

ISSN 0023-4761

Том 68, Номер 1

Январь - Февраль 2023



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 1, 2023

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Новый метод определения размера пучка синхротронного излучения
в фокусе составной преломляющей линзы

*М. С. Фоломешкин, В. Г. Кон, А. Ю. Серегин, Ю. А. Волковский,
П. А. Просеков, В. А. Юнкин, Д. А. Зверев, А. А. Баранников,
А. А. Снигирёв, Ю. В. Писаревский, А. Е. Благов, М. В. Ковальчук*

5

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Энергии растворения примесей и их кластеров в повеллите CaMoO_4

В. Б. Дудникова, Н. Н. Еремин

11

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кольцевой силикат $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ и его аналог $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ –
двойники мероэдри

*Н. Б. Болотина, А. П. Топникова, Е. Л. Белоконева, О. В. Димитрова,
А. С. Волков, Л. В. Зорина*

18

Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита.
XII. Уточненная структура гидратированного минерала
из Инаглинского массива

Р. К. Расцветаева

25

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез и кристаллическая структура нового комплекса нитрата никеля(II)
и этоксикарбонил-замещенного (γ -пиперидино)аза-14-краун-4-эфира

В. Б. Кварталов, А. М. Антипин, В. М. Каневский

32

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Объективные критерии определения стартовых параметров при моделировании
структуры мицелл и липосом по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

М. В. Петухов, Э. В. Штыкова

38

Получение, кристаллизация и предварительное рентгеновское исследование
рекомбинантного аллергена Der p 3 из клеща домашней пыли
Dermatophagoides pteronyssinus

*В. И. Тимофеев, Ю. А. Абрамчик, Н. Е. Жухлистова, О. О. Михеева,
М. Б. Шевцов, Е. А. Заяц, Д. Д. Лыкошин, М. А. Костромина,
Р. С. Есинов, И. П. Куранова*

46

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Фазовый состав, структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$
при малых концентрациях Zn

*П. Л. Подкур, И. С. Волчков, М. Д. Павлюк, В. Б. Кварталов,
Р. Б. Моргунов, В. М. Каневский*

51

Высокотемпературная аномалия анионной проводимости в кристаллах LaF_3

Н. И. Сорокин

58

Оптические вентиля на поверхностных электромагнитных волнах
в РТ-симметричных гиротропных структурах. I. Частные случаи

А. Н. Фурс, А. В. Новицкий

62

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Исследование образования радиационно-стимулированных примесных дефектов в кристаллах CaF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами

С. Э. Саркисов, В. А. Юсим, Ю. В. Писаревский

68

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Распределение директора в гибридной ячейке хирального жидкого кристалла с малым шагом геликоида

Н. М. Штыков, С. П. Палто, Б. А. Уманский, Д. О. Рыбаков, И. В. Симдянкин

77

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Развитие рентгеновских методов исследования белковых планарных систем на поверхности жидкости с использованием синхротронного излучения

М. С. Фоломешкин, А. Е. Благов, А. С. Бойкова, Ю. А. Волковский, Ю. А. Дьякова, К. Б. Ильина, М. А. Марченкова, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Рогачев, А. Ю. Серегин, М. В. Ковальчук

86

Рентгеновская рефлектометрия тонких пленок, формируемых в процессе фазового разделения органических растворов алифатических полиэфиров в водной среде

В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Роцин, А. Д. Нурджин, Е. Р. Чернавская, А. М. Тихонов, А. В. Миронов, А. О. Мариянац, В. К. Попов

94

Специфика применения методов математической оптимизации для исследования наноструктур по данным рентгеновской дифракции

С. Б. Астафьев, Л. Г. Янусова

100

Особенности визуализации 3D-структуры мезопористых пленок PZT методом FIB-SEM-нанотомографии

А. В. Атанова, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина

105

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al-Cu-Fe с декагональными квазикристаллами

И. С. Павлов, Н. Д. Бахтеева, А. Л. Головин, Е. В. Тодорова, Т. Р. Чуева, А. Л. Васильев

115

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Рост, структура и фазовое поведение кристаллов ди-третбутила-пара-терфенила

В. А. Постников, Н. И. Сорокина, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, М. С. Лясникова, Т. А. Сорокин, М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев

121

Выращивание соединений KR_3F_{10} ($R = \text{Tb-Er}$) методом вертикальной направленной кристаллизации. III. Характер плавления и нестехиометрия кубических кристаллов $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$

Д. Н. Каримов, И. И. Бучинская, В. В. Гребенев

131

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

Исследование окрашенных зон поверхности стелы из ямного святилища могильника Песчаный IV

А. Ю. Лобода, П. И. Калинин, И. Н. Трунькин, Р. Д. Светогоров, А. М. Антипин, А. В. Бобыльских, Н. В. Леонова, Е. Ю. Терещенко, Е. Б. Яцишина

138

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Комплекс автоматизированного дифракционного картирования
для просвечивающей электронной микроскопии

И. А. Каратеев, А. В. Овчаров, К. Г. Каратеева, Н. Н. Преснякова, Р. А. Камышинский

143

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

Возможности современной просвечивающей растровой электронной микроскопии
в исследованиях карбидов бора

И. С. Павлов, В. И. Бондаренко, А. Л. Васильев

153

Лабораторный конусно-лучевой рентгеновский микротомограф

*Ю. С. Кривоносов, А. В. Бузмаков, М. Ю. Григорьев, А. А. Русаков,
Ю. М. Дымшиц, В. Е. Асадчиков*

160

НЕКРОЛОГИ

Лев Абрамович Фейгин. Портрет на фоне эпохи (17.04.1928–15.05.2022)

166

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ПУЧКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ФОКУСЕ СОСТАВНОЙ ПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ ЛИНЗЫ

© 2023 г. М. С. Фоломешкин^{1,2,*}, В. Г. Кон^{1,2}, А. Ю. Серегин^{1,2}, Ю. А. Волковский^{1,2},
П. А. Просеков^{1,2}, В. А. Юнкин⁴, Д. А. Зверев³, А. А. Баранников³,
А. А. Снигирёв³, Ю. В. Писаревский^{1,2}, А. Е. Благоев^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2,5}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

⁴Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: folmaxim@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Предложен новый метод экспериментального определения размера пучка синхротронного излучения в фокусе планарных составных преломляющих линз. Метод состоит в измерении угловой расходимости излучения после фокуса с помощью брэгговской дифракции в совершенном кристалле при его вращении. Данный метод определяет размер пучка, зависящий только от фокусирующих свойств используемых линз, в отличие от других используемых в настоящее время методов. Экспериментально продемонстрирована эффективность предлагаемого подхода на примере нанофокусирующих планарных линз из кремния.

DOI: 10.31857/S0023476123010071, EDN: DNXSQI

ВВЕДЕНИЕ

Нанофокусировка пучков синхротронного излучения (СИ) и лазеров на свободных электронах в настоящее время является одним из активно развивающихся направлений в области рентгеновской оптики. Использование сфокусированных пучков нанометрового размера открывает новые возможности для исследования структуры микро- и нанообъектов благодаря повышению пространственного разрешения используемых методов и более высокой интенсивности излучения.

Один из наиболее активно используемых методов фокусировки СИ основан на использовании преломляющей рентгеновской оптики, а именно составной преломляющей линзы (СПЛ), предложенной в 1996 г. [1]. СПЛ используются на станциях источников СИ третьего поколения, а технологии их изготовления постоянно совершенствуются. Применение технологий микроструктурирования поверхности кремния, широко используемых в микроэлектронике, позволяет создавать планарные нанофокусирующие СПЛ с размером апертуры 50 мкм и менее [2–5]. Разви-

ваются также технологии создания СПЛ из никеля, алмаза и карбида кремния (SiC) [6–8].

Для тестирования качества используемых СПЛ и оценки эффективности фокусировки СИ с их помощью необходимо иметь возможность изучения их оптических свойств, в частности определения поперечного размера сфокусированного пучка. Длительное время для этой цели использовались методы ножевого сканирования [9, 10]. Однако такие методы сопряжены с рядом технических трудностей, особенно при необходимости измерения пучков размером менее 100 нм.

В последние годы все чаще используется метод птихографии [8], который позволяет получить более подробную информацию о структуре пучка в фокусе и около него. Однако как метод ножевого сканирования, так и метод птихографии подразумевает выполнение условия пространственной когерентности первичного пучка СИ, т.е. длина когерентности должна быть больше апертуры используемой СПЛ. В противном случае в эксперименте определяется размер пучка, увеличенный по сравнению с теоретическим значением для точечного источника из-за конечного поперечного размера источника СИ. Вместе с тем существует необходимость в измерении предела

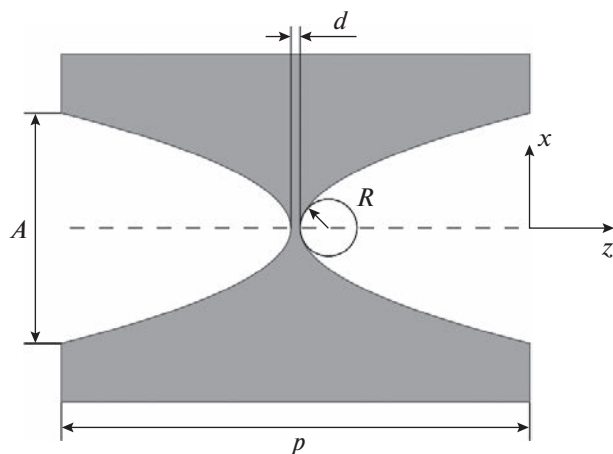


Рис. 1. Элемент СПЛ с параметрами: A – апертура, R – радиус кривизны параболической поверхности, d – минимальное расстояние между поверхностями, p – длина элемента вдоль оптической оси.

фокусировки пучка СИ, ограниченного только структурой используемой СПЛ.

В настоящей работе предлагается принципиально новый метод определения поперечного размера пучка СИ, сфокусированного с помощью СПЛ, заключающийся в измерении угловой расходимости данного пучка с помощью регистрации дифракционной кривой качания совершенного монокристалла. Измеренный таким образом размер углового спектра падающего на кристалл излучения может быть пересчитан в размер пучка в фокусе на основании широко развитой аналитической теории фокусировки с помощью СПЛ [11–15]. Новый метод был успешно протестирован на источнике СИ второго поколения. Он является достаточно простым и стабильным и позволяет варьировать как точность измерения, так и число регистрируемых фотонов путем выбора необходимого порядка дифракционного отражения.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим планарную СПЛ с параметрами отдельных элементов, представленными на рис. 1, которая фокусирует СИ в плоскости (x, z) , где z – оптическая ось экспериментальной схемы. Элементы СПЛ имеют следующие параметры: A – апертура, R – радиус кривизны в центре параболической поверхности, d – минимальное расстояние между поверхностями. Длина элемента определяется формулой $p = A^2/4R + d$. Общее число элементов СПЛ равно N . Оптические свойства материала СПЛ описываются комплексным показателем преломления $n = 1 - \delta + i\beta$, где δ , β – соответственно декремент показателя преломления и фактор, учитывающий поглощение [16].

Пусть точечный источник монохроматического излучения с энергией E , смещенный на расстояние x_0 вдоль оси x , освещает переднюю поверхность СПЛ, расположенную на расстоянии z_0 вдоль оптической оси z . Рассмотрим зависимость относительной интенсивности сфокусированного излучения от поперечной координаты x_1 на расстоянии z_1 после СПЛ. Будем считать, что СПЛ является достаточно длинной и сильно поглощающей в том смысле, что размер пучка на ее конце значительно меньше апертуры A . В этом случае существует аналитическое решение задачи, записываемое в виде пропагатора изображения параболической непрерывно преломляющей линзы [11, 12, 15]. Согласно аналитической теории распределение относительной интенсивности сфокусированного излучения после СПЛ представляет собой функцию Гаусса для любого расстояния z_1 .

Учтем, что на современных источниках СИ расстояние z_0 обычно составляет десятки метров, так что $z_0 \gg x_0, x_1$, поэтому с высокой точностью можно использовать приближение плоской падающей волны, т.е. условие $z_0 \rightarrow \infty$. В таком приближении из пропагатора изображения можно получить сравнительно простые формулы для полуширины гауссового пучка на конце СПЛ w_0 и в точке фокуса w_f :

$$w_0 = CC_L(\lambda F_L / \gamma \alpha_L)^{1/2}, \quad (1)$$

$$w_f = C(\gamma \lambda F_L \alpha_L)^{1/2} = (\gamma \alpha_L / C_L) w_0,$$

где введены следующие параметры:

$$\alpha_L = (C_L + u/S_L)/2, \quad C_L = \cos(u), \quad (2)$$

$$S_L = \sin(u),$$

$$F_L = L_c/S_L, \quad \gamma = \beta/\delta, \quad (3)$$

$$u = L/L_c, \quad L_c = (pR/2\delta)^{1/2}.$$

Здесь λ – длина волны излучения, $L = Np$ – длина СПЛ, $C = (2 \ln 2/\pi)^{1/2} = 0.664$.

Из (1) с учетом того, что фокусное расстояние СПЛ определяется как $f = F_L C_L$, можно получить новую формулу для размера пучка в фокусе:

$$w_f = C^2(\lambda/\Delta\theta_L) = 0.441(\lambda/\Delta\theta_L), \quad (4)$$

где $\Delta\theta_L = w_0/f$ – полная ширина на половине высоты (далее – полуширина) углового спектра (далее – расходимость) сфокусированного пучка СИ.

С учетом (1)–(4) легко оценить порядок величины $\Delta\theta_L$. Рассмотрим планарную СПЛ со следующими параметрами: $A = 50$ мкм, $R = 6.25$ мкм, $d = 2$ мкм, $p = 102$ мкм. Для энергии излучения 18 кэВ и числа элементов $N = 132$ получаем $\Delta\theta_L = 624.8$ мкрад.

В реальном эксперименте расходимость сфокусированного пучка представляет собой свертку расходимости для точечного источника с угловым размером проекции источника СИ с полушириной $\Delta\theta_p$. Размер проекции источника определяется как $P = MS$, где S – размер источника, M – фактор увеличения. Фактор увеличения для СПЛ в теории определен в виде $M = (z_1 + Z_1)/(z_0 + Z_0)$, где Z_0, Z_1 – параметры, значения которых могут быть найдены численно или аналитически [13, 14]. При этом для СПЛ с длиной $L < (\pi/2)L_c$, что эквивалентно условию $f > 0$, данные параметры имеют строго положительные значения. Тогда для полуширины углового размера проекции источника получим следующее выражение:

$$\Delta\theta_p = S/(z_0 + Z_0) \leq S/z_0. \quad (5)$$

Из (5) можно сделать вывод, что для нанофокусирующих СПЛ величина $\Delta\theta_p$ является пренебрежимо малой по сравнению с $\Delta\theta_L$. Например, для размера источника $S = 100$ мкм и расстояния $z_0 = 15$ м получим $\Delta\theta_p \leq 6.7$ мкрад.

Измерение расходимости сфокусированного пучка СИ с высоким разрешением удобно проводить путем измерения кривой дифракционного отражения (КДО) идеального монокристалла в геометрии Брэгга. При этом измеряемая расходимость определяется сверткой кривой расходимости пучка с собственной кривой качания используемого монокристалла. В случае симметричного отражения в геометрии Брэгга полуширина дарвиновской кривой качания $\Delta\theta_C$ определяется следующим образом [17]:

$$\Delta\theta_C = 2|\chi_h|/\sin(2\theta_B), \quad (6)$$

где χ_h – коэффициент ряда Фурье поляризуемости кристалла [15], θ_B – угол Брэгга дифракционного отражения. Величина $\Delta\theta_C$ также оказывается пренебрежимо малой по сравнению с $\Delta\theta_L$: так, согласно (6), для энергии 18 кэВ и отражения 220 от монокристалла кремния получаем $\Delta\theta_C = 10.3$ мкрад.

Таким образом, минимальный размер пучка СИ, сфокусированного с помощью СПЛ, может быть определен с достаточной точностью по формуле (4) непосредственно из экспериментально измеренной полуширины кривой расходимости без учета конечного размера источника СИ и собственной кривой качания монокристалла.

Отметим, что в случае слабо поглощающих СПЛ кривая интенсивности сфокусированного пучка не имеет форму функции Гаусса [15, 18, 19], и в этом случае может наблюдаться отклонение размера пучка в фокусе от значений, вычисленных по формуле (4), которая получена для сильно поглощающих линз. Более точное значение можно получить численным моделированием эксперимента.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исследуемых образцов использовали планарные СПЛ из кремния с параметрами элементов $A = 50$ мкм, $R = 6.25$ мкм, $d = 2$ мкм, $p = 102$ мкм. Набор параллельно расположенных планарных СПЛ был изготовлен на кремниевой пластинке (чипе) с применением технологии микроstructuring ее поверхности, включающей в себя процессы электронной литографии и глубокого травления кремния [5]. В эксперименте исследовали пять СПЛ с различным числом элементов: $N = 80, 104, 132, 162, 196$. Наименьшее число элементов выбирали исходя из необходимого условия сильного поглощения для использованной в экспериментах энергии излучения $E = 18$ кэВ.

Исследования проводили на станции “Рентгеновская кристаллография и физическое материаловедение” Курчатовского комплекса синхротронного излучения; подробное техническое описание станции можно найти, например, в [20]. На данной станции расстояние от поворотного магнита (источника СИ) до позиции образца составляет $z_0 \approx 15$ м, вертикальный размер источника $S \approx 100$ мкм. Монохроматизация излучения осуществляется с помощью двухкристального монохроматора Si(111) с системой обратной связи производства FMB Oxford.

Для проведения экспериментов использовали схему, представленную на рис. 2. Предварительно монохроматизированный пучок СИ ограничивали парой коллимирующих щелей размером 50×50 мкм² в перпендикулярных плоскостях, что соответствует апертуре использованных СПЛ. Чип с СПЛ помещали на столике для образца и в процессе юстировки выводили необходимую линзу на оптическую ось экспериментальной схемы. Расходящийся после фокуса пучок СИ попадал на монокристалл Si(110), ось вращения которого перпендикулярна плоскости рисунка. Она была выведена на оптическую ось схемы. Расходимость сфокусированного пучка измеряли путем регистрации КДО для отражения 220 в геометрии Брэгга. Регистрацию дифрагированного излучения осуществляли с помощью сцинтилляционного детектора.

Для обработки экспериментально измеренных данных угловой расходимости в качестве модельной кривой использовали функцию Гаусса. Уточнение параметров модели осуществляли путем минимизации расхождения экспериментальной и расчетной кривых методом наименьших квадратов. Для реализации нелинейного метода наименьших квадратов применяли алгоритм последовательных приближений Левенберга–Марквардта [21].

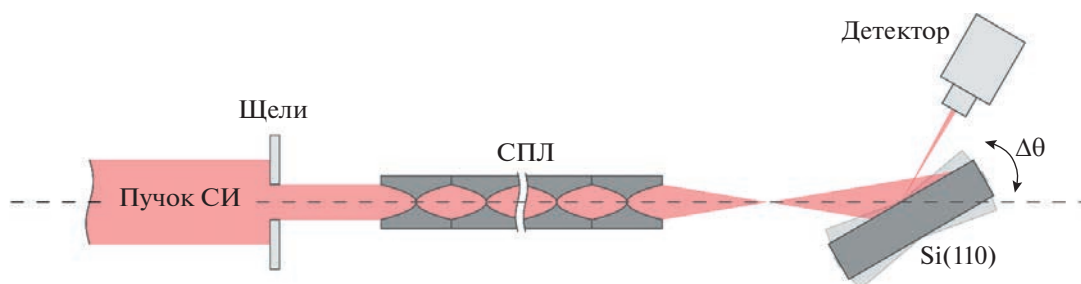
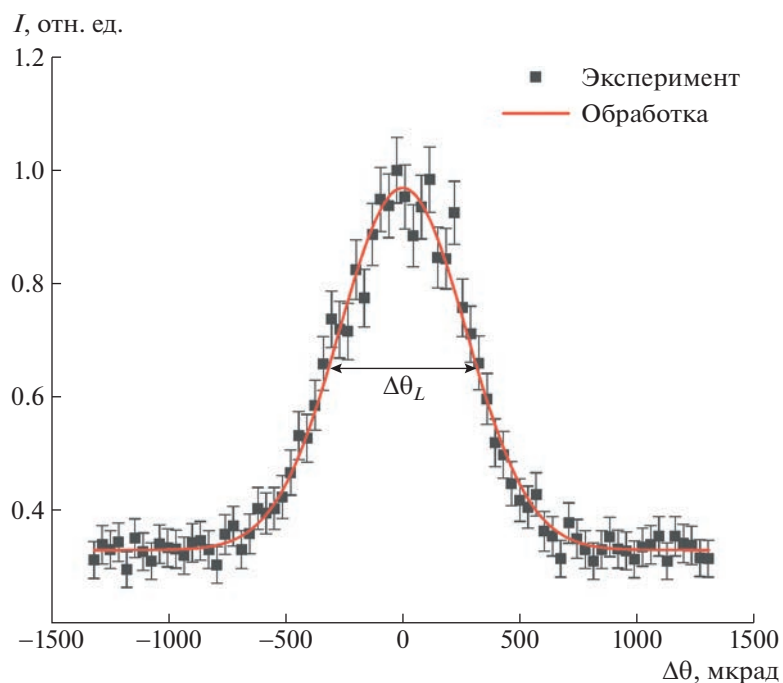


Рис. 2. Экспериментальная схема.

Рис. 3. Угловая расходимость сфокусированного пучка для СПЛ с числом элементов $N = 132$, измеренная путем регистрации КДО монокристалла кремния для отражения 220.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена одна из экспериментальных кривых расходимости сфокусированного пучка, измеренная путем регистрации КДО, и результат обработки данных для СПЛ с числом элементов $N = 132$. Зарегистрированная зависимость хорошо описывается функцией Гаусса, что соответствует аналитической теории. Для остальных образцов линз также наблюдались КДО, аппроксимируемые функцией Гаусса с высокой точностью.

В табл. 1 приведены значения размера пучка в фокусе w_f для использованных в эксперименте СПЛ, вычисленные по формуле (4) для полученных после аппроксимации значений $\Delta\theta_L$. Указанные погрешности соответствуют диапазону $\pm 3\sigma$, где σ — среднеквадратичное отклонение. Также в

таблице представлены рассчитанные по формуле (1) теоретические значения w_f , соответствующие дифракционному пределу СПЛ.

