом при соотношении не менее 1 : 3:

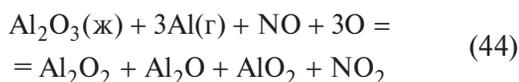


т.е. он является, за исключением оксида NO , более инертным по отношению к расплаву, нежели остальные оксиды.

Механизмы взаимодействия с расплавом могут быть и более сложными – с участием Al -содержащих компонентов газовой фазы. Газообразный алюминий взаимодействует совместно с атомарным азотом и кислородом, либо с атомно-молекулярными смесями. Покажем наиболее характерные реакции (табл. 4):

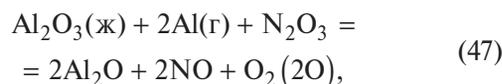
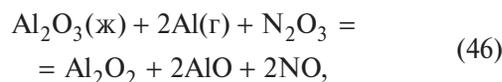


Наличие газообразного алюминия в качестве реагента позволяет вовлекать во взаимодействие с расплавом даже инертный оксид NO :

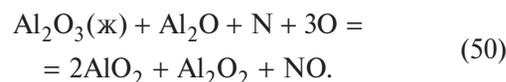
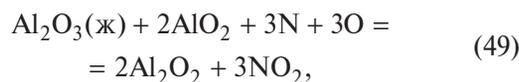
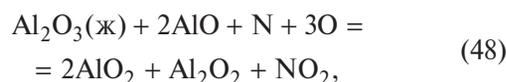


(реакция с участием O_2 не идет).

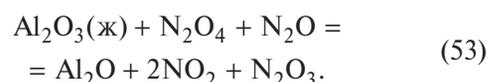
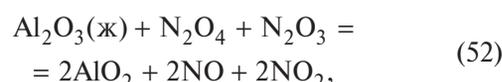
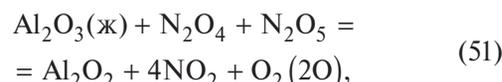
Взаимодействие смеси газообразного алюминия и триоксида азота осуществляется за счет реакций:



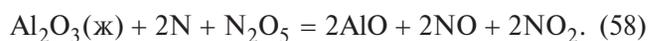
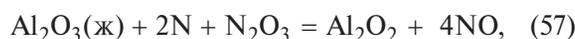
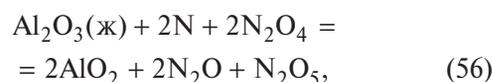
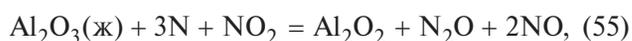
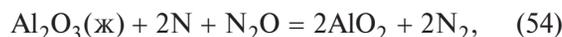
Совместно с кислородно-азотной смесью с расплавом могут взаимодействовать оксиды алюминия. Выделим наиболее важные реакции:



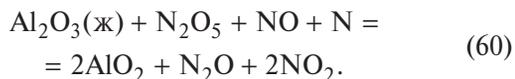
В рассматриваемых P – T -условиях с расплавом могут взаимодействовать и смеси оксидов азота; непременным условием реакций такого рода является наличие в смеси димера N_2O_4 :



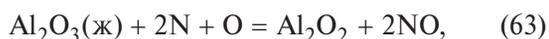
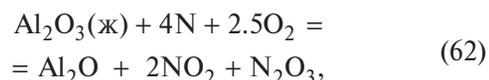
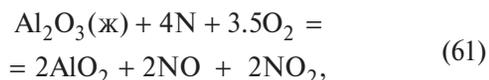
Как уже было сказано, атомарный азот с расплавом не взаимодействует, но может вступать в реакции в смеси со всеми оксидами азота:



Поведение оксида N_2O_5 существенно отличается от других: он способен вовлекать во взаимодействие с расплавом не только инертный оксид NO , но и молекулярный азот:

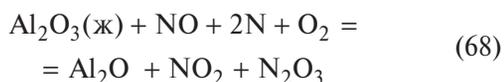
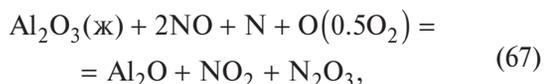


Возможем еще один вид взаимодействий с расплавом – реакции с участием кислородно-азотных смесей, но без Al-содержащих компонентов. В этом случае с расплавом могут реагировать атомарные смеси или смеси атомарного азота и молекулярного кислорода:



(реакция (63) от давления не зависит).