На рис. 4 представлены экспериментальные значения из табл. 1 и теоретическая зависимость размера пучка в фокусе от длины СПЛ. Из сравнения экспериментальных и теоретических данных видно, что для СПЛ с числом элементов $N = 80, 104, 132, 196$ в пределах погрешности достигается дифракционный предел фокусировки. Для СПЛ с $N = 162$ наблюдается статистически значимое отклонение от теоретического значения, что может быть связано с дефектностью ее структуры, например с отклонением преломляющей поверхности от параболической формы, наличием корреляции шероховатости поверхности между элементами или присутствием систематически повторяющихся в элементах дефектов [2, 22].

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения размера пучка в фокусе

N	80	104	132	162	196
w_f , эксп., нм	62.8 ± 2.8	53.7 ± 2.3	47.7 ± 2.9	48.4 ± 3.2	43.0 ± 3.8
w_f , теор., нм	62.2	54.5	48.7	44.6	41.8

Примечание. N – число элементов СПЛ.

Отметим, что в использованной экспериментальной схеме реальный размер пучка СИ в фокусе будет больше дифракционного предела за счет конечного размера источника СИ. Воспользовавшись онлайн-программой [14, 23], для СПЛ с $N = 80, 104, 132, 162, 196$ получим следующие соответствующие значения: $w_f = 194, 157, 132, 116, 108$ нм. В результате размер фокуса, уширенный за счет конечного размера источника СИ, оказывается более чем в 2 раза завышен по сравнению с дифракционным пределом СПЛ. Таким образом, использование метода ножевого сканирования для определения предельного размера пучка в фокусе в данном случае оказывается невозможным, так как не соблюдены условия пространственной когерентности первичного пучка. В то же время предложенный в настоящей работе метод позволяет экспериментально определять размер пучка в фокусе, ограниченный только реальной структурой СПЛ и не зависящий от размера источника СИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый метод экспериментального определения размера пучка СИ в фокусе для длинных нанофокусирующих СПЛ, заключающийся в измерении угловой расходимости СИ путем регистрации дифракционного отражения СИ от монокристалла. Данный метод позволяет получить информацию о предельной фокусировке для точечного источника, определяемой только структурой используемой СПЛ и не зависящей от конечного размера источника СИ. Такая информация не может быть получена методами ножевого сканирования и птихографии, так как в этом случае измеряется размер пучка, уширенный за счет конечного размера источника.

Метод использован в серии экспериментов по фокусировке СИ источника второго поколения с помощью планарных нанофокусирующих СПЛ из кремния. Показано, что для четырех из пяти использованных СПЛ достигается дифракционный предел фокусировки. Наблюдаемое для одной из СПЛ отклонение размера пучка в фокусе

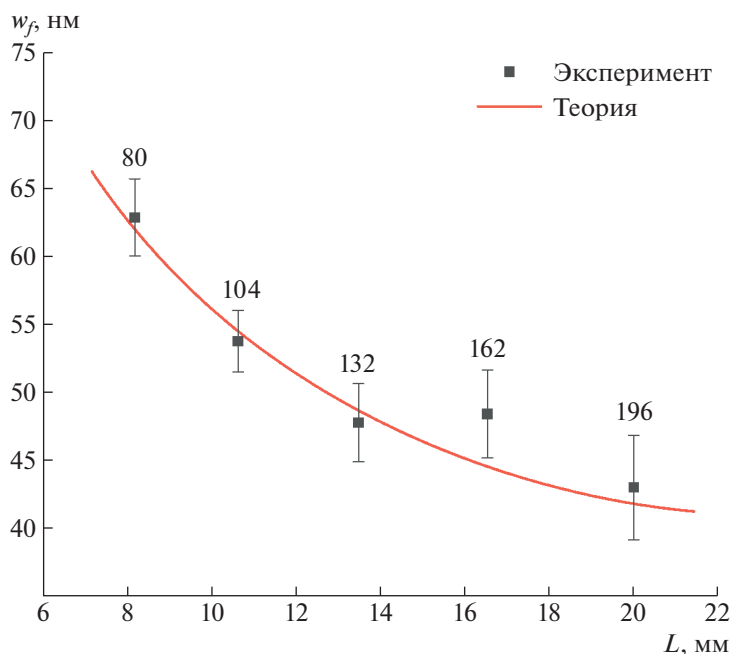


Рис. 4. Экспериментально полученные значения размера пучка СИ в фокусе в сравнении с теоретической зависимостью дифракционного предела от длины СПЛ. Над экспериментальными точками указано число элементов СПЛ. Отмеченные погрешности соответствуют диапазону $\pm 3\sigma$, где σ – среднеквадратичное отклонение.

от теоретического значения может быть объяснено дефектностью линзы. Таким образом, доказаны эффективность предложенного подхода и возможность его применения для оценки качества изготовления планарных СПЛ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12043мк) в части разработки теории; при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части проведения экспериментов и в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 в части обработки и анализа результатов. Работа В.А. Юнкина по созданию кремниевых линз частично поддержана в рамках ГЗ № 075-00706-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B.* // Nature. 1996. V. 384. P. 49.
<https://doi.org/10.1038/384049a0>
2. *Yunkin V., Grigoriev M.V., Kuznetsov S. et al.* // Proc. SPIE. 2004. V. 5539. P. 226.
<https://doi.org/10.1117/12.563253>
3. *Snigirev A., Snigireva I., Grigoriev M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 186. P. 012072.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/186/1/012072>
4. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 064801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.064801>
5. *Snigirev A., Snigireva I., Lyubomirskiy M. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25842.
<https://doi.org/10.1117/12.2061616>
6. *Nazmov V., Reznikova E., Snigirev A. et al.* // Microsyst. Technol. 2005. V. 11. P. 292.
<https://doi.org/10.1007/s00542-004-0435-y>
7. *Snigireva I., Polikarpov M., Snigirev A.* // Synchrotron Radiat. News. 2022. V. 34. № 6. P. 12.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2021.2022387>
8. *Bjorling A., Kalbfleisch S., Kahnt M. et al.* // Opt. Express. 2020. V. 28. № 4/17. P. 5069.
<https://doi.org/10.1364/OE.386068>
9. *Schroer C.G., Kuhlmann M., Hunger U.T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 9. P. 1485.
<https://doi.org/10.1063/1.1556960>
10. *Sorokovikov M., Zverev D., Yunkin V. et al.* // Proc. SPIE. 2021. V. 11837.
<https://doi.org/10.1117/12.2594815>
11. *Кон В.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. № 10. С. 701.
12. *Кон В.Г.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. № 1. С. 234.
13. *Кон В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования. 2009. № 5. С. 32.
14. *Kohn V.G.* // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 1634.
<https://doi.org/10.1107/S1600577518012675>
15. *Kohn V.G., Folomeshkin M.S.* // J. Synchrotron Radiat. 2021. V. 28. P. 419.
<https://doi.org/10.1107/S1600577520016495>
16. *Кон В.Г.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 6. С. 1001.
17. *Authier A.* Dynamical Theory of X-ray Diffraction. Oxford University Press, 2001. 661 p.
18. *Kohn V.G., Folomeshkin M.S.* // Nanobiotechnol. Rep. 2022. V. 17. № 1. P. 126.
<https://doi.org/10.1134/S2635167622010086>
19. *Kohn V.G.* // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 615.
<https://doi.org/10.1107/S1600577522001345>
20. *Кон В.Г., Просеков П.А., Серегин А.Ю. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119010144>
21. *Press W., Teukolsky S., Vetterling W. et al.* Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
22. *Snigirev A., Snigireva I., Grigoriev M. et al.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6705. P. 39.
<https://doi.org/10.1117/12.733609>
23. *Кон В.Г.* // <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/1-crlpar.htm>

УДК 548.4; 004.94

ЭНЕРГИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ИХ КЛАСТЕРОВ В ПОВЕЛЛИТЕ CaMoO_4

© 2023 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Н. Н. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование примесных дефектов в повеллите CaMoO_4 . Рассчитаны энергии растворения одно-, двух- и трехвалентных примесей, представлен их сравнительный анализ и основные закономерности изменения. Определены позиции наиболее вероятной локализации дефектов. Для гетеровалентных примесей найден наиболее энергетически выгодный механизм компенсации их заряда как за счет собственных дефектов кристалла, так и по схеме сопряженного изоморфизма. Показано, что образование кластеров примеси с собственными дефектами кристалла и в большей степени образование кластеров примесей с разными зарядами позволяет существенно снизить их энергию растворения. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода не только увеличивает растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски.

DOI: 10.31857/S002347612301006X, EDN: DNR RBM

ВВЕДЕНИЕ

Молибдат кальция, CaMoO_4 (повеллит), имеет структуру шеелита (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$). Атомы кальция окружены восемью атомами кислорода с двумя наборами межатомных расстояний ($KЧ = 4 + 4$). Атомы молибдена находятся в окружении атомов кислорода, объединенных в тетраэдры. Каждый катион кальция окружен четырьмя такими же катионами и восемью катионами молибдена (рис. 1).

Повеллит и твердые растворы на его основе представляют интерес как в фундаментальном, так и в технологическом отношении в связи с возможностью их использования в качестве люминофоров [1, 2], лазерных материалов [3, 4], криогенных детекторов [5, 6] и целого ряда других практических применений. Возможность образования твердых растворов повеллита с радиоактивными элементами играет важную роль при захоронении ядерных отходов [7, 8].

Легирование редкоземельными и переходными элементами позволяет придать матричным кристаллам люминесцентные, лазерные и другие весьма важные свойства. Гетеровалентные примесные дефекты могут также оказывать влияние на собственные дефекты кристалла и определяемые ими свойства. Как правило, уровень легирования невысок и экспериментальное исследование механизмов растворения затруднительно.

В этом отношении весьма актуально использование атомистического моделирования. Оно позволяет провести сравнение растворимости разных элементов, установить наиболее вероятную их локализацию и компенсацию заряда и облегчает решение задачи получения кристаллов с заданными свойствами.

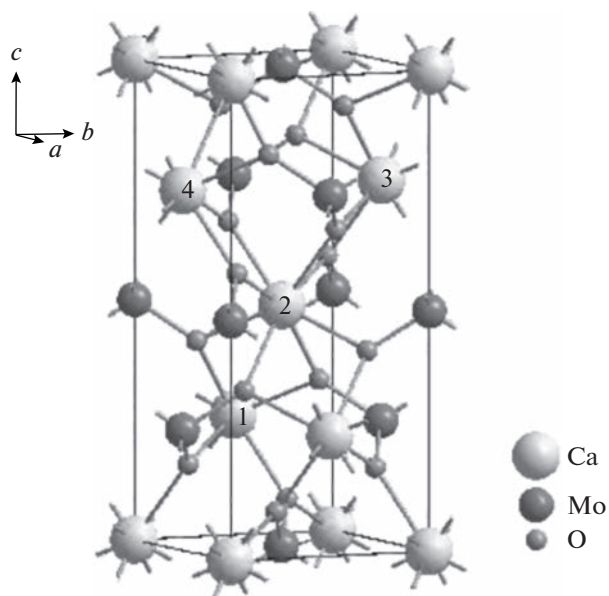


Рис. 1. Структура повеллита.

Моделирование примесных дефектов было проведено в изоструктурном молибдате кальция соединении PbWO_4 в [9, 10]. Настоящая работа является продолжением начатого ранее исследования по моделированию собственных дефектов в CaMoO_4 [11] и посвящена моделированию примесных дефектов в этих кристаллах.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [12], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, описывающих взаимодействие между атомами или ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6. \quad (1)$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла $15 \text{ \AA}$ для связи кислород—кислород и $10 \text{ \AA}$ в остальных случаях. Для учета ковалентности связи была введена поляризуемость катионов. Поляризуемость ионов учитывали с помощью “оболочечной модели”, в которой остов (C) с зарядом q_c и оболочка (S) с зарядом q_s связаны гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^s = (1/2) \chi_i l_i^2, \quad (2)$$

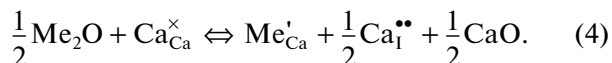
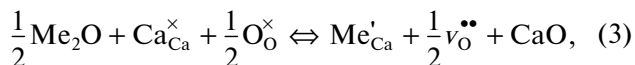
где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Расчет энергии дефектов проводили по методу Мотта—Литтлтона [13], в основе которого лежит модель “вложенных сфер”. Центральная область в расчетах имела радиус $10 \text{ \AA}$, следующая за ней сфера имела радиус $22 \text{ \AA}$, что позволило обеспечить хорошую сходимость результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения примесей может быть записан в виде квазихимических реакций обмена между основным компонентом и примесным компонентом в виде оксида. При гетеровалентном замещении кальция одновалентным ионом Me^+ образуется примесный дефект с избыточным

отрицательным зарядом, который необходимо скомпенсировать. Возможны различные механизмы компенсации заряда такого дефекта. Избыточный отрицательный заряд, вносимый одновалентной примесью, может быть скомпенсирован за счет собственных дефектов повеллита (вакансий в позициях кислорода $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ или интерстициальных внедрений кальция $\text{Ca}_1^{\bullet\bullet}$) следующим образом:



Для дефектов используются обозначения Крегера и Винка: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд, избыточный положительный ($\bullet$), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы ($\times$), v — вакансия, I — интерстиция.

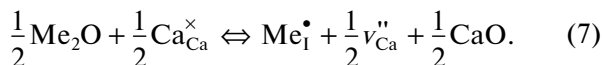
Энергии растворения одновалентных примесей $E_S(\text{Me}^+)$ для реакций (3), (4) могут быть оценены соответственно из следующих уравнений:

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}') + \frac{1}{2} E_d(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (5)$$

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}') + \frac{1}{2} E_d(\text{Ca}_1^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (6)$$

где E_d — энергии примесных и собственных дефектов в повеллите, E_L — структурные энергии чистых оксидов.

Возможно также интерстициальное вхождение одновалентных ионов, вносящих избыточный положительный заряд, при компенсации заряда вакансией кальция $v_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$:



$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_1^{\bullet}) + \frac{1}{2} E_d(v_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}). \quad (8)$$

Одновалентные примеси могут также растворяться по механизму самокомпенсации заряда, внося в кристалл избыточный отрицательный заряд, замещающий кальций, и одновременно входить интерстициально, внося избыточный положительный заряд:

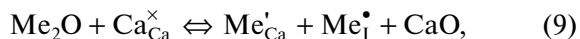


Таблица 1. Используемые в работе значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов в кристалле повеллита, энергии собственных дефектов

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e	Дефект	E_d , эВ
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ Å ⁶				
Ca–O _S	2157.414944	0.311170	0.000000	Ca	2.000000	v_{Ca}''	23.96
Mo _S –O _S	1073.797588	0.368729	0.000000	Mo _C	0.268423	$Ca_I^{\bullet\bullet}$	–12.62
O _S –O _S	1868.561623	0.120368	10.909249	Mo _S	5.731577	$v_O^{\bullet\bullet}$	22.15
–		χ (эВ/Å ^{–2})		O _C	0.306187		
Mo _S –Mo _C		74.480726		O _S	–2.306187		
O _S –O _C		13.804354					

$$E_S(Me^+) = E_d(Me_{Ca}') + E_d(Me_I^{\bullet}) + E_L(CaO) - E_L(Me_2O). \quad (10)$$

Для моделирования кристаллической структуры повеллита использовали структурные данные из [14] и параметры межатомных взаимодействий, определенные в [11]. Они представлены в табл. 1 вместе со значениями энергии собственных дефектов, необходимых для компенсации избыточных зарядов, вносимых примесью. Структурная энергия CaO получена при использовании параметров межатомного взаимодействия из табл. 1 и составляла $E_L(CaO) = -36.19$ эВ.

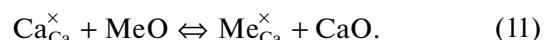
В табл. 2 приведены результаты расчета энергии примесных дефектов E_d и энергии растворения примесей E_S при разных механизмах растворения и компенсации электронейтральности. Значения E_S наиболее энергетически выгодных механизмов растворения выделены жирным шрифтом. Для примесей использовали параметры взаимодействия из [15]. Также приведены значения структурной энергии оксидов $E_L(Me_iO_y)$, полученные с использованием этих параметров. Значения ионных радиусов r приведены согласно [16].

При изоморфном замещении кальция одновалентными примесями и компенсации электронейтральности собственными дефектами кристалла более выгодна компенсация заряда вакансиями кислорода (3), (5) по сравнению с компенсацией интерстициальными ионами кальция (4), (6). Для крупного иона калия это наиболее выгодный механизм растворения. Однако для лития он требует значительных энергетических затрат.

Для одновалентных примесей, как и для ионов кальция [11], наиболее энергетически выгодными являются интерстициальные позиции с координатами 0.5, 0.5, 0.375. Энергии интерстициальных одновалентных ионов в табл. 2 приведены в скобках. Для лития интерстициальное вхождение в кристалл при компенсации заряда вакансиями

кальция (7), (8) выгоднее изоморфного замещения. Вместе с тем литий и натрий легче всего растворяются по механизму самокомпенсации заряда (9), (10). На рис. 2 показаны энергии растворения одновалентных примесей для наиболее энергетически выгодных механизмов их растворения.

Изовалентные замещения иона кальция двухвалентной примесью Me^{2+} можно записать в форме следующей квазихимической реакции:



Энергия растворения примесей для реакции (11) может быть рассчитана по уравнению

$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me_{Ca}^{\times}) + E_L(CaO) - E_L(MeO). \quad (12)$$

Полученные значения приведены в табл. 2. В интерстициальные позиции двухвалентные ионы не встраиваются. Так, растворение магния и стронция по интерстициальному механизму с компенсацией избыточного заряда вакансиями кальция требует затрат в 7.45 и 10.75 эВ соответственно.

Наибольший практический интерес представляет растворимость трехвалентных, в частности, редкоземельных элементов. Для трехвалентных примесей компенсация избыточного положительного заряда может проходить за счет вакансий кальция:



Энергия их растворения может быть оценена следующим образом:

$$E_S(Me^{3+}) = E_d(Me_{Ca}^{\bullet}) + \frac{1}{2} E_d(v_{Ca}'') + \frac{3}{2} E_L(CaO) - \frac{1}{2} E_L(Me_2O_3). \quad (14)$$

Сравнение зависимостей энергий растворения одновалентных, двухвалентных и трехвалентных примесей от разницы ионных радиусов кальция и замещающих его примесных ионов (рис. 2) сви-

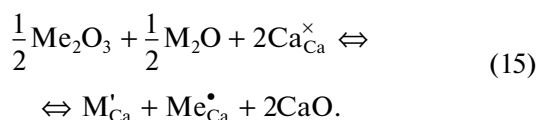
Таблица 2. Параметры потенциалов взаимодействия для примесных ионов, структурные энергии оксидов $E_L(\text{Me}_i\text{O}_y)$ и результаты расчета энергии примесных дефектов (E_d) и энергии растворения примесей (E_S) в повелите для изолированных дефектов

Me	$r, \text{\AA}$	$A, \text{эВ}$	$\rho, \text{\AA}$	$q_c, \text{эВ}$	$q_s, \text{эВ}$	$\chi, \text{эВ/\AA}^{-2}$	$E_d, \text{эВ}$	$E_L, \text{эВ}$ (Me_iO_y)	$E_S, \text{эВ}$			
Одновалентные примеси									Уравнения			
									(5)	(6)	(8)	(10)
Li	0.92	426.480	0.3000	1			14.14 (−6.28)	−30.51	4.28	4.99	2.86	2.18
Na	1.18	1271.504	0.3000	1			14.85 (−2.54)	−26.29	2.88	3.59	4.49	2.41
K	1.51	3587.570	0.3000	1			16.42 (1.30)	−23.18	2.89	3.60	6.77	4.71
Двухвалентные примеси									Уравнение (12)			
Mg	0.89	2457.243	0.2610	1.580	0.420	349.95	−3.18	−40.99	1.62			
Sr	1.26	1956.702	0.3252	0.169	1.831	21.53	1.01	−34.01	−1.17			
Ba	1.42	4818.416	0.3067	0.169	1.831	34.05	2.62	−32.46	−1.51			
Трехвалентные примеси									Уравнения			
									(14)	(16)		
									Компенсатор			
									$\frac{1}{2} v_{\text{Ca}}''$	Li'_{Ca}	Na'_{Ca}	K'_{Ca}
Al	0.686	2409.505	0.2649	0.043	2.957	403.98	−30.63	−157.60	5.86	5.18	3.79	3.80
Ga	0.772	2339.776	0.2742	3.000			−29.07	−153.58	5.41	4.73	3.33	3.34
Fe	0.780	3219.335	0.2641	1.971	1.029	179.58	−28.96	−152.34	4.91	4.23	2.83	2.84
Yb	0.985	991.029	0.3515	−0.278	3.278	308.91	−22.89	−137.43	3.52	2.84	1.44	1.45
Y	1.019	1519.279	0.3291	3.000			−23.31	−136.39	2.58	1.90	0.51	0.52
Tb	1.040	845.137	0.3750	−0.972	3.972	299.98	−20.64	−130.82	2.46	1.78	0.39	0.40
Gd	1.053	866.339	0.3770	−0.973	3.973	299.96	−20.13	−129.56	2.34	1.66	0.27	0.28
Eu	1.066	847.868	0.3791	−0.991	3.991	304.92	−19.99	−129.28	2.34	1.66	0.26	0.27
Nd	1.109	13084.217	0.2550	1.678	1.322	302.35	−23.76	−133.02	0.451	−0.23	−1.63	−1.62
Pr	1.126	13431.118	0.2557	1.678	1.322	302.36	−23.47	−132.33	0.390	−0.29	−1.69	−1.68
La	1.160	5436.827	0.2939	5.149	−2.149	173.90	−21.06	−128.15	0.717	0.04	−1.36	−1.35

Примечание. Для Al^{3+} , Ga^{3+} ионные радиусы (r) для КЧ 8 получены экстраполяцией зависимости r от КЧ.

детельствует о том, что изовалентное замещение требует меньших энергетических затрат, чем гетеровалентное.

Компенсация заряда может происходить также при сопряженном изоморфизме трехвалентного и одновалентного ионов¹ в позиции кальция:



¹ Чтобы различить примесные ионы в уравнениях (15), (16), (21) и (22), одновалентные ионы обозначаются буквой М вместо Ме.

Энергии растворения для реакции (15) могут быть оценены из уравнения

$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{3+}, \text{M}^+) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Ca}}) + E_d(\text{M}'_{\text{Ca}}) + \\ &+ 2E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2} E_L(\text{M}_2\text{O}). \end{aligned} \quad (16)$$

В табл. 2 представлены значения энергии растворения трехвалентных примесей как по механизму компенсации заряда собственными дефектами, вакансиями кальция, так и по механизму сопряженного изоморфизма. Интерстициальное растворение для трехвалентных примесей маловероятно. Так, для алюминия и неодима энергии

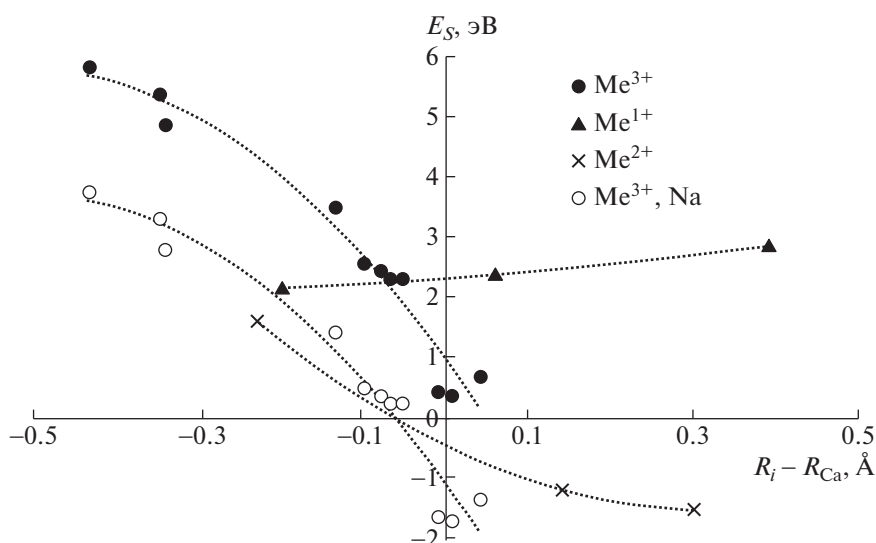


Рис. 2. Энергии растворения примесей в повеллите в виде изолированных дефектов. Для замещения Ca на щелочные металлы приведены энергии растворения с наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации заряда.

интерстициального растворения при компенсации избыточного заряда примеси вакансиями кальция составляют 11.15 и 16.15 эВ соответственно.

Из табл. 2 видно, что при сопряженном изоморфизме наиболее выгодными компенсаторами заряда являются ионы натрия. Ионы калия уступают им лишь незначительно. На рис. 2 представлены данные о солегировании трехвалентных примесей натрием. Видно, что сопряженный изоморфизм позволяет значительно увеличить растворимость трехвалентных примесей.

До сих пор речь шла о растворении примесей в виде изолированных, невзаимодействующих ионов. Однако известно, что заряженные примеси могут образовывать парные, тройные и более сложные кластеры как с собственными дефектами кристалла, так и с другими примесями. В результате взаимодействия трехвалентной примеси с вакансией кальция могут образовываться заряженные кластеры:



Энергия их растворения может быть оценена следующим образом:

$$E_S(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}})^{\prime} = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}})^{\prime} + E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}^{\bullet}) + 3E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}_3)]. \quad (18)$$

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Возможно также образование нейтральных кластеров, состоящих из димера примеси и вакансии кальция:



Энергия растворения нейтральных примесно-вакансионных кластеров в расчете на один трехвалентный ион будет рассчитываться по уравнению

$$E_S[\frac{1}{2}(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}}\text{Me}_{\text{Ca}})^{\times}] = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}}\text{Me}_{\text{Ca}})^{\times} + 3E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}_3)]. \quad (20)$$

Рассчитаны две конфигурации таких димерных кластеров: со взаимным расположением ионов примеси и вакансии в позициях кальция (1–2–3) и с локализацией их в (1–2–4) (рис. 1). Из табл. 3 видно, что наиболее мелкие (Al, Ga) и наиболее крупные (Nd, Pr, La) предпочитают конфигурацию (1–2–4). Примеси средних размеров, за исключением гадолиния, вероятнее всего образуют кластеры конфигурации (1–2–3). Для железа образование этих конфигураций равновероятно. Энергии растворения заряженных и нейтральных примесных кластеров с вакансией кальция представлены на рис. 3. В случае нейтральных кластеров для каждой примеси взяты значения для наиболее выгодной конфигурации. Видно, что все примеси предпочитают образование нейтральных кластеров.

Наряду с кластерами, образуемыми примесными ионами с собственными дефектами кристалла, возможно образование примесно-примесных кластеров, объединение трехвалентных примесей, вносящих избыточный положительный заряд с одновалентными примесями с избыточным отрицательным зарядом:



Таблица 3. Результаты расчета энергии растворения трехвалентных примесей в виде кластеров

Примесь	Примесно-вакансионные кластеры						Примесно-примесные кластеры	
	Заряженные (Me _{Ca} -v _{Ca})'		(Me _{Ca} -v _{Ca} -Me _{Ca}) [×] 1-2-3		(Me _{Ca} -v _{Ca} -Me _{Ca}) [×] 1-2-4		(Me-Na) [×]	
	E_d	E_S Ур. (16)	E_d	E_S Ур. (18)	E_d	E_S Ур. (18)	E_d	E_S Ур. (20)
Al	-7.55	5.42	-40.23	4.40	-40.94	4.04	-16.38	3.18
Ga	-6.42	4.76	-37.55	3.73	-37.84	3.58	-15.53	2.02
Fe	-6.26	4.27	-37.08	3.34	-37.08	3.34	-14.91	2.02
Yb	-0.03	2.97	-25.71	1.57	-24.21	2.32	-8.68	0.80
Y	-0.33	2.09	-26.54	0.64	-25.04	1.39	-9.07	0.11
Tb	2.22	1.92	-21.30	0.48	-20.12	1.06	-6.36	0.18
Gd	2.74	1.80	-17.39	1.80	-18.8	1.10	-5.94	0.39
Eu	2.87	1.79	-19.78	0.46	-18.53	1.10	-5.71	-0.31
Nd	-0.66	0.02	-24.38	0.04	-25.97	-0.76	-9.40	2.12
Pr	-0.38	-0.04	-23.82	-0.03	-25.42	-0.83	-9.12	-2.19
La	1.93	0.23	-19.12	0.23	-20.88	-0.66	-6.84	-2.00

Энергия растворения таких кластеров может быть оценена следующим образом:

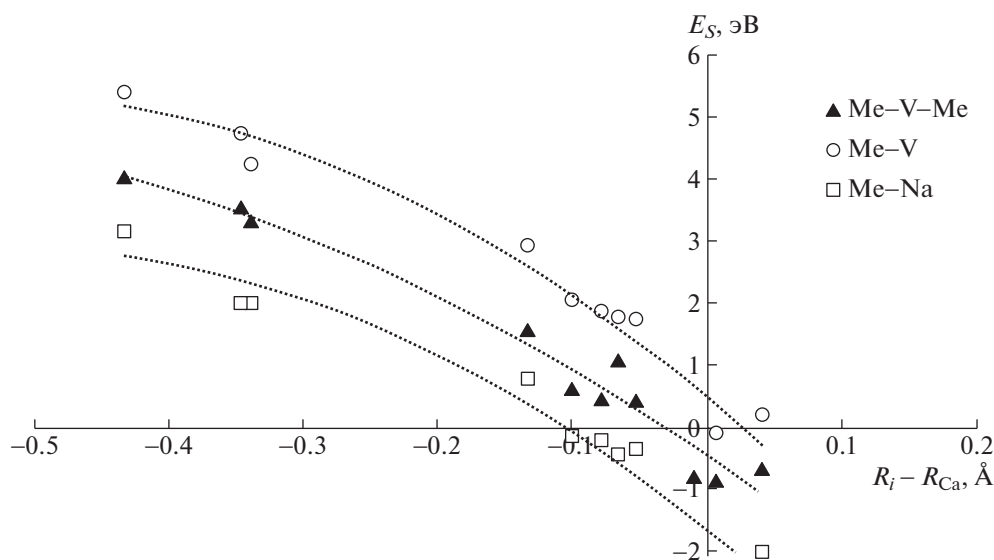
$$E_S(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^{\times} = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^{\times} + 2E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2}E_L(\text{Me}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2}E_L(\text{M}_2\text{O}). \quad (22)$$

Для трехвалентных примесей наиболее выгоден сопряженный изоморфизм с натрием. В табл. 3 приведены результаты расчета для кластеров $(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{Na}_{\text{Ca}})^{\times}$.

Сравнение рис. 2 и 3 свидетельствует о том, что зависимости, характеризующие растворение в виде примесно-вакансионных кластеров (рис. 3),

попадают в интервал значений, находящихся между зависимостью энергии растворения изолированных трехвалентных ионов и зависимостью, характеризующей сопряженный изоморфизм (рис. 2). А изоморфизм кластеров одновалентных и трехвалентных ионов является наиболее выгодным механизмом растворения трехвалентных примесей.

Образование кластеров одновалентных примесей с компенсирующими их заряд вакансиями кислорода также позволяет уменьшить энергию

**Рис. 3.** Энергии растворения трехвалентных примесей в повелите в виде кластеров.

растворения примесей. В этом случае энергия растворения определяется следующим образом:

$$E_S = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{V}_\text{O}\text{Me}_{\text{Ca}})^\times + E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2}E_L(\text{Me}_2\text{O})]. \quad (23)$$

Для Li, Na и K энергии дефектов $E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{V}_\text{O}\text{Me}_{\text{Ca}})^\times$ составляют 48.71, 50.36 и 53.43 эВ соответственно. Энергии растворения, приходящиеся на один ион примеси, составляют 3.42, 2.14 и 2.12 эВ. Данные табл. 2 (уравнение (5) свидетельствуют о том, что образование кластеров понижает энергию растворения на 20–26% по сравнению со статистическим распределением дефектов. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода позволяет не только увеличить растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски F^+ и F , представляющих собой вакансии кислорода, захватившие один или два электрона.

Возможны также образование кластеров между интерстициально и изоморфно входящими одновалентными примесями и растворение одновалентных примесей по механизму



При этом энергии кластеров (E_d) составляют 5.59, 10.08 и 15.56 эВ для Li, Na и K соответственно. Энергии растворения кластеров, оцененные по уравнению

$$E_S = E_d(\text{Me}_1\text{Me}_{\text{Ca}})^\times + E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (25)$$

представляют собой величины –0.09, 0.18 и 2.55 эВ. Энергии растворения примесей в расчете на один ион еще в 2 раза меньше. Сравнение с данными, представленными в табл. 2, свидетельствует о том, что образование кластеров между интерстициально и изоморфно входящими одновалентными примесями значительно понижает энергию их растворения, особенно для лития и натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение разных механизмов растворения одновалентных примесей свидетельствует о том, что для калия наиболее энергетически выгодно замещение иона кальция при компенсации заряда вакансиями кислорода. Для ионов лития и натрия оптимальным способом растворения является сочетание изоморфного замещения кальция с интерстициальным вхождением в кристалл. Особенно большой энергетический выигрыш дает образование их кластеров. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода позволяет не только увеличить растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски.

Для двухвалентных примесей достаточно энергетически выгодно изоморфное замещение кальция. Для трехвалентных примесей компенсация избыточного положительного заряда может проходить за счет вакансий кальция. В интерстициальные позиции двухвалентные и трехвалентные ионы не встраиваются.

Сравнение зависимостей энергий растворения одно-, двух- и трехвалентных примесей от разницы ионных радиусов кальция и замещающих его примесных ионов свидетельствует о том, что изовалентное замещение требует меньших энергетических затрат, чем гетеровалентное.

Компенсация заряда может происходить при сопряженном изоморфизме трехвалентного и одновалентного ионов в позиции кальция. При этом наиболее выгодными компенсаторами заряда являются ионы натрия. Ионы калия уступают им незначительно. Сопряженный изоморфизм позволяет значительно увеличить растворимость трехвалентных примесей.

Образование кластеров трехвалентных примесей с вакансиями кальция, компенсирующими их заряд, уменьшает энергию растворения примесей. Трехвалентные примеси в повеллите предпочитают образование незаряженных кластеров. А изоморфизм кластеров одновалентных и трехвалентных ионов является самым выгодным механизмом растворения трехвалентных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y., Zhuang W., Ye H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 390. P. 226.
2. Dixit P., Chauhan V., Kumar P., Pandey P.C. // J. Luminescence. 2020. V. 223. P. 117240.
3. Zhuang R.Z., Zhang L.Z., Lin Z.B., Wang G.F. // Mat. Res. Innovations 2008. V. 12. P. 62.
4. Шилова Г.В., Сироткин А.А., Зверев П.Г. // Квантовая электроника. 2019. Т. 49. С. 570.
5. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H., Solskii I. // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. A. 2007. V. 583. P. 350.
6. Lee S.J., Choi J.H., Danevich F.A. et al. // Astropart. Phys. 2011. V. 34. P. 732.
7. Bosbach D., Rabung T., Brandt F., Fanghanel T. // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 639.
8. Taurines T., Boizot B. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1105.
9. Lin Q., Feng X. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1963.
10. Chen T., Liu T., Zhang Q. et al. // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. A. 2007. V. 575. P. 390.
11. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 1452. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.10.53089.354>
12. Gale J.D. // Z. Kristallographie. 2005. B. 220. S. 552.
13. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 485.
14. Александров В.Б., Горбатый Л.В., Илюхин В.В. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 512.
15. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.J. // Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 831.
16. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КОЛЬЦЕВОЙ СИЛИКАТ $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ И ЕГО АНАЛОГ
 $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ – ДВОЙНИКИ МЕРОЭДРИИ© 2023 г. Н. Б. Болотина^{1,*}, А. П. Топникова², Е. Л. Белоконова², О. В. Димитрова²,
А. С. Волков², Л. В. Зорина³¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

Методом гидротермального синтеза получены новые кольцевые силикаты $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ и $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$. Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ и $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$. Их кристаллические структуры определены как ромбические мероэдрические двойники по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального мелилита.

DOI: 10.31857/S0023476123010058, EDN: DNOCPX

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты редкоземельных элементов (REE) сочетают в себе термическую устойчивость и механическую прочность с нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, ионпроводящими, каталитическими, люминесцентными свойствами, востребованными в современных технологиях, что делает актуальным синтез новых фаз, исследование их структуры и свойств.

Структуры силикатов различаются по типу конфигураций из SiO_4 -тетраэдров, образующих изолированные группы, кольца, цепочки, слои и каркасы [1, 2]. В структурах известных Tm- и Tb-силикатов [1, 3] можно выделить конфигурации различного типа: ортогруппы в Tm_2SiO_5 [4], $\text{NaTb}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (структурный тип апатита) [5]; диортогруппы в $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (аналог тортвейтита) [6, 7], $\text{K}_3\text{TmSi}_2\text{O}_7$ [8], $\text{Tb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [9], $\text{K}_3\text{TbSi}_2\text{O}_7$ [8] и $\text{Tb}_4\text{S}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ [10]; триортогруппы в $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ [11]; орто- и триортогруппы в $\text{Tm}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$ [12]; тетраортогруппы в $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{F}_2$ и $\text{Ba}_2\text{Tb}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ [13]; шестичленные кольца в $\text{Na}_3\text{Tb}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (синтетический джеренит) [14]; цепочки – неразветвленная $\text{Rb}_2\text{TbGaSi}_4\text{O}_{12}$ [15], волластонитовая $\text{Na}_2\text{Tb}_{1.08}\text{Ca}_{2.92}\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{0.8}$ [16] и спиральная $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17]; слои в $\text{Cs}_3\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ и $\text{Cs}_3\text{TbSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [18]; пакеты в $\text{Cs}_3\text{TbSi}_8\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19] и $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Tb}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [20]. Некоторые из

кристаллов силикатов с Tm и Tb обладают люминесцентными свойствами.

В настоящей работе приведены условия гидротермального синтеза новых Cs, Tm- и Cs(Tm, Tb)-силикатов, выполнены структурная расшифровка двойников и кристаллохимический анализ, выявлены структурные связи между родственными силикатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы нового силиката получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~100 атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов составляло $\text{Tm}_2\text{O}_3 : \text{Tb}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 1 : 1$ соответственно. Cs_2CO_3 был добавлен в раствор в качестве минерализатора. Отношение твердой и жидкой фаз 1 : 5. Синтез проводили в стандартном автоклаве объемом 5 см³, футерованном фторопластом. Длительность эксперимента составила 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции. Значение pH, измеренное после прохождения реакции, равно 9.

Под бинокулярным микроскопом обнаружены бесцветные прозрачные кристаллы тетрагонального и кубического облика, некоторые в сростках размером до 1 мм. Помимо них в опыте имелись похожие, но отличающиеся морфологи-

ей призматические бесцветные прозрачные кристаллы, наблюдавшиеся исключительно в сростках. Выход кристаллов был высоким, порядка 90%. Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. В состав кристаллов кубического облика входят атомы Cs, Tm, Si, O; кристаллы второй разновидности содержат Cs, Tm, Tb, Si, O. Кристаллы первой разновидности преимущественно средние и мелкие, с ребром куба менее 0.2 и 0.1 мм соответственно. Вторая разновидность представлена более крупными кристаллами от 0.15 до 1 мм.

Рентгеноструктурное исследование. Для рентгеноструктурного анализа Cs_4Tm -силиката выбрали небольшой монокристалл размером $0.14 \times 0.12 \times 0.11$ мм, по форме близкий к кубу. Интенсивности дифракционных рефлексов измеряли в полной сфере обратного пространства на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Для анализа $\text{Cs}(\text{Tm}, \text{Yb})$ -силиката использовали небольшой изометричный обломок размером $0.112 \times 0.063 \times 0.039$ мм. Набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных в обоих случаях выполнена по программе CrysAlisPro [21]. Оба соединения кристаллизуются в тетрагональных решетках с почти одинаковыми периодами $a \approx 9.40$, $c \approx 9.14$ Å.

Структура Cs_4Tm -силиката решена прямыми методами по программе SHELXS [22] комплекса WinGX [23] в тетрагональной группе $P4_2/mnm$ (№ 136). Установлены позиции атомов Tm, Cs, Si и атомов кислорода O1–O4 в вершинах полиэдров для Tm (октаэдры) и Si (тетраэдры). Расчет баланса валентных усилий по Полингу показал, что атом в позиции O4 принадлежит гидроксильной группе OH, но позиция атома водорода не была локализована. Структурную модель уточняли методом наименьших квадратов по программе SHELXL [24] комплекса WinGX [23] в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов. Фактор уточнения составил $R = 2.48\%$, но был сильно завышен параметр атомных смещений u_{11} атома O4. Тщательный анализ дифракционной картины выявил сверхструктурные рефлексы ($h + 0.5, k + 0.5, l$), поэтому был осуществлен переход к базису $\mathbf{a} + \mathbf{b}, -\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Параметры новой ячейки $a = b = 13.2943(5)$, $c = 9.1434(4)$ Å. Координаты атомов в новом базисе хорошо соответствуют ромбической группе $Pbam$ (№ 55). Хотя у $Pbam$ есть две тетрагональные надгруппы, $P4_2/mbm$ (№ 127) и $P4_2/mbc$ (№ 135), ни одна из них не подходит для данного кристалла. Структура (Cs, Tm) -силиката уточнена по программе Jana2006

[25] в группе симметрии $Pbam$ как структура мезоэдрического двойника, компоненты которого связаны поворотом на 90° вокруг оси c . Уточнение завершилось с R -фактором 3.45% и с отношением объемов компонент $0.505(3) : 0.495(3)$.