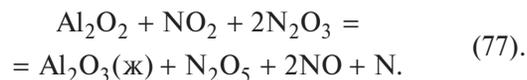
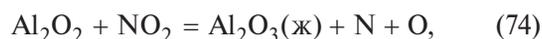
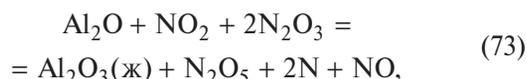
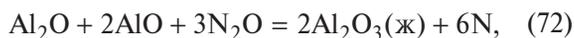
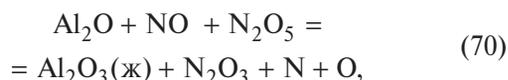
Кислородно-азотные смеси также позволяют вовлекать во взаимодействия с расплавом все тот же оксид NO:



(с участием молекулярного азота аналогичные реакции не идут).

Особо подчеркнем, что данная система является замкнутой и со временем приходит в состояние динамического равновесия, поэтому наряду с испарением расплава (“физическим” и диссоциативным) или его взаимодействиями с компонентами газовой фазы возможно протекание обратных процессов – синтеза Al_2O_3 за счет химических реакций в газовой фазе с образованием газообразного Al_2O_3 с его последующей конденсацией либо непосредственное образование расплава. Весьма характерно, что в большинстве таких реакций конечными продуктами становятся атомарный азот, а в ряде случаев и атомарный кислород. Чтобы не перегружать статью приведем только реакции с образованием жидкофазного Al_2O_3 . Условно разделим все процессы на

две группы: независимые и зависящие от давления. К первой группе процессов относятся реакции:



Особо ценными являются реакции (72) и (76), существенно повышающие концентрацию атомарного азота в газовой фазе.

Реакций, зависящих от давления, существенно больше, поэтому приведем лишь наиболее важные:

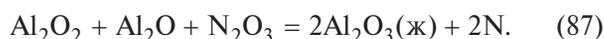
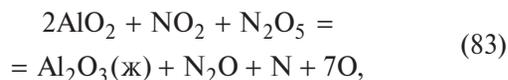
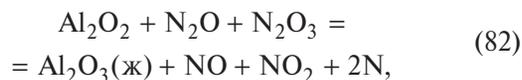
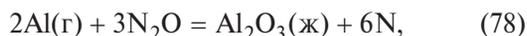


Таблица 4. Характеристики реакций образования расплава Al_2O_3 за счет взаимодействий в газовой фазе Al-содержащих и N-содержащих компонентов (реакции (69)–(77) от давления не зависят)

Реакция	ΔG , кДж/моль	$\lg K_p$
69	–1045.49	+22.75
70	–612.23	+13.35
71	–457.98	+9.97
72	–457.05	+9.95
73	–428.25	+9.32
74	–320.63	+6.98
75	–222.33	+4.84
76	–112.71	+2.45
77	–515.12	+11.21
78	–112.14	+2.44
79	–349.71	+7.61
80	–981.71	+21.36
81	–481.56	+10.48
82	–494.58	+10.76
83	–354.69	+7.72
84	–143.12	+3.11
85	–697.25	+15.17
86	–695.82	+15.14
87	–1103.01	+24.00

Для данной группы реакций характерно участие всех оксидов азота и параллельно образование атомарного азота.

Анализ состава газовой фазы над расплавом и представленные химические реакции показывают опосредованный характер взаимодействия расплава с контролируемой атмосферой в системе $Al_2O_3-N_2$. Эти процессы позволяют объяснить как наличие закристаллизованного оксида алюминия на элементах конструкции теплового узла, так и наростов возле нагревателя. Такие наросты преимущественно состоят из смеси алюминатов молибдена переменного состава и дефектных по кислороду оксидов молибдена переменного состава MoO_{n-x} , что согласуется с данными по исследованию систем $Mo-Al_2O_3$ и окислению молибдена при высоких температурах [17–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированные химические реакции и анализ возможности их протекания позволяют сделать вывод о том, что контролируемая атмосфера, состоящая из азота, в данных $P-T$ -условиях на самом деле не является инертной по отношению к расплаву и продуктам его диссоциативного испарения. Простые и более сложные виды

взаимодействий с участием как Al-содержащих веществ, так и оксидов азота, равно как и атомарного азота (а в некоторых случаях и молекулярного), существенно изменяют баланс кристаллизующего вещества. Более того, помимо “химического” испарения расплава Al_2O_3 в системе активно действуют обратные процессы – синтез в газовой фазе оксида алюминия за счет взаимодействий других оксидов алюминия с N-содержащими компонентами.