Структуру $\text{Cs}(\text{Tm}, \text{Tb})$ -силиката изучали по той же схеме в предположении равных количеств Tm и Tb в составе. Уточнение завершилось с R -фактором 2.90%; уточненные объемы компонент двойника составили 0.415(2) и 0.585(2) от объема кристалла.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит координаты атомов и параметры атомных смещений для Cs_4Tm -силиката. Основные межатомные расстояния для этого соединения приведены в табл. 3. Координаты атомов и межатомные расстояния в структуре $\text{Cs}(\text{Tm}, \text{Tb})$ -силиката незначительно отличаются от величин в табл. 2, 3. Полная информация о двух структурах содержится в базе данных CCDC (CSD) [1], номера депозитов 2203488 и 2203489. Рисунки выполнены с использованием программ ATOMS [26] и Diamond.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Tm- и (Tm, Tb) -силикаты относятся к кольцевым силикатам. Анионные радикалы в кристаллической структуре — изолированные четырехчленные кольца из SiO_4 -тетраэдров — перпендикулярны плоскости ab и ориентированы по плоскостям ac и bc . В проекции на плоскость ab (рис. 1а) кольца представлены парами тетраэдров, ориентированных перпендикулярно друг другу. Октаэдры $\text{TmO}_4(\text{OH})_2$ и $(\text{Tm}, \text{Tb})\text{O}_4(\text{OH})_2$ соединяются по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси c (рис. 1б). Боковыми вершинами октаэдров колонки соединяются с кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ и образуют смешанный микропористый каркас, в пустотах которого находятся атомы цезия. Аналогичным образом устроена двойниковая структура (K, Sc) -силиката $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$, полученного в близких гидротермальных условиях. Структура была изучена в [27] в группе симметрии $Pbam$. Параметры ромбической элементарной ячейки составили: $a = 12.725(4)$, $b = 12.741(6)$, $c = 8.441(3)$ Å. Структура представляет собой смешанный каркас с анионным радикалом из четырехчленных колец $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, скрепленных колонками Sc-октаэдров (проекция структуры (рис. 1в, 1г) построены по координатам из [27]). Отклонения симметрии этой и вновь изученных структур силикатов от тетрагональной проявляются в смещениях атомов из плоскостей симметрии, характерных для группы $P4_2/mnm$ в “малой” ячейке, разворотах SiO_4 -тетраэдров в кольцах и REE-октаэдров в колонках.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур Cs₄Tm₂[Si₄O₁₂](OH)₂ и Cs₄(Tm,Tb)₂[Si₄O₁₂](OH)₂

Химическая формула	Cs ₄ Tm ₂ [Si ₄ O ₁₂](OH) ₂	Cs ₄ (Tm,Tb) ₂ [Si ₄ O ₁₂](OH) ₂
<i>M</i>	1205.8	1195.8
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbam</i> , 4	
<i>a, b, c</i> , Å	13.2918(5), 13.2968(5), 9.1434(4)	13.2869(3), 13.2934(2), 9.1166(2)
<i>V</i> , Å ³	1616.0(1)	1610.25(6)
<i>D_x</i> , г/см ³	4.956	4.933
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073	
μ, мм ^{−1}	20.152	19.106
<i>T</i> , К	293(2)	150(2)
Размер образца, мм	0.14 × 0.12 × 0.11	0.112 × 0.063 × 0.039
Дифрактометр	XCalibur S	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	ω	
θ _{max} , град	30.76	37.8
Пределы <i>hkl</i>	−19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	−22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, −22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, −15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Количество рефлексов: измеренных/независимых (all), <i>R</i> _{int} /с <i>I</i> ≥ 3 σ(<i>I</i>) (obs)	26 172/2570, 0.0599/2072	14449/4267, 0.0249/3780
Метод уточнения	МНК по <i>F(hkl)</i>	
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F</i>) + 0.0009 <i>F</i> ²]	
Число параметров	77	76
<i>R</i> _{all} / <i>wR</i> _{all}	0.0478/0.0637	0.0343/0.0597
<i>R</i> _{obs} / <i>wR</i> _{obs}	0.0345/0.0590	0.0295/0.0560
<i>S</i>	1.25	1.19
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−1.63/1.49	−2.74/3.24
Программы	Jana2006 [25]	

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре Cs₄Tm₂[Si₄O₁₂](OH)₂

Атом	Позиция Уайкова	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ²
Tm1	8 <i>i</i>	0.24908(3)	0.25009(4)	0.25081(8)	0.0152(4)
Cs1	4 <i>g</i>	0.9885(2)	0.21830(10)	0	0.0241(5)
Cs2	4 <i>h</i>	0.0099(3)	0.14888(11)	0.5	0.0275(5)
Cs3	4 <i>g</i>	0.35219(10)	0.9893(2)	0	0.0283(5)
Cs4	4 <i>h</i>	0.28561(9)	0.9907(3)	0.5	0.0208(4)
Si1	8 <i>i</i>	0.1208(2)	0.00237(16)	0.1799(3)	0.0048(6)
Si2	8 <i>i</i>	0.9978(2)	0.3826(3)	0.3200(4)	0.0178(9)
O1	4 <i>e</i>	0	0	0.2433(11)	0.005(2)
O2	4 <i>f</i>	0	0.5	0.2934(15)	0.019(3)
O3	4 <i>g</i>	0.1272(8)	0.0136(8)	0	0.017(2)
O4	4 <i>h</i>	0.9899(9)	0.3891(10)	0.5	0.027(3)
O5	8 <i>i</i>	0.1733(5)	0.0968(5)	0.2473(7)	0.0101(14)
O6	8 <i>i</i>	0.1075(8)	0.3326(7)	0.2663(11)	0.032(2)
O7	8 <i>i</i>	0.3251(5)	0.4021(5)	0.2251(8)	0.0104(14)
O8	8 <i>i</i>	0.3918(8)	0.1666(7)	0.2530(10)	0.030(2)
Oh1	4 <i>g</i>	0.2339(8)	0.2285(9)	0	0.024(2)
Oh2	4 <i>h</i>	0.2650(9)	0.2509(8)	0.5	0.022(3)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в Cs₄Tm₂[Si₄O₁₂](OH)₂

Атомы	Расстояния, Å
TmO ₄ (OH) ₂ -октаэдр	
Tm1–O5	2.274(7)
Tm1–O6	2.183(10)
Tm1–O7	2.272(7)
Tm1–O8	2.199(10)
Tm1–Oh1	2.320(2)
Tm1–Oh2	2.288(1)
⟨Tm–O⟩	2.256
SiO ₄ -тетраэдры	
Si1–O1	1.708(5)
Si1–O3	1.654(3)
Si1–O5	1.563(7)
Si1–O7 (iii)	1.570(7)
⟨Si1–O⟩	1.624
Si2–O2 (i)	1.580(5)
Si2–O4	1.651(4)
Si2–O6 (i)	1.675(11)
Si2–O8 (ii)	1.670(10)
⟨Si2–O⟩	1.644

Примечание. (i) $x + 1, y, z$, (ii) $x + 1/2, -y + 1/2, z$, (iii) $-x + 1/2, y - 1/2, z$.

Скандий – элемент-аналог REE – характеризуется наименьшим среди них ионным радиусом и наиболее простым электронным строением. Вершины полиэдров и атомы Cs в Cs₄Tm-силикате отстоят друг от друга дальше, чем вершины аналогичных полиэдров и атомы K в K₄Sc-силикате. Последний был охарактеризован в [27] как полисинтетический двойник прорастания, в котором близкие по объему компоненты двойникуются плоскостью (1 $\bar{1}$ 0). Для двух новых силикатов закон двойниковогоания определен как поворот на 90° вокруг оси [001]. Оба закона в программе Japa2006 задаются матрицами для преобразования индексов дифракционных рефлексов и приводят к одному результату при уточнении структурной модели. Физически кристаллы двойникуются скорее всего по плоскости, как предполагалось в [27] для K₄Sc-силиката.

Силикат K₂Sc[Si₂O₆]F [28] обладает несоразмерно модулированной структурой. Симметрия

кристалла представлена (3 + 2)D-группой симметрии $P4_2/mnm(\alpha, \alpha, 0)000s(-\alpha, \alpha, 0)0000$ в рамках “малой” ячейки с параметрами $a = 8.9878(1)$, $c = 8.2694(2)$ Å. Группа симметрии $P4_2/mnm$ базисной структуры та же, что была выбрана на первом этапе для Cs₄Tm-силиката, а расхождение в параметрах ячейки обусловлено различием ионных радиусов Cs и K, а также Tm и Sc. Волновые векторы модуляции $\mathbf{q}_1 = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ и $\mathbf{q}_2 = 0.2982(4)(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ равны по длине и ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, будучи связанными четверной осью симметрии. Базисная структура, установленная в “малой” тетрагональной ячейке (рис. 2), является тетрагональным аналогом ромбических сверхструктур, рассмотренных выше. Параметры (3 + 2)D-структуры, уточненной в [28] с R-фактором 5.14%, были использованы для характеристики межатомных расстояний и координационного окружения катионов на разных участках периода модуляционной волны в реальном кристалле. По аналогии со структурами упомянутых выше силикатов не исключаем для структуры K₂Sc[Si₂O₆]F возможность понижения симметрии до ромбической и двойниковогоания одним из утраченных элементов тетрагональной симметрии. Не подвергая сомнению результаты [28], можно было бы попытаться упростить модель. В качестве группы симметрии для базисной структуры можно выбрать ромбическую подгруппу $Pnmm$ (№ 58) группы $P4_2/mnm$, симметрию модулированной структуры описать группой (3 + 1)D симметрии $Pnmm(\alpha, \beta, 0)000$ с волновым вектором $\mathbf{q} = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ и дополнить модель двойниковой матрицей, определяющей поворот на 90° вокруг оси [001].

Рассмотрение сходных структур силикатов показывает, что проекция на плоскость ab структуры фресноита Ba₂TiSi₂O₈ [29] ($a = 8.516$, $c = 5.218$ Å, $P4bm$) выглядит практически аналогично соответствующей проекции новой структуры (рис. 1a, 3a). Принципиальное различие состоит в том, что атомы Ti находятся в полукктаэдрах, а вместо колец имеются диортогруппы, что обусловлено отсутствием зеркальной плоскости: смешанные слои остаются полярными и не соединяются в каркас (рис. 3б).

Структуры K₄Sc₂(OH)₂(Si₄O₁₂) и тетрагонального мелилита Ca₂Mg[Si₂O₇] [30] ($a = 7.860$, $c = 5.024$ Å, $P\bar{4}2_1m$) сопоставлены в [27]. Показано, что основное различие состоит в замене крупного мелилитового MgO₄-тетраэдра на еще более крупный полиэдр – октаэдр (рис. 4). Для мелилитов характерны несоразмерные модуляции.

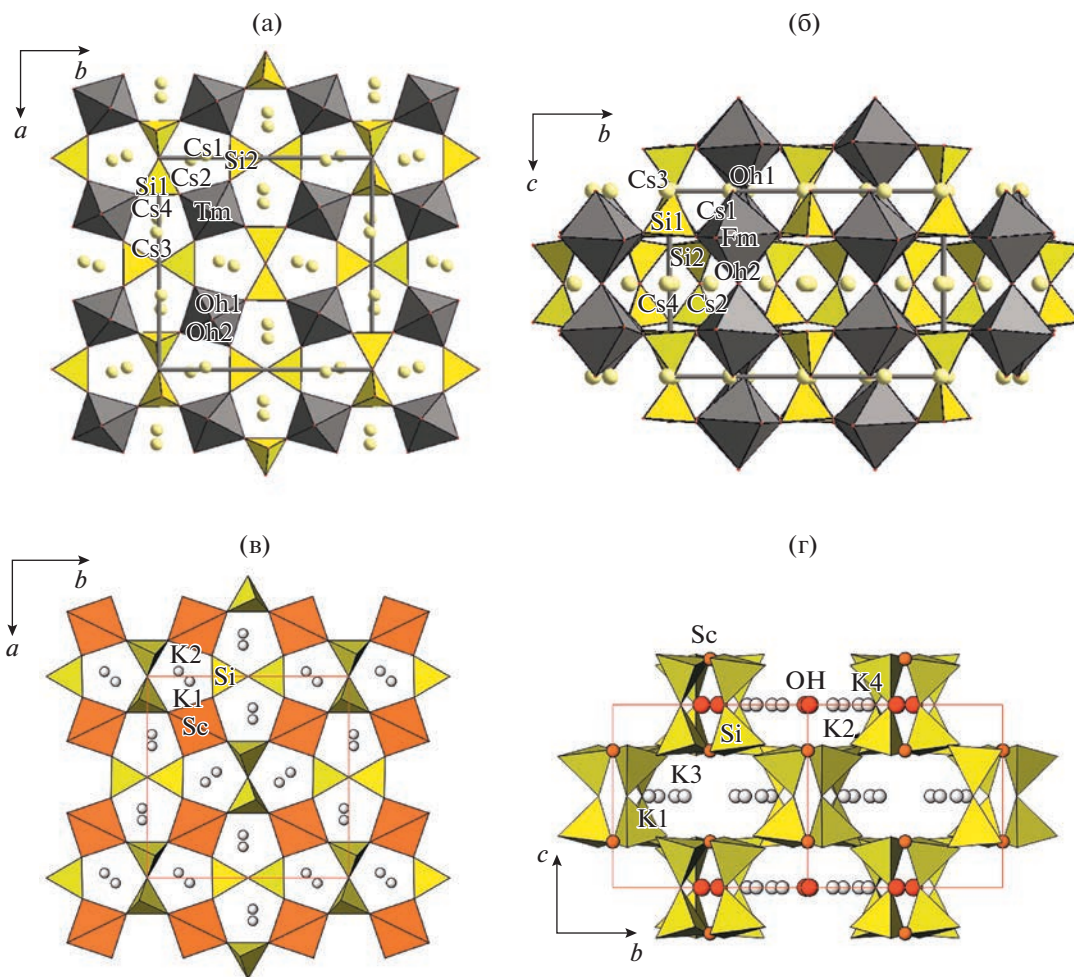


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ и $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [27] в проекциях на плоскости ab (а, в) и bc (б, г). Показаны SiO_4 -тетраэдры, $\text{TmO}_4(\text{OH})_2$ - и $\text{ScO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдры; атомы Tm, Sc, Cs, K и OH-группы изображены шарами.

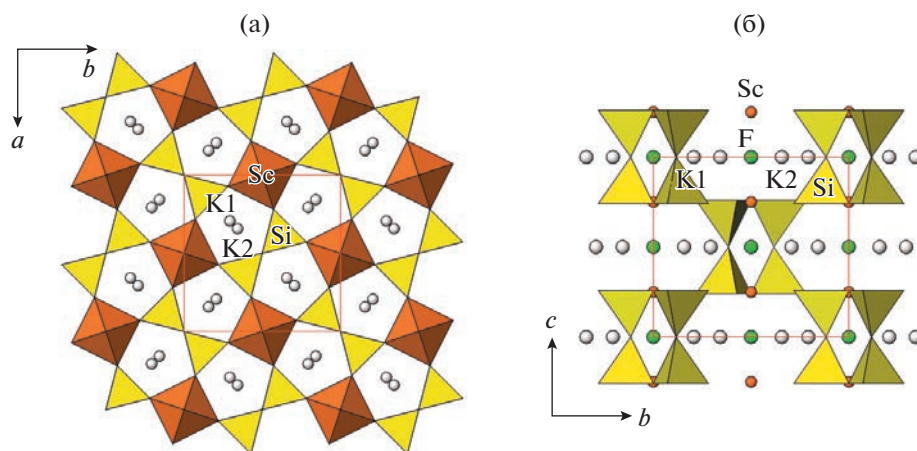


Рис. 2. Базисная структура несоразмерно модулированного кристалла $\text{K}_2\text{Sc}(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{F}$ в проекциях на плоскости ab (а) и bc (б). Показаны SiO_4 -тетраэдры, ScO_4F_2 -октаэдры; атомы Sc, K и F изображены шарами.

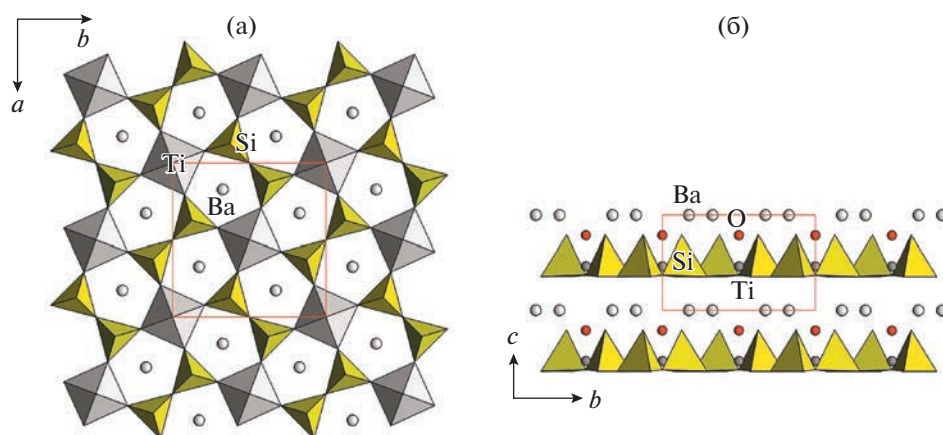


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры фресноита на плоскость: ab (а), bc (б). Показаны SiO_4 -тетраэдры, TiO_5 -полуоктаэдры; атомы Ba, Ti изображены шарами.

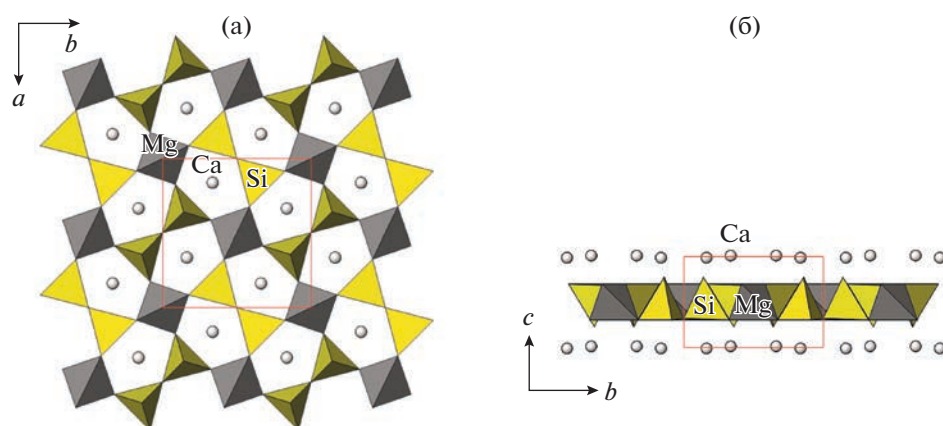


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры мелилита на плоскость: ab (а), bc (б). Показаны SiO_4 - и MgO_4 -тетраэдры; атомы Ca изображены шарами.

ВЫВОДЫ

Получены и структурно изучены новые силикаты $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ и $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$. Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ и $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$. Показано, что понижение симметрии новых силикатов от тетрагональной до ромбической сопровождается двойникованием по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального мелилита.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Проведенный Н.Б. Болотиной анализ двойниковой структуры силикатов выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Получение экспериментальных данных при низких температурах Л.В. Зориной частично выполнено в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de>
2. Пущаровский Д.Ю. // Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.

3. Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
4. Mueller-Bunz H., Schleid T. // Z. Anorg. All. Chem. 1999. B. 625. S. 613.
5. Garra W., Marchetti F., Merlino S. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1529.
6. Kahlenberg V., Aichholzer P. // Acta Cryst. E. 2014. V. 70. P. i34.
7. Fleet M.E., Liu X. // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 396.
8. Vidican I., Smith M.D., zur Loye H.C. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 203.
9. Fleet M.E., Liu X. // Z. Krist. 2003. B. 218. S. 795.
10. Sieke C., Hartenbach I., Schleid T. // Z. Natur. B. 2002. B. 57. S. 1427.
11. Ananias D., Kostova M., Paz F.A.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10410.
12. Hartenbach I., Lissner F., Schleid T. // Z. Natur. B. 2003. B. 58. S. 925.
13. Fulle K., Sanjeewa L.D., McMillen C.D., Kolis J.W. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 907.
14. Topnikova A.P., Belokoneva E.L., Dimitrova et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 4. P. 566.
15. Lee Ch.-Sh., Liao Yu.-C., Hsu J.-T. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1910.
16. Bao X., Liu X., Liu X. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 50195.
17. Wang G., Li J., Yu J. et al. // Chem. Mat. 2006. V. 18. P. 5637.
18. Morrison G., Latshaw A.M., Spagnuolo N.R., Zur Loye H.-C. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 41. P. 14743.
19. Zhao X., Li J., Chen P. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9833.
20. Ananias D., Ferreira A., Rocha J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5735.
21. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software System, version 1.171.3735. Agilent Technologies UK Ltd. Oxford, UK, 2014.
22. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
23. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
25. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345.
26. Dowty E. // ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
27. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Жданова Т.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 868.
28. Hejny C., Kahlenberg V., Eberhard T., Krüger H. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 209.
29. Masse R., Grenier J.C., Durif A. // Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 1967. V. 90. P. 20.
30. Bindi L., Bonazzi P., Dusek M. et al. // Acta Cryst. B. 2001. V. 57. P. 739.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ
ЭВДИАЛИТА. XII. УТОЧНЕННАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННОГО
МИНЕРАЛА ИЗ ИНАГЛИНСКОГО МАССИВА© 2023 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Методами электронно-зондового и рентгеноструктурного анализа исследован гидратированный минерал группы эвдиалита из Инаглинского щелочного массива (Кольский полуостров). Параметры элементарной тригональной ячейки: $a = 14.1558(3)$, $c = 30.998(1)$ Å, $V = 5378.6(3)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}$, вычисленная плотность 2.661 г/см³. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 3.8\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1230 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Упрощенная формула минерала ($Z = 3$): $(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_{7.5}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_{1.5}\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]\text{Si}_{1.5}\text{Cl}_1(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_{1.5}$. Обсуждаются проблемы симметрии высококальциевых гидратированных минералов группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S002347612301023X, EDN: DQRLYZ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликат эвдиалит возглавляет группу родственных в структурном отношении минералов, которые являются характерными компонентами высокощелочных горных пород. Эти минералы обладают уникальными по своей сложности и вариативности особенностями состава и строения. Гетерополиэдрический цеолитоподобный каркас структуры образуют кремнекислородные кольца Si_3O_9 и $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ и объединяющие их изолированные ZrO_6 -октаэдры и шестичленные кольца связанных ребрами CaO_6 -октаэдров Ca_6O_{24} . Каркас состава $\{\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2\}^{24-}$ центросимметричен (пр. гр. $R\bar{3}m$), а его пустоты заполнены переменным числом катионов разных размеров — относительно мелких (в позициях $M2-4$) и крупных (в N -позициях), а также дополнительных анионов (Cl^- , F^-) и молекул воды, которые могут распределяться по позициям с нарушением центра симметрии. Все эвдиалиты относятся к ромбоэдрической системе и пр. гр. $R\bar{3}m$, $R3m$ или $R3$.

Одна из первых расшифровок структуры эвдиалита была выполнена в рамках центросимметричной группы $R\bar{3}m$ [1]. В течение долгого времени существовало мнение, что высококремниевые (до 26 атомов Si на формульную единицу) представители всегда центросимметричны [2], и эмпирические формулы рассчитывали на основе це-

лочисленных значений коэффициентов для Zr и Ca. В [3] исследованы в центросимметричном варианте несколько образцов из Канады (массивы Сент-Илер, Кипава, Сент-Амабл), Восточной Гренландии (массив Гардинер), Южной Гренландии (Нарсарсук, Илимаусак) и лишь три образца с симметрией $R3m$ из массивов Сент-Илер, а также Бурпала в Сибири. Минерал фенчинит из провинции Ляонинг (Китай) также центросимметричен [4]. Были выполнены структурные исследования двух центросимметричных образцов из Ловозерского [5] и Ковдорского массивов [6] Кольского п-ова (последний из них низкокременистый). Как было установлено позже, в большинстве случаев (в условиях дефицита кремния или при высокой активности ряда элементов Ti, Nb, Zr, W) образуются минералы с иным составом и ацентричными структурами (пр. гр. $R3m$), а большинство исследованных центросимметричных минералов относится к 24-слойным образцам с удвоенным параметром $c \sim 60$ Å [7–9].

Дальнейшее понижение симметрии было обнаружено в ряде низкокальциевых минералов. При содержании кальция меньше шести атомов на формулу (при $Z = 3$) происходит упорядочение Ca и заменяющих его элементов. Шестичленное кольцо из связанных по ребрам октаэдров распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров с потерей плоскости симметрии (рис. 1). Упорядочение Ca и Mn было уста-

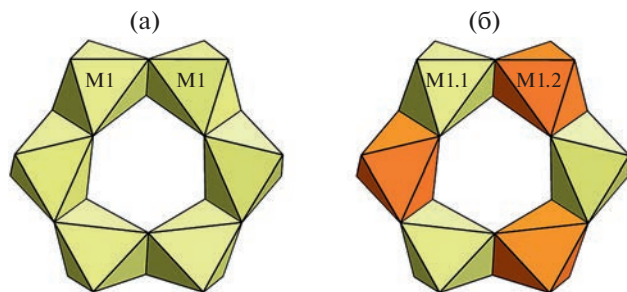


Рис. 1. Октаэдры шестичленного кольца в моделях $R3m$ (а) и $R3$ (б).

новлено сначала в онейллите [10], Са и Fe — в раслаките [11], Са и Na — в воронковите [12]. Низкокальциевые минералы с осевой пр. гр. $R3$ теперь относят к структурному типу онейллита. Недавно Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации был утвержден новый минерал, относящийся к этому типу, — сергеванит $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13].

При наличии достаточного количества экспериментальных отражений, среди которых присутствуют отражения, не отвечающие законам погасания R -решетки, изоморфизм в позициях структуры эвдиалита может приводить к понижению симметрии и нарушению R -трансляции. Такое понижение симметрии с переходом в примитивную ячейку является следствием кинетических факторов и может реализоваться из-за уменьшения скорости процесса при снижении температуры на поздней стадии кристаллизации. Впервые такой образец (пр. гр. $P3$) был изучен в [14], он относится к системе твердых растворов сергеванит—раслакит—онейллит и является низкосимметричной разновидностью сергеванита [13].

Если пр. гр. $R3m$ присуща большинству минералов группы, то $R3$ встречается сравнительно редко. Однако при изучении гидратированных минералов группы [15] оказалось, что такая симметрия может реализоваться не только в низкокальциевых минералах, но и в высококальциевых при их гидратации, когда крупные катионы замещаются более рыхлыми и подвижными группами H_3O , смещающимися с вертикальной плоскости m .

В настоящей работе уточнена структура одного из гидратированных высококальциевых представителей группы эвдиалита (пр. гр. $R3$), ранее исследованная в рамках симметрии $R3m$ [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе минерал найден А.П. Хомяковым (образец 3397) в Инаглин-

ском массиве (Южная Якутия). Он характеризуется крайне низким содержанием железа и марганца, низким содержанием катионов Na и высокой гидратированностью (до 10 мас. % H_2O), а также рядом структурных особенностей.

Минерал исследован ранее с применением комплекса методов — микронзондового анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в рамках пр. гр. $R3m$ [15]. Химический состав образца (данные А.П. Хомякова) определен на волновом дисперсионном микроанализаторе Jeol 733. Состав, рассчитанный на сумму $(\text{Si} + \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Hf} + \text{Nb} + \text{Al}) = 29 - x$, где x — содержание вакансий в позициях $M(3)$ и $M(4)$, укладывается в следующую эмпирическую формулу ($Z = 3$): $\text{Na}_{7.4}\text{K}_{0.53}\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.38}\text{Ca}_{5.21}\text{REE}_{0.16}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.13}\text{Zr}_{2.37}\text{Ti}_{0.54}\text{Nb}_{0.02}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{25.98}\text{O}_{72}\text{Cl}_{1.0}$ (REE — редкоземельный элемент). Содержание воды определено как разность между 100% и общей суммой элементов по данным микронзондового анализа и составляет 9.80%.

Дифракционные данные получены в университете г. Дурхам в Великобритании на монокристалльном CCD-дифрактометре при пониженной температуре 103 К. Поглощение учтено эмпирически при обработке эксперимента по программе SADABS. Характеристики кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1.

При уточнении структуры данного минерала с понижением симметрии до $R3$ в качестве стартового набора использовали координаты атомов каркаса аквалита [17] из-за близости их химических составов. Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в некоторых позициях уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [16]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$), которая находится в хорошем согласии с эмпирической, квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры: $^{N1.5}[\text{Na}_3\text{H}_3\text{O}_{1.8}]^{N2}[\text{H}_3\text{O}_{1.45}\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.55}\text{Ba}_{0.4}]^{N3}[\text{Na}_{1.95}(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{0.9}\text{Ce}_{0.15}]^{N4}[\text{H}_3\text{O}_{2.55}\text{Sr}_{0.45}]^{M2}[(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.25}\text{Na}_{1.2}][\text{Zr}_{2.5}(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Hf})_{0.5}]^{M1}[\text{Ca}_{5.85}\text{Sr}_{0.15}][\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]^{M3.4}[\text{Si}_{1.5}\text{Ti}_{0.1}(\text{OH})_{1.8}\text{Cl}_1] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Упрощенная кристаллохимическая формула минерала с учетом главных компонентов может быть представлена в следующем виде:

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Упрощенная формула ($Z = 3$)	$(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_{7.5}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_{1.5}$ $\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]$ $\text{Si}_{1.5}\text{Cl}_1(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_{1.5}$
$a, c, \text{\AA}$	14.1548(3), 30.998(1)
$V, \text{\AA}^3$	5378.6(3)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}$, 3
T, K	103
Плотность выч., г/см ³	2.661
Размеры кристалла, мм	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Дифрактометр	SMART 1000 CCD
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-20 < h < 10, 0 < k < 20,$ $-44 < l < 40$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$	0.70
Общее количество отражений, $R_{\text{усл}}/\text{число независимых отражений}$ с $F > 3\sigma F$	3442, 0.013/1230
Метод уточнения	МНК по F
R	0.038
Программа	AREN [16]

$[(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_6(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_{1.5}][\text{Na}_{1.5}]\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})][\text{Si}_{1.5}\text{Cl}_1(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$.

Атомы Zr находятся в октаэдре каркаса с расстояниями Zr—O, изменяющимися в узких пределах 2.01(1)—2.08(1) Å (среднее 2.053 Å), а недостающее до трех его количество дополняется за счет небольшой примеси Ti, Nb и Hf.

Одной из особенностей химического состава изученного образца является высокое содержание кальция, находящегося в двух независимых октаэдрах шестичленного кольца. Для цеолитоподобных минералов со структурным типом эвдиалита характерно расщепление всех внекаркасных позиций: $M2-4$, $N1-5$ и $X1,2$ [7–9]. Однако, как показало структурное исследование образцов эвдиалита (пр. гр. $R\bar{3}m$) [18, 19] и сергеванита (пр. гр. $R\bar{3}$) [20], позиции в CaO_6 -октаэдрах каркаса могут расщепляться на две с разной заселенностью. В данном образце зафиксировано расщепление позиции в центре $M1.1$ -октаэдра на две с заселенностью 90 и 10% соответственно и расстоянием 0.34(3) Å между ними. Позиция с большей заселенностью содержит атомы Ca с неболь-

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{экв}}$) атомов каркаса

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Zr	0.3336(2)	0.1673(3)	0.1669(1)	1.92(5)
Si1	−0.0101(3)	0.3877(2)	0.1001(1)	2.1(2)
Si2	0.2618(2)	0.3245(2)	0.2356(1)	1.6(2)
Si3	0.5252(2)	0.2629(2)	0.2529(1)	1.2(1)
Si4	−0.0082(2)	0.6035(2)	0.1011(1)	1.9(2)
Si5	0.2060(2)	0.4118(3)	0.0781(1)	2.4(2)
Si6	0.0818(2)	0.5409(2)	0.2586(1)	1.4(2)
Si7	0.0534(2)	0.3236(2)	0.2362(1)	1.4(2)
Si8	0.1418(2)	0.0710(2)	0.0825(1)	1.1(2)
O1	0.4640(8)	0.2376(7)	0.2075(3)	2.3(6)
O2	0.2509(8)	0.0248(8)	0.2018(3)	2.5(6)
O3	0.4075(7)	0.3081(7)	0.1306(3)	2.0(6)
O4	0.6069(6)	0.3986(6)	0.2537(3)	2.1(6)
O5	0.4477(8)	0.2234(8)	0.2947(3)	2.6(6)
O6	0.4058(12)	0.0517(12)	0.0496(4)	4.4(6)
O7	0.0962(7)	0.3724(8)	0.1076(3)	2.7(4)
O8	0.0253(8)	0.5109(7)	0.1104(3)	2.3(6)
O9	0.2746(8)	0.5483(7)	0.0724(4)	3.5(6)
O10	0.1802(6)	0.3626(8)	0.0286(3)	2.5(6)
O11	0.0276(9)	0.5136(9)	0.3042(3)	2.8(6)
O12	0.1771(7)	0.3567(8)	0.2219(3)	2.4(6)
O13	0.0351(8)	0.2920(8)	0.2851(3)	2.3(6)
O14	0.3895(7)	0.4339(9)	0.2272(3)	2.5(6)
O15	0.3964(9)	0.6035(10)	0.2552(3)	3.1(6)
O16	0.0579(7)	0.1222(6)	0.0827(3)	2.2(6)
O17	0.2027(8)	0.1074(8)	0.1281(3)	2.4(6)
O18	0.2193(9)	0.1066(8)	0.0432(2)	2.4(6)
O19	0.4111(7)	0.0987(8)	0.1332(3)	2.4(6)
O20	0.4048(10)	0.3532(10)	0.0490(3)	3.5(6)
O21	0.2595(7)	0.2926(8)	0.2855(2)	2.2(6)
O22	0.2646(8)	0.2258(7)	0.2047(3)	2.1(6)
O23	0.2772(7)	0.3703(7)	0.1062(3)	1.9(6)
O24	0.3907(7)	−0.0466(9)	0.2272(3)	2.7(6)

Примечание. Кратность всех позиций равна девяти, заселенность равна единице.

шой примесью стронция и формирует октаэдр с расстояниями $M1.1a\text{—O} = 2.23(1)\text{—}2.41(1)\text{\AA}$, а позиция с меньшей заселенностью содержит катионы кальция, расстояния $M1.1b\text{—O} = 2.15(3)\text{—}$

Таблица 3. Координаты, кратность (Q), заселенность позиций (q) и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{экв}}$) внекаркасных атомов

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв/изо}}^*, \text{\AA}^2$
<i>M1.1a</i>	0.4070(2)	0.3317(2)	0.3334(1)	9	0.90(1)	1.20(4)
<i>M1.1b</i>	0.383(2)	0.332(2)	0.3339(9)	9	0.10(1)	1.3(3)
<i>M1.2</i>	0.4017(2)	0.0700(2)	0.3330(1)	9	1	1.1(1)
<i>M2a</i>	−0.001(1)	0.505(1)	0.0061(1)	9	0.08(3)	0.5(5)
<i>M2b</i>	0.509(2)	0.030(2)	−0.0032(7)	9	0.20(3)	1.5(5)
<i>M2c</i>	0.473(3)	0.520(2)	−0.0009(8)	9	0.20(3)	0.6(8)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.2522(8)	3	0.30(1)	4.0(2)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.278(1)	3	0.20(2)	1.5(4)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.2914(7)	3	0.10(2)	2.6(9)
<i>M4a</i>	0.3334	0.6667	0.0576(3)	3	0.60(3)	1.7(3)
<i>M4b</i>	0.3334	0.6664	0.0932(4)	3	0.40(2)	2.0(2)
<i>N1</i>	0.0000(7)	0.2038(9)	0.1582(3)	9	1	2.8(2)
<i>N2a</i>	0.582(1)	0.415(1)	0.1684(3)	9	0.20(1)	0.5(5)
<i>N2b</i>	0.5587(4)	0.1140(4)	0.1792(2)	9	0.32(3)	3.3(1)
<i>N2c</i>	0.552(1)	0.122(2)	0.1820(7)	9	0.48(4)	1.4(4)
<i>N3a</i>	0.181(1)	0.091(1)	0.2968(4)	9	0.05(1)	2.5(2)
<i>N3b</i>	0.1975(8)	0.0990(7)	0.2945(2)	9	0.50(3)	1.4(5)
<i>N3c</i>	0.166(2)	0.087(1)	0.2781(3)	9	0.30(1)	2.2(3)
<i>N3d</i>	0.227(3)	0.105(3)	0.2739(9)	9	0.15(3)	3.4(4)
<i>N4a</i>	0.4703(8)	0.2350(7)	0.0492(2)	9	0.1 5(1)	2.6(1)
<i>N4b</i>	0.482(2)	0.246(2)	0.0379(8)	9	0.4 2(2)	2.6(4)
<i>N4c</i>	0.515(2)	0.257(2)	0.0462(8)	9	0.4 3(1)	3.3(4)
<i>N5a</i>	0.241(4)	0.561(7)	0.172(1)	9	0.22(1)	6.1(9)
<i>N5b</i>	0.206(2)	0.597(3)	0.1504(9)	9	0.21(1)	0.5(8)
<i>N5c</i>	0.3334	0.6667	0.1557(2)	9	0.20(2)	6.5(9)
<i>X1a</i>	0	0	0.2243(9)	3	0.30(3)	4.4(8)
<i>X1b</i>	0	0	0.190(1)	3	0.33(3)	2(1)
<i>X2a</i>	0.6667	0.3334	0.129(2)	3	0.30(1)	8.4(3)
<i>X2b</i>	0.620(7)	0.385(12)	0.087(4)	3	0.20(1)	5.5(8)*
<i>X2c</i>	0.6667	0.3334	0.1003(8)	3	0.4(1)	4.1(2)
ОН1	0.3334	0.6667	−0.000(1)	3	0.60(5)	3.8(9)*
ОН2	0.3334	0.6667	0.147(3)	3	0.40(5)	1.9(9)*
ОН3	0.3334	0.6667	0.220(6)	3	0.30(1)	6.9(9)*
ОН4	0.3334	0.06667	0.310(6)	3	0.20(1)	6.9(8)*
ОН5	0.254(5)	0.499(6)	0.326(2)	9	0.3(2)	2.8(9)*

Примечание. ОН5 = 0.3ОН + 0.6Н₂О; *X1a* = 0.3Cl, *X1b* = 0.3Н₂О, *X2a* = 0.3Cl, *X2b* = 0.6Н₂О, *X2c* = 0.4Cl.

2.58(2) Å. Другой из двух независимых октаэдров характеризуется расстояниями *M1.2*–О в пределах 2.25(1)–2.39(1) Å и целиком занят атомами Са. Средние расстояния в октаэдрах близки и составляют 2.36, 2.355 и 2.34 Å соответственно.

Параллельные ребра этих октаэдров в соседних кольцах образуют квадрат, в котором находится важная ключевая позиция *M2* (рис. 2а), в данной структуре расщепленная на три позиции. В центре квадрата находится позиция *M2b* с рас-

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Мин.	Макс.	Средн.
Zr	2.5Zr + 0.5(Ti, Nb, Hf)	6	2.00(1)	2.07(1)	2.045
M1.1a	2.55Ca + 0.15Sr	6	2.24(1)	2.41(1)	2.368
M1.1b	0.3Ca	6	2.15(2)	2.58(2)	2.350
M1.2	3Ca	6	2.26(1)	2.39(1)	2.343
M2a	0.25(Mn, Fe)	5	2.17(8)	2.38(3)	2.296
M2b	0.6Na	4	2.26(3)	2.42(3)	2.338
M2c	0.6Na	5	2.14(5)	2.9(1)	2.58
M3a	0.3Si	4	1.56(1)	1.69(6)	1.56
M3b	0.1Ti	6	1.93(1)	2.33(6)	2.13
M3c	0.2(Si, Al)	4	1.69(1)	1.5(7)	1.64
M4a	0.6Si	4	1.52(1)	1.78(4)	1.585
M4b	0.4Si	4	1.58(1)	1.56(1)	1.585
N1	3Na	8	2.36(1)	2.92(1)	2.653
N2a	0.6Na	8	2.37(3)	2.96(2)	2.63
N2b	0.55K + 0.4Ba	8	2.44(1)	2.82(1)	2.65
N2c	1.45H ₃ O	8	2.38(2)	2.86(2)	2.65
N3a	0.15Ce	6	2.51(1)	2.69(3)	2.57
N3b	1.5Na	8	2.42(1)	2.92(1)	2.64
N3c	0.9(H ₃ O, Na)	6	2.45(2)	2.91(2)	2.73
N3d	0.45Na	7	2.22(1)	2.63(1)	2.65
N4a	0.45Sr	6	2.27(1)	2.88(1)	2.37
N4b	1.25H ₃ O	6	2.30(3)	2.97(3)	2.59
N4c	1.3H ₃ O	5	2.50(3)	2.67(6)	2.56
N5a	0.6H ₃ O	5	2.14(6)	2.96(8)	2.60
N5b	0.6H ₃ O	6	2.14(6)	2.96(9)	2.70
N5c	0.6H ₃ O	4	2.20(4)	2.96(1)	2.77

Примечание. Расстояния в SiO₄-тетраэдрах каркаса не приведены ввиду их стандартных значений. КЧ — координационное число. В координацию крупных катионов не включены внекаркасные анионные позиции с низкой заселенностью.

стояниями до вершин квадрата 2.26(3)–2.42(3) Å (среднее 2.338 Å), в которой размещается 0.6 атома Na. Позиция M2a формирует пятивершинник с квадратным основанием, дополненным OH-вершиной, и занята 0.25 атомами (Mn, Fe) (рис. 26). Позиция M2c по другую сторону квадрата занята 0.6 Na. Их расстояния до анионов составляют 2.17(8)–2.38(3) Å (среднее 2.296 Å) и 2.14(5)–2.9(1) Å (среднее 2.58 Å) соответственно. Все три позиции находятся на коротких расстояниях друг от друга и заполнены статистически: M2a–M2b = 0.57(1), M2b–M2c = 0.83(4), M2a–M2c = 1.37(3) Å. С учетом заселенности этих позиций преобладающим катионом в M2 является натрий, а наименее заселенная позиция в этой микрообласти — марганцевая с небольшой примесью железа.

Видообразующие позиции M3 и M4, располагающиеся на оси третьего порядка вблизи центра обоих кремнекислородных колец Si₉O₂₇, расщеплены на три и две позиции соответственно, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: M3a–M3b = 1.21(3), M3b–M3c = 0.42(3), M4a–M4b = 1.10(1) Å. Они заняты атомами Si, (Si, Al) и Ti статистически при общем доминировании атомов Si как в M3-, так и M4-позициях (табл. 4). Если позиции M4 заняты полностью, то позиции M3 существенно вакансионные (0.4 вакансии). Небольшая часть атомов Ti, не вошедшая в ZrO₆-октаэдр, фиксирована в позиции M3b с расстояниями Ti–O в октаэдре 1.93(1)–2.33(6) (среднее 2.13 Å). M3b-позиция в Ti-октаэдре и M2a, занятая атомами Mn в пятивершиннике, сопряжены и через об-

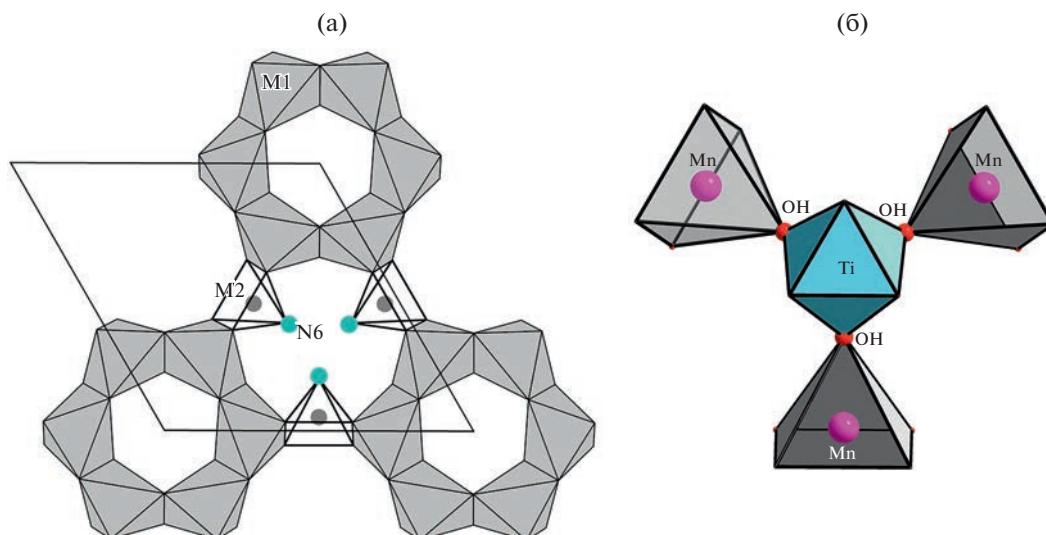


Рис. 2. $M2$ -позиция между октаэдрами шестичленных колец (а) и связь $M2$ -пятивершинника и $M3$ -октаэдра в структуре гидратированного образца 3397 (б).

шую вершину OH5 образуют катионный кластер $[\text{TiMn}_3]$ (рис. 2б).

Крупные катионы заполняют пять цеолитоподобных полостей каркаса, в которых N -позиции (кроме $N1$) расщепляются на несколько позиций, отстоящих друг от друга на коротких расстояниях. Пределы расстояний между расщепленными позициями: $N2a$, $N2b$ и $N2c$ — $0.20(2)$ – $0.73(2)$; $N3a$, $N3b$, $N3c$ и $N3d$ — $0.43(1)$ – $0.91(3)$; $N4a$, $N4b$ и $N4c$ — $0.38(2)$ и $0.56(2)$; $N5a$, $N5b$ и $N5c$ — $1.09(9)$ – $1.57(2)$ Å.

Атомы Na целиком занимают позицию $N1$ в восьмивершиннике с расстояниями до анионов $2.36(1)$ – $2.92(1)$ Å, в то время как остальные позиции $N2$ – 5 формируют шести-, семи- и восьмивершинники, заполненные статистически атомами Na, K, Ba, Sr, Ce и H_3O (табл. 4).