Отсутствие прямого взаимодействия молекулярного и даже атомарного азота с расплавом Al_2O_3 компенсируется взаимодействиями иного рода, а “химическое” осаждение оксида алюминия может негативно сказываться на процессе кристаллизации, поскольку в данном случае осаждаемый расплав может не только попадать обратно в контейнер, но и конденсироваться на элементы теплового узла кристаллизационной установки, тем самым не только разрушая его, но и менять конфигурацию теплового поля внутри нагревателя. Все эти факторы должны негативно влиять на качестве кристаллизующего материала.

Анализ процессов в системе $Al_2O_3-N_2$ и выявленные многочисленные виды химических взаимодействий между контролируемой атмосферой и кристаллизующим веществом позволяют утверждать, что азотсодержащая среда нежелательна для выращивания высококачественных кристаллов лейкосапфира.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц Л.А. Физико-химические взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. М.: Металлургия, 1980. 264 с.
2. Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А. Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией. М.: Физматлит, 2007. 224 с.
3. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. Энциклопедия сапфира. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. 508 с.
4. Данько А.Я., Пузиков В.М., Семиноженко В.П., Сидельникова Н.С. Технологические основы выращивания лейкосапфира в восстановительных условиях. Харьков: ИСМА, 2009. 272 с.
5. Kvapil Ji, Kvapil Jo, Manek B. et al. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. № 2. P. 542. [http://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90336-5](http://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90336-5)
6. Pingxin Song, Zhiwei Zhao, Xiaodong Xu et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. № 3–4. P. 433. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.042>
7. Гаранин А.В., Шапкин А.И. // Геохимия. 1984. № 11. С. 1775.

8. Шапкин А.И., Сидоров Ю.И. Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: Едиториал УРСС, 2004. 336 с.
9. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. Изд-во МГУ, 1976, 420 с.
10. Kelley K.K. // U.S. Bur. Mines. Bull. 1960. V. 584. № 1. P. 3.
11. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. 592 с.
12. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
13. Hastic J.W. High Temperature Vapors: Science and Technology. Acad. Press, 2012. 496 p.
14. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектропии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
15. Kashireninov S.E., Chervonnyuyi A.D., Piven V.A. // High Temp. Sci. 1982. V. 15. № 2–3. P. 79.
16. Kostomarov D.V., Bagdasarov K.S., Kobzareva S.A., Antonov E.V. // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 1. P. 153.
<http://doi.org/10.1134/S1063774510010232>
17. Harrison W.T.A. // Mat. Res. Bull. 1995. V. 30. № 11. P. 1325.
[http://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00157-3](http://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00157-3)
18. Kassem M. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 201.
<http://doi.org/10.1134/S0020168506020142>
19. Ressler T., Timpe O., Neisius B. et al. // J. Catalysis. 2000. V. 191. № 1. P. 75.
<http://doi.org/10.1006/jcat.1999.2772>
20. Dieterle M., Mestl G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 4. P. 822.
<http://doi.org/10.1039/B107012F>

Al₂O₃ MELT INTERACTION WITH NITROGEN AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURE 1 BAR

© 2024 D. V. Kostomarov^a, V. A. Fedorov^{a,*}

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

Leninskii pr. 59, Moscow, Russia 119333

**e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru*

The main chemical reactions of interaction in the Al₂O₃–N₂ system have been determined for a temperature of 2400 K and a pressure of 1 Bar. It was found that in the absence of direct interaction of nitrogen (molecular and atomic) with the melt, chemical reactions between nitrogen and products of dissociative evaporation of Al₂O₃ melt are possible. Nitrogen oxidation reactions and interaction reactions of nitrogen oxides with the melt, both directly and with the participation of elemental oxygen or gaseous aluminium oxides, have been determined. It is demonstrated that elemental forms of nitrogen can interact with the melt together with nitrogen oxides and (or) with all Al-containing components of the system. Concentrations of gaseous substances in equilibrium with Al₂O₃ melt were calculated by the Monte Carlo method.