В данном образце, как и в других “Н-эвдиалитах” с отношением $\text{H}_3\text{O}/\text{Na} > 1$, оксониевые группы компенсируют дефицит заряда крупных катионов вплоть до 75–80% (полное замещение катионов H_3O^+ -группами невозможно, так как структура минерала становится нестабильной) [15]. Недавно было установлено, что данные спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают вхождение групп H_3O^+ в структуру эвдиалитов в результате их гидролитического преобразования [21].

Анионная позиция $X1$ расщепляется на две позиции, разнесенные на расстояние $1.06(5)$ Å и занятые Cl и H_2O поровну, в то время как позиция $X2$ расщепляется на три позиции с расстояниями между ними в пределах $0.88(5)$ – $1.7(1)$ Å и доминированием в них атомов Cl.

Сравнение двух структурных моделей образца 3397 — высокосимметричной и низкосимметричной — показывает, что в целом они не противоречат друг другу. Обе модели с близкими значениями R -фактора достаточно хорошо соответствуют химическому составу, но различаются деталями распределения катионов по ряду позиций.

Различия касаются как ключевых $M1$ – 3 , так и ряда N -позиций. Так, октаэдрическое шестичленное кольцо в высокосимметричной модели характеризуется единой $M1$ -позицией смешанного состава ($5.71\text{Ca} + 0.16\text{Ce} + 0.13\text{Mn}$) с расстояниями $M1$ – $\text{O} = 2.28(1)$ – $2.406(6)$ Å (среднее 2.36 Å), а в рамках низкой симметрии эта позиция разделена на две, формирующие различающиеся по размеру и составу октаэдры. При этом $M1.1$ -позиция расщепляется на две, а небольшая примесь Sr входит в наиболее заселенную из них $M1.1a$.

При отсутствии в “ $R3m$ -модели” кластера $[\text{TiMn}_3]$ позиция OH5 трактуется как $N6$ (рис. 2а), заполненная H_3O -группами, в то время как в уточненной модели эта позиция отвечает составу ($0.3\text{OH} + 0.6\text{H}_2\text{O}$), поскольку она служит вершиной Ti-октаэдра и Mn-пятивершинника и статистически Na-пятивершинника (рис. 2б).

Наиболее существенные различия касаются N -позиций. В “ $R3m$ -модели” они не расщеплены и в основном являются смешанными — заселены крупными катионами, в то время как “ $R3$ -модель” характеризуется более высокой степенью упорядочения этих катионов в расщепленных позициях полостей $N1$ – $N5$. По распределению доминирующих N -катионов обе модели идентичны (рис. 3), однако распределение некоторых примесных катионов в них иное. В частности, в высо-

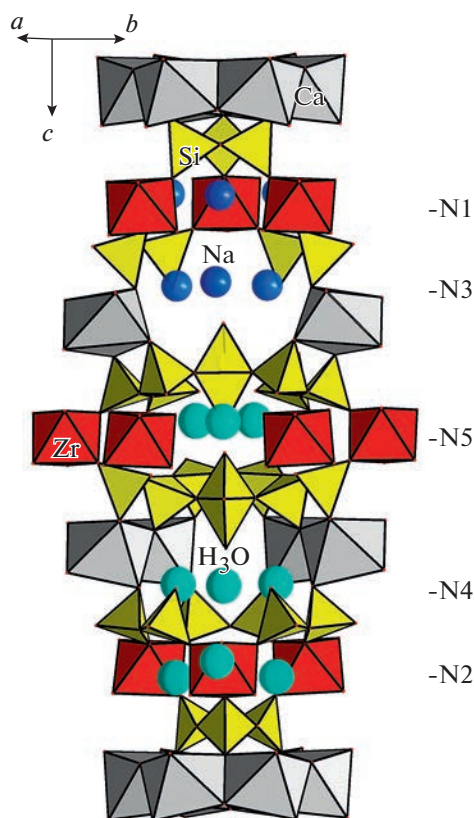


Рис. 3. Общий вид структуры эвдиалита и распределение Na и H_3O -групп, доминирующих в N-полостях гидратированного образца 3397.

косимметричной модели атомы Ba находятся в позиции N1, а K вместе со Sr — в N3, в то время как в модели с пр. гр. R3 и K, и Ba концентрируются в полости N2, а атомы Sr находятся в полости N4. При этом калий и барий образуют смешанную позицию, а стронций занимает собственную позицию N4a аналогично атомам Се в позиции N3a.

ВЫВОДЫ

Понижение симметрии от $R3m$ до $R3$ в гидратированных минералах группы эвдиалита позволяет детализировать структуру, локализовать дополнительные (расщепленные) позиции и уточнить в них распределение элементов с минимальным числом позиций смешанного состава. Недавно в рамках пр. гр. $R3$ высокая степень “структурной сепарации” химических элементов в расщепленных позициях N1–N5 была установлена для гидратированного аквалитоподобного минерала из Ковдорского массива [22], где крупные катионы Na, K, Ba, Sr, Се и группы H_3O занимают индивидуальные позиции, формирующие полиэдры соответствующего размера и формы. Такая особенность структуры позволяет считать некоторые минералы группы эвдиалита (наряду с

минералами группы лабунцовита [23]) эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1971. V. 16. P. 105.
2. Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A. et al. // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 785.
3. Johnsen O., Grice J. D. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 865.
4. Shen G., Xu J., Yao P., Li G. // *Mineral. Mag.* 2011. V. 75. P. 2887.
5. Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А. // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
6. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. // *Докл. РАН.* 2010. Т. 432. № 2. С. 106.
7. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. *Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис.* Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
8. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
9. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>
10. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
11. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Докл. РАН.* 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
12. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
13. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 1. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
14. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 6. С. 884.
15. Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P. // *Eur. J. Miner.* 2005. V. 17. P. 875.
16. Андрианов В.И. // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
17. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // *Кристаллография.* 2002. Т. 47. № 2. С. 267.
18. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Лисицин Д.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 104.
19. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 112.
20. Rastsvetaeva R.K. // *Structure Rep.* 2022. V. 67. № 7. P. 1105.
21. Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
22. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков Н.В., Вигасина М.Ф. // *Зап. РМО.* 2022. Ч. CLI. № 4. С. 87.
23. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. № 4. С. 507.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737:541.49:547.898

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА
НИТРАТА НИКЕЛЯ(II) И ЭТОКСИКАРБОНИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО
(γ -ПИПЕРИДОНО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРА© 2023 г. В. Б. Кварталов^{1,*}, А. М. Антипин¹, В. М. Каневский¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: kvartalov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Впервые в виде монокристаллов получено новое координационное соединение — производное аза-14-краун-4-эфира, содержащего этоксикарбонильную субъединицу, с нитратом никеля(II) состава $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$. Присутствие атомов никеля в комплексе подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа, структура комплекса изучена методом прецизионного рентгеноструктурного анализа на лабораторном рентгеновском источнике. Показано, что молекула комплекса имеет сложную геометрию и состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда, координированных тремя атомами никеля. Стабилизация молекулы комплекса обеспечивается наличием прочных внутримолекулярных водородных связей, в которых участвует краун-эфирный фрагмент.

DOI: 10.31857/S0023476123010150, EDN: DPPHHN

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения на основе азкараун-эфиров представляют собой важные объекты исследования современной координационной и супрамолекулярной химии благодаря свойству селективно координировать катионы металлов. Такие соединения используются в светочувствительных системах в качестве молекулярных и ионных переключателей (молекулярных машин), в том числе для мониторинга окружающей среды [1, 2], при создании контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии [3, 4], для синтеза молекулярных устройств, в медицине и экологии. Потребность в подобных соединениях возрастает, в связи с этим синтез монокристаллов новых комплексных соединений на основе бензоазакраун-эфиров с последовательным введением различных функциональных групп и их детальные рентгеноструктурные исследования представляют не только значительный фундаментальный, но и практический интерес.

В [5–9] были синтезированы и изучены координационные соединения биспидин-замещенного аза-14-краун-4-эфира L^* (23,25-бис(2-пиридил)-8,11,14-триокса-24,27-диазапентацикло-[19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]-октакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он) с катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} . Показано, что L^* проявляет достаточно высокую координационную активность благода-

ря симметричной структуре молекулы, а также содержащемуся в составе лиганда дипиридил-замещенному 3,7-диазабизикло[3.3.1]нонаноновому фрагменту, представляющему достаточно жесткий молекулярный каркас. В отличие от L^* этоксикарбонилсодержащий азкараун-эфир L (23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-4,6,15(20),16,18-гексаен-22-карбоновой кислоты) является несимметричным, не обладает достаточной пространственной предорганизованностью для окружения и “захвата” катиона металла, а также содержит меньшее количество центров координации. Тем не менее наличие в молекуле L нескольких атомов с неподеленной электронной парой, данные о комплексообразовании L в растворах, а также теоретические расчеты позволили предположить достаточную комплексообразовательную активность этого аза-14-краун-4-эфира.

Целью настоящей работы стали синтез и изучение структуры нового координационного соединения никеля(II) на основе несимметричного этоксикарбонил-замещенного аза-14краун-4-эфира $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лиганда L . Исходный лиганд L (этиловый эфир 23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-,4,6,15(20),16,18-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$

Химическая формула	$\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{N}_{10}\text{Ni}_3\text{O}_{42}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
$a, b, c, \text{\AA}$	12.823(1), 15.561(1), 16.137(1)
α, β, γ , град	112.41(1), 112.95(1), 96.26(1)
$V, \text{\AA}^3$	2612.8(4)
D , г/см ³	1.43
μ , мм ⁻¹	0.629
Излучение λ , $\text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
T , К	100
Размер образца, мм	$0.1 \times 0.06 \times 0.025$
Дифрактометр	XtaLAB Synergy DW
Тип сканирования	ω
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град	1.49–45.93
Пределы h, k, l	$-22 \leq h \leq 25, -29 \leq k \leq 31, -32 \leq l \leq 32$
Число отражений: измеренных/независимых/ $I > 3\sigma(I)$	25322/2950/1336
R_{int}	0.146
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	313
Экстинкция, k	Тип I, 0.40
R_1/wR_2	0.0556/0.0919
S	1.13
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	–0.41/0.48
Программы	CrysAlisPro [12], Jana2006 [14], Diamond [15]

гексаен-22-карбоновой кислоты) синтезирован трехкомпонентной конденсацией диальдегида с ацетоуксусным эфиром в присутствии ацетата аммония (ион аммония обеспечивает температурную координацию молекулы диальдегида) по методике, описанной в [10].

Синтез комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$. Горячие растворы 0.05 г (0.13 ммоль) L и 0.038 г (0.13 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в 4 мл ацетона каждый сливали при перемешивании, остужали до комнатной температуры и оставляли на сутки при комнатной температуре, а затем при температуре 8°C на 3 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывали,

промывали минимальным количеством растворителя и затем высушивали при пониженном давлении до постоянной массы. Масса полученного мелкокристаллического порошка составила 0.012 г (выход 17%). С помощью оптического микроскопа Nikon SMZ1270 удалось выделить отдельные монокристаллические образцы высокого качества, необходимые для структурной диагностики.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Исследования монокристаллов никелевого комплекса методом рентгенофлуоресцентного анализа проведены лабораторном спектрометре Orbis Micro-XRF Analyzer. Для возбуждения выхода вторичного излучения атомов никеля в составе образцов использовали монохроматическое излучение (ускоряющее напряжение 30 кВ, ток 300 мА). Для записи спектров флуоресцентного излучения применяли кремниевый энергодисперсионный детектор. Исследуемый образец был закреплен на подвижную платформу и загружен в вакуумную камеру (0.5 торр). Обработка полученных спектров проведена с помощью лицензионного пакета программ EDAX Orbis Vision [11].

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурные исследования проведены на лабораторном дифрактометре XtaLAB Synergy-DW ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при температуре 100 К. Для проведения рентгенодифракционного эксперимента были отобраны монокристаллы, линейные размеры которых не превышали 0.07 мм. Образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлено задание для проведения полного дифракционного эксперимента. Обработка экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на поглощение, фактор Лоренца и поляризация излучения проведены с помощью пакета программ CrysAlisPro [12]. Модель кристаллической структуры определена и уточнена с применением метода charge flipping (переброски заряда) [13] с помощью программного комплекса Jana2006 [14]. Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация об исследованной структуре депонирована в банк данных: CCDC (CSD) № 2210265.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований синтезированных кристаллов никелевого комплекса были проанализированы рентгенофлуоресцентные спектры образцов в логарифмической шкале (рис. 1). Наиболее интенсивные пики в диапазоне значе-

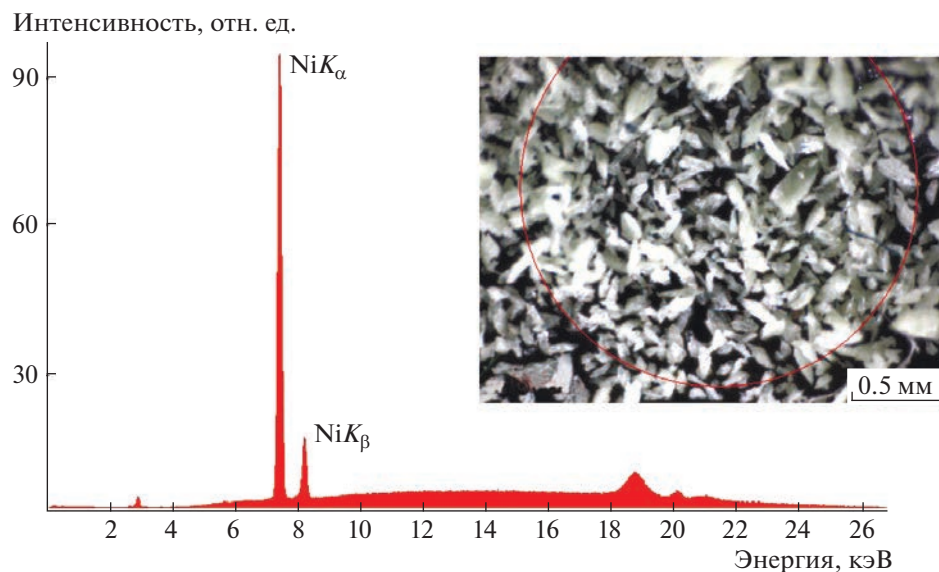


Рис. 1. Спектр рентгенофлуоресцентного анализа никелевого комплекса в логарифмической шкале. На вставке — микрофотография образца.

ний энергии 7–9 кэВ соответствуют флуоресценции атомов никеля (K -серия), что свидетельствует о присутствии атомов никеля в составе монокристаллов.

Из литературных данных известно, что металлы могут занимать краун-эфирные полости, образуя относительно компактные комплексы. В таком случае атомы никеля в настоящей работе должны были бы иметь тетраэдрическое или плоское квадратное координационное окружение, свойственное Ni^{2+} [16, 17]. Однако, согласно данным о строении комплексов с кобальтом и цинком [5–7], для удержания катиона d -металла внутри краун-эфирной полости необходим краун-эфир с большим количеством звеньев, а следовательно, и с большим объемом полости. Кроме того, комплексообразованию в краун-эфирной полости препятствует внутримолекулярная «вилочковая» водородная связь [18]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученным в настоящей работе, в процессе комплексообразования атомы Ni^{2+} действительно не вошли в краун-эфирную полость, что сильно усложнило геометрию молекулы комплекса.

Молекула комплекса состоит из четырех парно симметричных лигандов L молекулы, соединенных через координационные связи трех позиций атомов никеля(II) (рис. 2). Лиганд в данном случае выступает в роли бидентатного в отличие от изученных ранее краун-эфирных комплексов с Ni^{2+} , содержащих α -пиридинзамещенный биспиридиновый заместитель [9]. Пары лигандов L одинаковы по составу, но искажены друг относительно друга, что связано с формированием коор-

динационных полиэдров атомов никеля (рис. 3а). Фрагменты комплекса A , C и B , D связаны операциями симметрии и имеют идентичную конформацию пиперидинового фрагмента (кресло). Три позиции атомов Ni^{2+} расположены в ряд в центре молекулы, вокруг которых находятся четыре парно симметричные молекулы L (рис. 3б). Центральный атом никеля (позиция $Ni1$) координирован тремя парами атомов кислорода на расстояниях от 2.012, 2.050 2.076 Å и образует координационный полиэдр — тетрагональную бипирамиду (рис. 2, табл. 2). Каждая из четырех молекул лиганда данного тетрамера задействована в координации атома $Ni1$ через атомы кислорода пиперидиновых фрагментов, а другие два атома кислорода принадлежат двум этоксикарбонильным остаткам (рис. 3а). Две другие позиции никеля ($Ni2$, $Ni2'$) в комплексе связаны оператором симметрии и также окружены шестью атомами кислорода (рис. 3б). В окружении каждого участвуют по одному атому кислорода от пиперидиновых фрагментов двух молекул L , один атом кислорода относится к этоксикарбонильному остатку, три других атома кислорода — к двум внутримолекулярным анионам NO_3^- . Таким образом, все шесть атомов кислорода, образующих тетрагональную бипирамиду, расположены в независимых позициях и находятся на различных расстояниях от 2.018 до 2.147 Å (табл. 2). Вследствие этого полиэдры атомов Ni^{2+} существенно искажены, торсионные углы сокращены до $O5(B)-Ni2-O4(C)$ 168.37°, $O4(B)-Ni2-O10$ до 166.18°, $O7-Ni2-O11$ до 170.82°. Катионная форма координационного соединения стабилизируется двумя

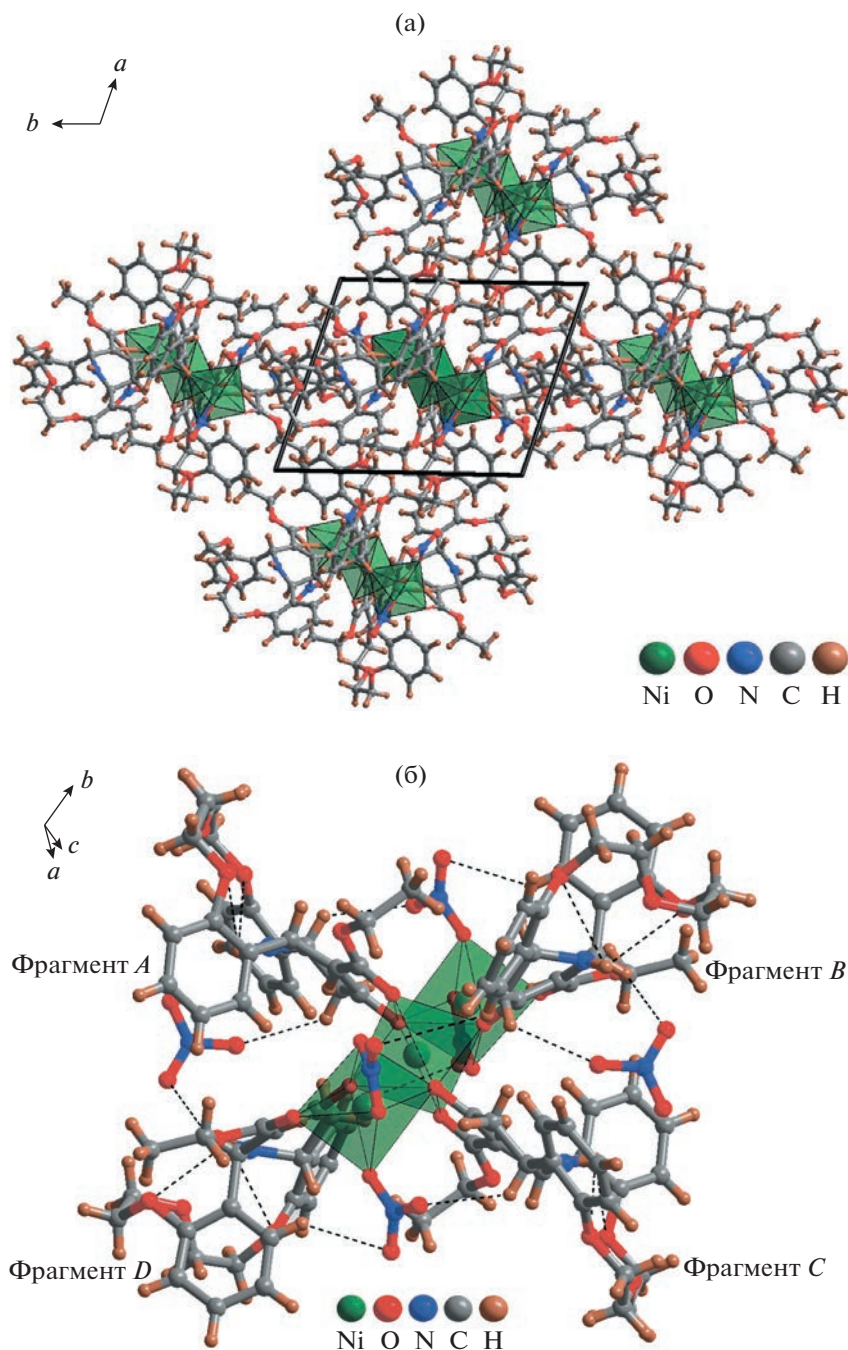


Рис. 2. Упаковка структурных единиц комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ (а), строение отдельной молекулы комплекса (б).

анионами NO_3^- , не участвующими в координации атомов металла.

Большой вклад в стабилизацию громоздкой молекулы комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ вносят внутрикомплексные водородные связи. Наиболее прочные из них дополнительно удерживают группировки NO_3^- , участвующие в координации атомов никеля: $\text{C10}-\text{H}\cdots\text{O5}$ (2.80 Å), $\text{C5}-\text{H}\cdots\text{O6}$

(2.55 Å) и $\text{C23}-\text{H}\cdots\text{O7}$ (2.83 Å) (рис. 2б). Важно отметить, что краун-эфирный фрагмент комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ участвует в координации лишь опосредованно, что обусловлено неароматичностью азотсодержащего пиперидового фрагмента и присутствием более слабых бифуркатных внутрикомплексных водородных связей $\text{N1}-\text{H}\cdots\text{O1}$ (3.06 Å), $\text{N1}-\text{H}\cdots\text{O3}$ (3.24 Å), сопро-

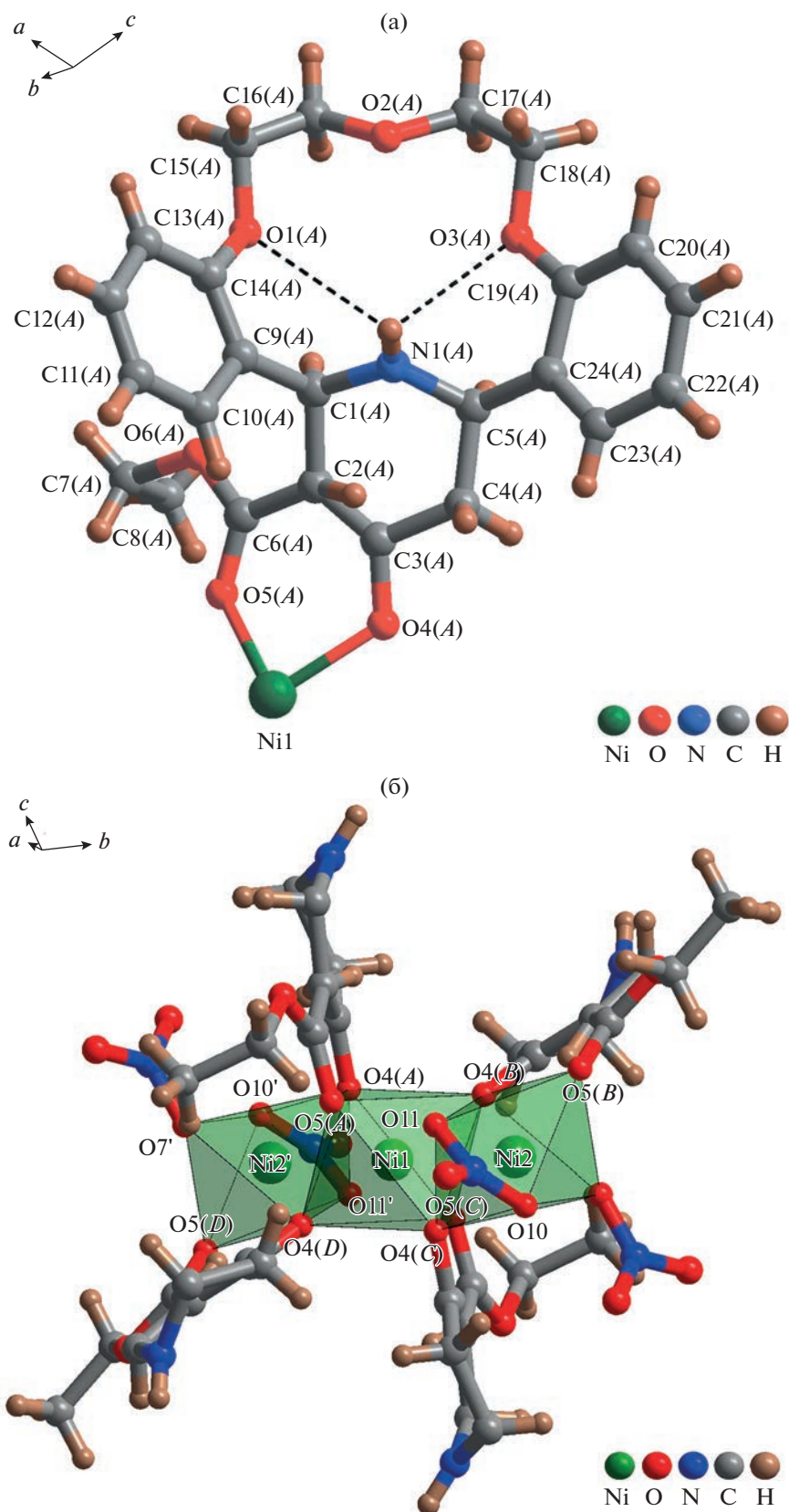


Рис. 3. Строение молекулы лиганда *L* в составе комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ (а), координация атомов Ni в структуре комплекса (б).

Таблица 2. Координация атомов никеля в структуре комплекса $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$

Связь	Длина, Å
Ni1–O5(A)	2.012(1)
Ni1–O5(C)	2.012(1)
Ni1–O4(A)	2.050(1)
Ni1–O4(C)	2.050(1)
Ni1–O4(B)	2.076(1)
Ni1–O4(D)	2.076(1)
⟨Ni1–O⟩	2.046
Ni2–O5(B)	2.018(1)
Ni2–O4(B)	2.029(1)
Ni2–O10	2.029(1)
Ni2–O7	2.054(1)
Ni2–O4(C)	2.064(1)
Ni2–O11	2.147(1)
⟨Ni2–O⟩	2.056

обладающих замыканием двух шестичленных Н-циклов (рис. 3).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fedorova O., Fedorov Yu., Oshchepkov M.* // *Electroanalysis*. 2012. V. 24. P. 1739.
- Rakow N.A., Suslick K.S.* // *Nature*. 2000. № 406. P. 710.
- Fedorova O.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2012. № 25. P. 835.
- Мутасова А.Д., Ощепков М.С., Ощепков А.С., Федорова О.А.* // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 8. № 9. С. 80.
- Сокол В.И., Колядина Н.М., Кварталов В.Б. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2086.
- Колядина Н.М., Сокол В.И., Кварталов В.Б. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 6. С. 762.
- Сокол В.И., Кварталов В.Б., Колядина Н.М. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 10. С. 1330.
- Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Кварталов В.Б.* // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 2. С. 180.
- Полякова И.Н., Сокол В.И., Сергиенко В.С. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 3. С. 401.
- Левов А.Н., Строкина В.М., Комарова А.И.* // *Хим. гетероцикл. соединений*. 2006. С. 139.
- Официальный сайт EDAX. <https://www.edax.com>
- Agilent Technologies. CrysAlisPro Software System, Version 41_64.119a. Agilent Technologies Limited. Oxford. England.
- Palatinus L.* // *Acta Cryst. A*. 2004. V. 60. P. 604.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // *Z. Krist.* 2014. V. 229. № 5. P. 345.
- Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization. <https://crystalimpact.com/diamond>.
- Логачев Н.М., Баулин В.Е., Пятова Н.Н. и др.* // *Координац. химия*. 2009. Т. 35. № 3. С. 163.
- Vatsadze S.Z., Semashko V.S., Manaenkova M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Intern. Edition*. V. 63. № 4. P. 895.
- Фонарь М.С., Фурманова Н.Г., Симонов Ю.А.* // *Журн. структур. химии*. 2009. Т. 50. С. 131.

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.26

ОБЪЕКТИВНЫЕ КРИТЕРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАРТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ И ЛИПОСОМ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2023 г. М. В. Петухов^{1,2,*}, Э. В. Штыкова¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*E-mail: pmxmyl@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 22.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Для изучения структуры гидрофобных мембранных белков используются матрицы, моделирующие клеточные мембраны и образованные молекулами соответствующих амфифильных веществ, например детергентами или липидами. Для изучения структуры белка, встроенного в искусственную мембрану, прежде всего необходимо определить структуру самой мембраны. Для решения этой задачи методом малоуглового рентгеновского рассеяния ранее были разработаны алгоритмы ELLIP и ELLMIC, позволяющие построить модели эллипсоидальных везикул на основе атомной структуры мономера липида или детергента. Однако результат моделирования в значительной степени зависит от субъективной оценки стартовых значений структурных параметров матриц и может оказаться неверным в силу неоднозначности решения задач такого типа. Представлен независимый подход к определению стартовых размеров модельных мембран для дальнейшего их структурного моделирования, основанный на анализе функции распределения по расстояниям, полученной непосредственно из кривой малоуглового рассеяния.

DOI: 10.31857/S0023476123010204, EDN: DQNXBJ

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая мембрана (БМ), состоящая из липидного бислоя как основы или матрицы и связанных с этой матрицей белков, является одним из основных компонентов живой клетки, обеспечивает ее целостность и выполняет ряд функций, необходимых для гомеостаза клеток и рецепции ими внешних и межклеточных сигналов. За большинство из этих функций ответственны интегральные и периферические мембранные белки. Периферические белки взаимодействуют с поверхностью мембраны и не пересекают ее. Их можно отмыть от мембраны с помощью солевых растворов без ее разрушения в отличие от интегральных белков, которые имеют обширные гидрофобные участки и в целом нерастворимы в воде. С липидами мембран интегральные белки связаны гидрофобными взаимодействиями. Эти белки частично погружены в толщу липидного бислоя или пронизывают его, оставляя на поверхности сравнительно небольшие гидрофильные участки. Для структурных исследований интегральных белков или их трансмембранных фрагментов необходимо создать соответствующую

среду, имитирующую БМ. В обзоре [1] описаны известные варианты искусственной амфифильной среды на основе различных биоматериалов, обладающих такими типичными свойствами БМ, как сложная фибриллярная структура, вязкоупругие механические свойства, адгезивные последовательности, динамическая ферментативно-индуцированная природа, а также возможность контролируемого хранения и высвобождения таких биоактивных веществ, как, например, факторы роста. Эти биоматериалы изготавливаются из природных и синтетических полимерных систем, пористых материалов, гидрогелей и других соединений. Однако для структурных исследований в растворе на сегодня наиболее успешными системами, имитирующими БМ, являются липидные двухслойные нанодиски [2–7] и липосомы, представляющие собой сферические или эллиптические липидные бислои [8–13]. Несомненным преимуществом липосом является то, что липидные бислои можно конструировать из разных композиций липидов, наилучшим образом подходящих для стабилизации в растворе соответствующего мембранного белка.

Еще одним важным миметиком, т.е. системой, имитирующей БМ, являются мицеллы. Наиболее активно их используют в спектроскопии ядерного магнитного резонанса [14]. В этом случае для стабилизации в растворе мембранного белка или его трансмембранного фрагмента природный бислой фосфолипидов заменяют на искусственную амфифильную среду, используя поверхностно-активные вещества — детергенты [15–17]. Наиболее часто для определения структуры трансмембранных пептидов используются мицеллы ДФХ (додецилфосфохолин) и ДСН (додецилсульфат натрия) [18–20].

Структурные исследования различных миметиков проводятся также с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Этот метод давно и успешно используется для определения наноструктур различных везикул и ориентированных мембран в растворе [21–28]. Структура всех БМ сходна: бислой состоит из двух поверхностных слоев полярных группировок с высокой электронной плотностью и находящейся между ними внутренней области с низкой электронной плотностью. Миметики на основе липосом имеют именно такое строение в отличие от мицелл, представляющих собой замкнутые сферические, эллипсоидальные или цилиндрические структуры с единственным гидрофильным слоем на поверхности и гидрофобной областью внутри мицеллы. Поэтому для исследования трансмембранных белков их встраивают в гидрофобные части липосом или мицелл. Направление по структурным исследованиям таких систем с помощью МУРР продолжает успешно развиваться. Недавно были опубликованы две взаимосвязанные работы, описывающие алгоритмы, позволяющие определять структуры липосом и мицелл по данным МУРР [29, 30]. В [29] описан новый подход, реализованный в компьютерной программе BILMIX, для восстановления профилей электронной плотности липидных бислоев в липосомах. В [30] представлены квазиатомистический подход и программа ELLIP для моделирования формы и размера липосом. В совокупности оба подхода дают возможность по данным МУРР детально описать структуру миметиков, в том числе при их взаимодействии с белками [31].

Алгоритм ELLIP [30], включенный в пакет программ ATSAS [32], позволяет строить модели эллипсоидальных везикул на основе атомной структуры мономера липида. Очевидно, что эта программа может быть адаптирована и для создания моделей однослойных мицелл с использованием при этом атомной структуры детергента. Такой подход реализован в программе ELLMIC. В квазиатомистическом подходе копии модели мономера липида (при моделировании структуры липосом) или детергента (для мицелл) совмещаются с квазиоднородной сеткой угловых направ-

лений путем наложения длинной оси мономера на оси сетки. Для липосом моделируется бислой. Затем каждый мономер детергента или пара липидов для имитации бислоя сдвигаются от центра по соответствующей оси так, чтобы образовался эллипсоид с полуосями A , B , C . Отметим, что программы ELLIP и ELLMIC позволяют зашумить положения отдельных пар липидов или мономеров детергента, так что они смещаются в соответствующем направлении для того, чтобы учесть флуктуации положения отдельных молекул в липосоме или мицелле. Это необходимо, поскольку отдельным молекулам липидов в бислое или детергентов в мицелле свойственна определенная подвижность. Для обеих программ входными параметрами являются значения полуосей моделируемого эллипсоида; эти параметры до сих пор определялись с помощью длительного скрининга в широком диапазоне значений. Такой подход не только очень затратен по времени, но и потенциально может привести к неверному решению вследствие неоднозначности обратной задачи МУРР. Поэтому в данном исследовании для усовершенствования квазиатомистического подхода была поставлена задача найти объективные критерии определения стартовых значений при моделировании структуры миметиков, т.е. разработать алгоритмы для оценки размеров (полуосей) модельных эллипсоидов непосредственно по кривой МУРР (без априорного 3D-моделирования), чтобы избежать возможной неверной интерпретации данных и исключить длительный скрининг искомых параметров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В работе использованы липосомы, приготовленные из смеси 90% диолеилфосфатидилхолина (ДФХ) и 10% диолеилфосфатидилсерина (ДФС) (Sigma, США) в концентрации 10 мг/мл. Оба липида приобретены у Avanti Polar Lipids, США. Получение липосом в растворе проведено по методике, описанной в [30, 33].

Мицеллы ДФХ готовили путем растворения в воде детергентов при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования.

Квазиатомистическое моделирование структуры мицелл и липосом. Алгоритм ELLIP для пакета программ ATSAS [32], позволяющий строить модели эллипсоидальных везикул на основе атомной структуры мономера липида, подробно описан в [30]. В настоящей работе этот подход адаптирован к моделированию структуры мицелл и реализован в программе ELLMIC. Разница по сравнению с ELLIP заключается в том, что вместо двух слоев липидов генерируется только один (монослой).

Эксперимент и анализ данных МУРР. Экспериментальное исследование структуры липосом и мицелл с помощью малоуглового рассеяния синхротронного излучения проводили на синхротроне Petra III (DESY, EMBL, Гамбург) на линии P12 [34]. Станция P12 оснащена оборудованием для автоматической смены образцов и двухмерным детектором Pilatus 2M (DECTRIS, Швейцария). Интенсивность рассеяния $I(s)$ измерена в области значений волновых векторов $0.03 < s < 6.0 \text{ нм}^{-1}$, где $s = (4\pi \sin \theta)/\lambda$, 2θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.124 \text{ нм}$ — длина волны. Измерения проводили при температуре 20°C , за 1 с снимали 20 отдельных кривых рассеяния с целью отслеживания возможного радиационного повреждения. Первичную обработку данных проводили с помощью программы PRIMUS [35].

Функции распределения по расстояниям $p(r)$, связанные с интенсивностью рассеяния $I(s)$ преобразованием Фурье и необходимые для анализа структуры рассеивающих объектов, вычисляли в программе GNOM [36] в соответствии с уравнением [37]:

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

Расчет интенсивностей МУРР от полученных с помощью программ ELLIP и ELLMIC моделей липосом или мицелл с различными параметрами A , B , C проводили с помощью программы CRY SOL [38], рассчитывающей также расхождение между кривой рассеяния от модели I_{calc} и экспериментальной кривой I_{exp} , минимизируя невязку χ^2 :

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

где N — число экспериментальных точек, $\sigma(s_j)$ — экспериментальные погрешности, c — шкалирующий множитель, совмещающий кривые рассеяния по независимому критерию наименьших квадратов перед вычислением разности.

Кривые МУРР от геометрического тела (полого эллипсоида), построенного с помощью вспомогательной программы gen_dam_body, вычисляли программой CRY SOL [38] с последующим зашумлением с помощью программы ADDERRORS из пакета ATSAS. Эти кривые были необходимы для анализа и иллюстрации возможности использования функций распределения по расстояниям $p(r)$ для определения стартовых геометрических параметров моделируемых липосом и мицелл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для разбавленных растворов частиц со случайной пространственной ориентацией рассеяние является изотропным и его интенсивность $I(s)$ может быть описана интегралом, ограниченным максимальным размером рассеивающей частицы D_{max} :

$$I(s) = 4\pi \int_0^{D_{\text{max}}} p(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr. \quad (3)$$

В уравнении (3) функция распределения по расстояниям $p(r)$ связана с интенсивностью рассеяния $I(s)$ обратным преобразованием Фурье (также уравнение (1)).

По сути $p(r)$ представляет собой гистограмму количеств отрезков между каждыми двумя точками в интервале между r и $r + dr$ и распространяется на весь интервал $[0, D_{\text{max}}]$, где D_{max} — максимальное расстояние между двумя точками внутри рассеивающей частицы. Таким образом, эта функция содержит информацию о форме и структуре частицы и позволяет оценивать ее максимальный размер D_{max} из условия $p(r) = 0$ при $r > D_{\text{max}}$. Она используется для *ab initio*-восстановления формы рассеивающих частиц в однородном приближении с помощью метода конечных объемных элементов [39]. В этом методе для определения формы с низким разрешением используют минимизацию целевой функции с помощью имитации отжига в объеме поиска с диаметром D_{max} для создания компактного взаимосвязанного ансамбля виртуальных атомов (шариков), рассеяние от которого соответствует экспериментальным данным. Такой подход реализован в программе DAMMIN [39].

Профиль интенсивности рассеяния и, следовательно, функция распределения по расстояниям $p(r)$ зависят от контраста $\Delta\rho(\mathbf{r})$ между распределением плотности длины рассеяния частицы $\rho(\mathbf{r})$ и плотностью растворителя ρ_s :

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_s. \quad (4)$$

В случае, когда электронная плотность растворителя оказывается выше, чем электронная плотность какой-то части рассеивающего объекта, на профиле функции распределения по расстояниям $p(r)$ появляются отрицательные значения. Такое рассеивающее тело нельзя рассматривать как однородное и использовать метод восстановления формы по экспериментальным данным МУРР с использованием программы DAMMIN. В том числе, это ограничение касается таких структур, как липосомы и мицеллы. Именно поэтому для определения их строения были разработаны программы BILMIX и ELLIP/ELLMIC, основанные на принципиально других подходах и алгоритмах по сравнению с DAMMIN. Тем не

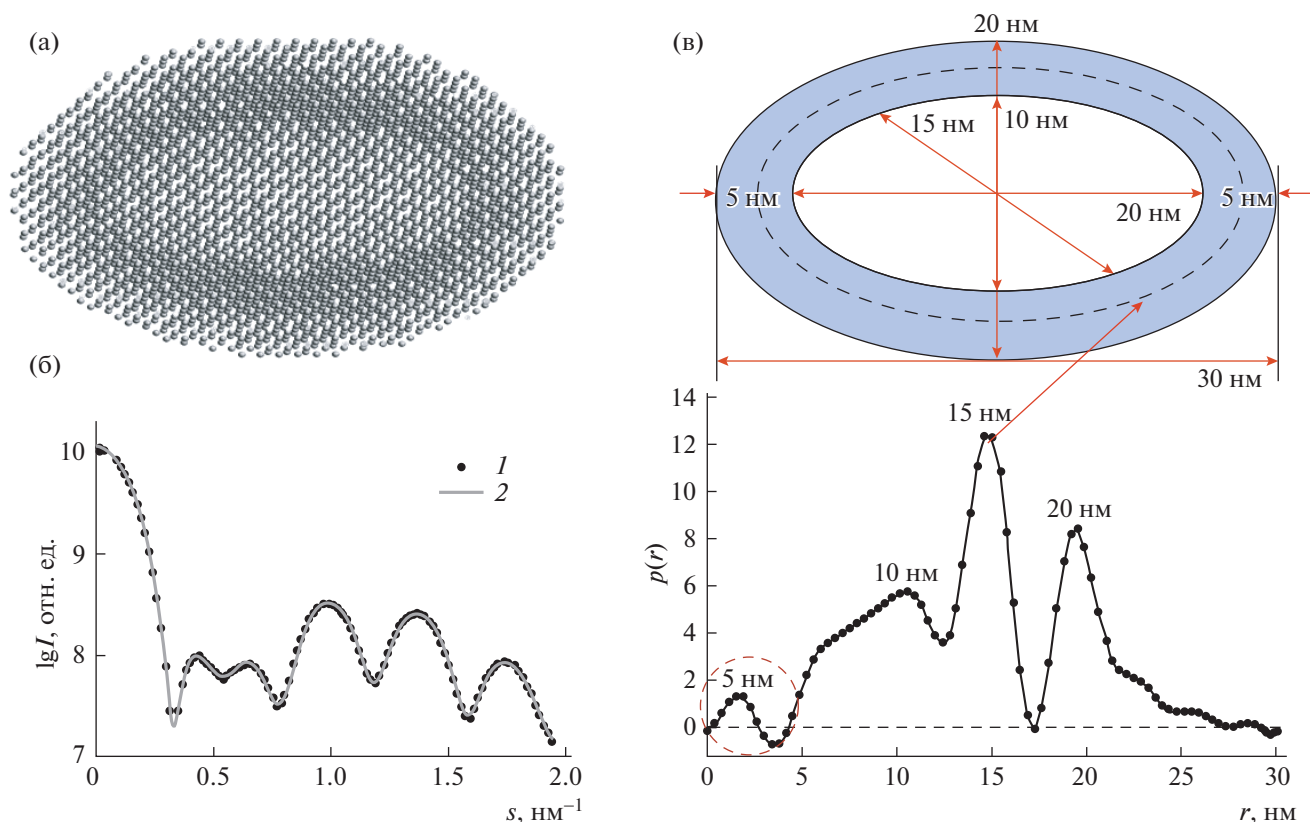


Рис. 1. Анализ размеров рассеивающего тела по функции распределения по расстояниям $p(r)$: а – шариковая модель полого эллипсоида вращения в разрезе, упрощенно имитирующего строение липосомы, с полуосями $A = 15$ нм, $B = C = 10$ нм и толщиной “бислоя” $d = 5$ нм; б – теоретическая кривая МУРР от данной модели эллипсоида; в – соответствие основных размеров эллипсоида функции распределения по расстояниям $p(r)$, рассчитанной по теоретической кривой рассеяния, показанной на панели (б).

менее соответствующая рассеянию от любого неоднородного тела функция распределения по расстояниям $p(r)$ позволяет достаточно точно определить его максимальный размер $D_{\max}$, что значительно сокращает область возможных решений обратной задачи МУРР. Кроме того, поскольку функция распределения по расстояниям – это отображение рассеяния в прямом пространстве, с ее помощью легче анализировать особенности строения и характерные размеры образца, чем по профилю экспериментальной кривой МУРР. Это можно проиллюстрировать на примере рассеяния от полого эллипсоида, имитирующего липосому (рис. 1).

Для построения шариковой модели эллипсоида вращения были использованы параметры полуосей $A = 15$ нм, $B = C = 10$ нм и толщина “бислоя” $d = 5$ нм. Все указанные параметры близки к тем, которые обычно имеют место при получении липосом из молекул липида в растворе с помощью экструдера. Как видно из рис. 1, функция распределения по расстояниям $p(r)$ (рис. 1в) точно отражает все заложенные в модель липосомы размеры, а также размеры внутренней полости и расстояние от центра “липосомы” до

середины “бислоя”. Таким образом, анализируя профиль функции $p(r)$, можно определить основные геометрические параметры рассеивающего объекта, которые затем можно использовать в моделировании структуры реального образца в том случае, если невозможно классическое *ab initio*-восстановление его формы по данным МУРР с использованием, например, программы DAMMIN.

В качестве примера возможности применения такого подхода к моделированию формы и размера реальных липосом в растворе была использована экспериментальная кривая МУРР от липосом, приготовленных из смеси 90% ДОФХ и 10% ДОФС, показанная на рис. 2.

Анализ экспериментальной кривой рассеяния от липосом проводили с помощью программы GNOM, в которой допускаются отрицательные значения $p(r)$, поскольку в мицеллах и липосомах содержатся участки как с положительным (гидрофильные головы), так и с отрицательным (гидрофобные хвосты) контрастом. Эти участки на профиле функции $p(r)$, показанной на вставке рис. 2а, соответствуют толщине липидного бислоя $d = 5.2$ нм. Из функции $p(r)$ также определяются полуоси эллипсоида, которым можно аппроксими-

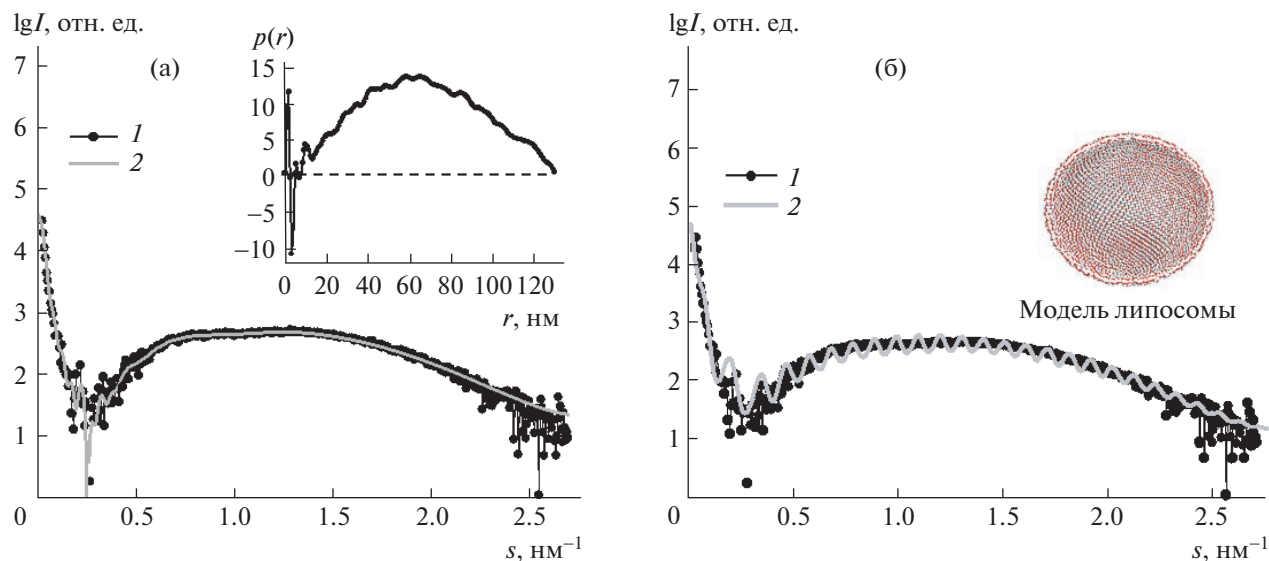


Рис. 2. Пример использования функции распределения по расстояниям для реальных липосом в растворе $p(r)$: а – экспериментальная кривая МУРР от липосом, приготовленных из смеси 90% диолеоилфосфатидилхолина (ДОФХ) и 10% диолеоилфосфатидилсерина (ДОФС) (1), и теоретическая кривая рассеяния от функции $p(r)$ (2), на вставке функция распределения по расстояниям для реальных липосом в растворе $p(r)$; б – экспериментальная кривая МУРР от липосом (1) и теоретическая кривая рассеяния (2) от модели липосомы с размерами, полученными из анализа функции $p(r)$.

мировать липосому: $A = 65$ нм, $B = 64$ нм и $C = 59$ нм. Реальные липосомы являлись двухкомпонентными и состояли из 90% ДОФХ и 10% ДОФС. Эти компоненты имеют близкое строение и одинаковый размер с молекулярной длиной 2.8 нм. То есть толщина бислоя должна быть ~ 5.6 нм или меньше при интеркаляции гидрофобных хвостов липидов. Поэтому для простоты моделирования использовали структуру атомного разрешения только ДОФХ. Полученная модель липосомы показана на рис. 2б. Зашумление поверхностного слоя составляло 0.8 нм. В результате кривая МУРР от этой модели визуально хорошо соответствует экспериментальным данным с $\chi^2 = 8.2$. Высокое значение χ^2 в данном случае объясняется присутствием осцилляций на теоретической кривой рассеяния от модели липосомы, вызванные рассеянием от форм-фактора липосомы в целом. Отсутствие осцилляций на экспериментальной кривой объясняется усреднением интенсивностей от множества частиц с близкими, но не абсолютно одинаковыми структурными параметрами, т.е. присутствием полидисперсности. Таким образом, экспериментальная кривая МУРР от липосом состоит из двух важных составляющих: во-первых, это рассеяние от формы самой липосомы, во-вторых, рассеяние от форм-фактора липидного бислоя. Последнее в качестве огибающей определяет в целом профиль кривой МУРР от липосом или других похожих рассеивающих объектов. Проведенное моделирование и последующий анализ кривых рассеяния от полу-

ченных моделей показали, насколько чувствительным является изменение в ту или другую сторону стартового значения толщины бислоя d . Например, изменение величины d с учетом зашумления с 5.2 нм до 4.8 нм приводит к полному несоответствию экспериментальной и модельной кривых рассеяния. В то же время функция распределения по расстояниям $p(r)$ дает возможность практически однозначно определить этот параметр, что значительно облегчает определение формы и размера липосом в растворе по данным МУРР. Также отметим, что изменение максимального размера при вычислении функции распределения по расстояниям $p(r)$ не столь чувствительно для построения моделей липосом. Этот параметр следует выбирать минимальным из возможных значений, дающих хорошее соответствие с экспериментальными кривыми МУРР.

Для моделирования мицелл использовали эллипсоид с полуосями 4.0, 4.0 и 5.0 нм, построенный из мономеров ДФХ. Кривая рассеяния от такой мицеллы приведена на рис. 3, а соответствующая функция $p(r)$ – на вставке к рис. 3. Из функции $p(r)$ можно достаточно точно определить величины полуосей: A задается положением второго максимума функции (его половиной), а C получается из максимального размера $D_{\max}$ (также половина). Полученные значения ($A = 3.9$ нм, $C = 5.2$ нм) хорошо соответствуют заданным параметрам.

Далее предложенный подход применяли к экспериментальным данным от мицелл ДФХ. Экспе-

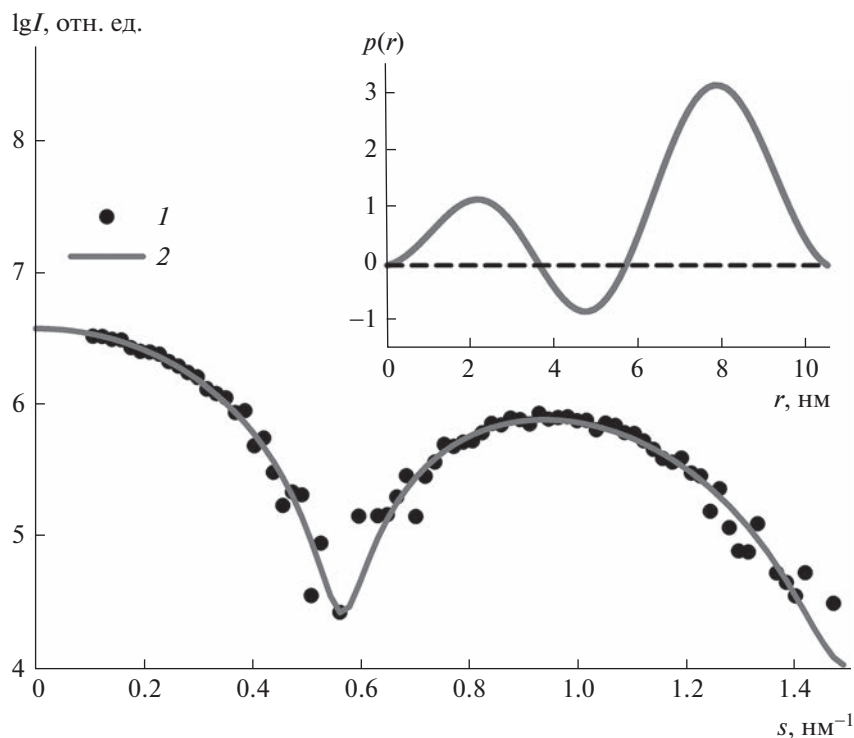


Рис. 3. Теоретический пример использования функции распределения по расстояниям для мицелл в растворе: 1 – симулированные экспериментальные точки; 2 – теоретическая кривая рассеяния от функции $p(r)$, на вставке функция распределения по расстояниям от симулированных мицелл в растворе $p(r)$.

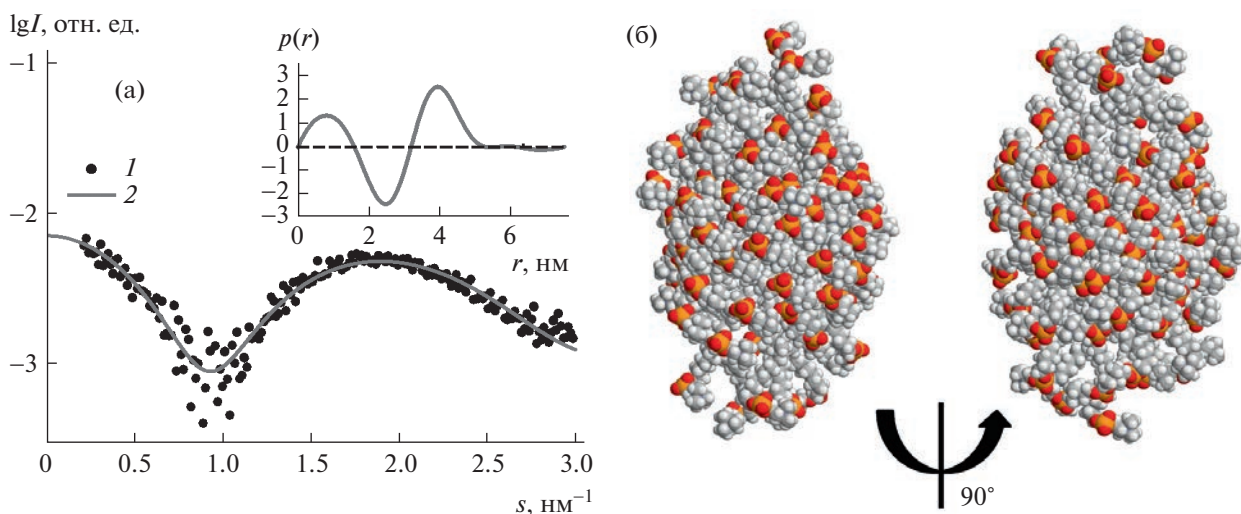


Рис. 4. Пример использования функции распределения по расстояниям $p(r)$ для реальных мицелл в растворе: а – экспериментальная кривая МУРР от мицелл ДФХ (1) и рассчитанная кривая рассеяния от модели мицеллы (2), на вставке функция распределения по расстояниям для реальных мицелл в растворе $p(r)$; б – модель мицеллы с размерами, полученными из анализа функции $p(r)$.

риментальная кривая МУРР показана на рис. 4а, рассчитанная по ней $p(r)$ дана на вставке к рис. 4а. Полученная функция $p(r)$ соответствует следующим величинам полуосей эллипсоида: $A = 2$ нм, $C = 3.6$ нм. Эллипсоид с такими параметрами по-

строен программой ELLMIC на основе мономера ДФХ (рис. 4б). Соответствующая кривая МУРР, рассчитанная программой CRY SOL, практически совпадает с экспериментальной кривой (рис. 4а) с $\chi^2 = 1.2$.

Таким образом, предложенный подход для анализа параметров мицеллы по функции распределения по расстояниям дает разумные значения полуосей, а квазиатомистическая модель мицеллы, построенная из мономеров, позволяет адекватно описать структуру мицеллы и обеспечить согласие с ее данными МУРР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены подходы для определения структурных параметров эллиптических мицелл и липосом, используемых для изучения гидрофобных пептидов и белков методом рассеяния в растворе. Для получения величин полуосей эллипсоида используется функция распределения по расстояниям $p(r)$, получаемая непосредственно из кривой рассеяния. Это является важным результатом, поскольку в общем случае данные МУРР при трехмерном моделировании являются потенциально неоднозначными и могут иметь несколько возможных решений. Отметим также универсальность предложенного подхода. Программы ELLIP и ELLMIC можно использовать для моделирования структуры самых разных рассеивающих объектов, состоящих из повторяющихся элементов высокого разрешения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain P., Rauer S.B., Moller M. et al. // *Biomacromolecules*. 2022. V. 23. № 8. P. 3081. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00402>
2. Bayburt T.H., Sligar S.G. // *FEBS Lett.* 2010. V. 584. № 9. P. 1721. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2009.10.024>
3. Knowles T.J., Finka R., Smith C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 22. P. 7484. <https://doi.org/10.1021/ja810046q>
4. Lee S.C., Knowles T.J., Postis V.L. et al. // *Nat. Protoc.* 2016. V. 11. № 7. P. 1149. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.070>
5. Orwick M.C., Judge P.J., Procek J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. № 19. P. 4653. <https://doi.org/10.1002/anie.201201355>
6. Smirnova I.A., Sjostrand D., Li F. et al. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2016. V. 1858. № 12. P. 2984. <https://doi.org/10.1016/j.bbame.2016.09.004>
7. Morrison K.A., Akram A., Mathews A. et al. // *Biochem. J.* 2016. V. 473. № 23. P. 4349. <https://doi.org/10.1042/BCJ20160723>
8. Pautot S., Frisken B.J., Weitz D.A. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2003. V. 100. № 19. P. 10718. <https://doi.org/10.1073/pnas.1931005100>
9. Hamada T., Miura Y., Komatsu Y. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. № 47. P. 14678. <https://doi.org/10.1021/jp807784j>
10. Cheng H.T., Megha, London E. // *J. Biol. Chem.* 2009. V. 284. № 10. P. 6079. <https://doi.org/10.1074/jbc.M806077200>
11. Cheng H.T., London E. // *Biophys. J.* 2011. V. 100. № 11. P. 2671. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2011.04.048>
12. Chiantia S., London E. // *Biophys. J.* 2012. V. 103. № 11. P. 2311. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.10.033>
13. Elani Y., Purushothaman S., Booth P.J. et al. // *Chem. Commun. (Camb.)*. 2015. V. 51. № 32. P. 6976. <https://doi.org/10.1039/c5cc00712g>
14. Mineev K.S., Nadezhdin K.D. // *Nanotechnol. Rev.* 2017. V. 6. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2016-0074>
15. Garavito R.M., Ferguson-Miller S. // *J. Biol. Chem.* 2001. V. 276. № 35. P. 32403. <https://doi.org/10.1074/jbc.R100031200>
16. Seddon A.M., Curnow P., Booth P.J. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2004. V. 1666. № 1–2. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.bbame.2004.04.011>
17. Tanford C., Reynolds J.A. // *Biochim. Biophys. Acta*. 1976. V. 457. № 2. P. 133. [https://doi.org/10.1016/0304-4157\(76\)90009-5](https://doi.org/10.1016/0304-4157(76)90009-5)
18. MacKenzie K.R., Prestegard J.H., Engelman D.M. // *Science*. 1997. V. 276. № 5309. P. 131. <https://doi.org/10.1126/science.276.5309.131>
19. Pages G., Torres A.M., Ju P. et al. // *Eur. Biophys. J.* 2009. V. 39. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s00249-009-0433-1>
20. Strandberg E., Ozdirekcan S., Rijkers D.T. et al. // *Biophys. J.* 2004. V. 86. № 6. P. 3709. <https://doi.org/10.1529/biophysj.103.035402>
21. Feigin L.A., Svergun D.I. *Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering*. New York: Plenum Press, 1987. 335 p.
22. Shlykova E.V., Volkov V.V., Wang H.J. et al. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 19. P. 7994. <https://doi.org/10.1021/la060879h>
23. Jensen G.V., Lund R., Gummel J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 19. P. 7214. <https://doi.org/10.1021/ja312469n>
24. Dwivedi D., Lepkova K. *SAXS and SANS Techniques for Surfactant Characterization: Application in Corrosion Science. Application and Characterization of Surfactants*. University of Tabriz: IntechOpen, 2017. 316 p.
25. Us'yarov O.G. // *Colloid. J.* 2016. V. 78. P. 698. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16050227>
26. Razuvaeva E.V., Kulebyakina A.I., Streltsov D.R. et al. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 50. P. 15470. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03379>
27. Сыбачин А.В., Локова А.Ю., Спиридонов В.В. et al. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2019. V. 61. № 3. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S2308112019030179>
28. Zalygin A., Solovyeva D., Vaskan I. et al. // *ChemistryOpen*. 2020. V. 9. № 6. P. 641. <https://doi.org/10.1002/open.201900276>

29. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Dadinova L.A. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 236.
<https://doi.org/10.1107/S1600576719015656>
30. Петухов М.В., Конарев П.В., Дадина Л.А. et al. // Кристаллография. 2020. V. 65. № 2. P. 260.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020198>
31. Kordyukova L.V., Konarev P.V., Fedorova N.V. et al. // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 10. P. 772.
<https://doi.org/10.3390/membranes11100772>
32. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
33. Shilova L.A., Knyazev D.G., Fedorova N.V. et al. // Biochemistry (Moscow). Suppl. Ser. A. Membr. Cell Biol. 2017. V. 11. № 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1134/S1990747817030072>
34. Blanchet C.E., Spilotros A., Schwemmer F. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 2. P. 431.
<https://doi.org/10.1107/S160057671500254X>
35. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803012779>
36. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
<https://doi.org/10.1107/S0021889892001663>
37. Svergun D.I., Semenyuk A.V., Feigin L.A. // Acta Cryst. A. 1988. V. 44. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108767387011255>
38. Svergun D.I., Barberato C., Koch M.H.J. // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 768.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895007047>
39. Svergun D.I. // Biophys. J. 1999. V. 76. № 6. P. 2879.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)77443-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)77443-6)

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАНТНОГО АЛЛЕРГЕНА Der p 3 ИЗ КЛЕЩА ДОМАШНЕЙ ПЫЛИ *Dermatophagoides pteronyssinus*

© 2023 г. В. И. Тимофеев^{1,3}, Ю. А. Абрамчик^{1,2}, Н. Е. Жухлистова¹, О. О. Михеева²,
М. Б. Шевцов⁴, Е. А. Заяц², Д. Д. Лыкошин², М. А. Костромина²,
Р. С. Есипов², И. П. Куранова^{1,3,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Институт биоорганической химии РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 01.03.2022 г.

Получен высокоэффективный штамм-продуцент C3029/pGro7/pERDerp3 аллергена Der p 3 из клеща домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus*, продуцирующий рекомбинантный белок в *Escherichia coli* в растворимом виде, и разработана методика очистки рекомбинантного аллергена. Методом диффузии паров растворителя выращены кристаллы рекомбинантного белка Der p 3, пригодные для рентгеноструктурного исследования. Дифракционный набор до разрешения 2.25 Å собран на синхротроне ESRF (Франция, станция ID23-1) при температуре 100 К. Кристаллы относятся к пр. гр. C121, в независимой части ячейки содержатся две молекулы фермента.

DOI: 10.31857/S0023476122060273, EDN: DMUZXL

ВВЕДЕНИЕ

К аллергенам относят антигены белковой природы, вызывающие аллергию и обладающие способностью связываться с иммуноглобулином E (IgE) [1]. Белки из клещей домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* составляют большую часть домашних аллергенов и являются одним из главных факторов, ответственных за развитие аллергии и бронхиальной астмы во всем мире [2, 3]. В связи с этим экстракты *Dermatophagoides pteronyssinus* используются для подкожной (SCIT) или сублингвальной иммунотерапии, а также для диагностики аллергии [4, 5]. Однако поскольку натуральные экстракты довольно разнообразны по содержанию и составу аллергенов, для диагностики и терапии все чаще используются рекомбинантные аллергены и гипоаллергены [6, 7].

Главными аллергенами клеща домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* являются белки Der p, многие из которых относятся к протеазам [8]. Высокий уровень IgE против аллергенов Der p 1 и Der p 2 обнаружен более чем у 70% пациентов. Важную роль в аллергии играют также сериновые протеазы Der p 3, Der p 6 и Der p 9 [9, 10]. При этом сериновая протеаза Der p 3 является одним

из ключевых аллергенов. Имеются данные о взаимодействии протеазы Der p 3 с дыхательным эпителием [11, 12]. Установлена роль сериновой протеазы Der p 3 в стимулировании кальциевых каналов семейства Orai1. Показано, что терапия, включающая одновременное ингибирование белка Der p 3 и каналов Orai1, подавляет активацию тучных клеток клещами домашней пыли. Кроме того, Der p 3 является важным аэроаллергеном, активирующим Ca²⁺-каналы [13].

Основная проблема при диагностике аллергии в настоящее время заключается в поиске эпитопов для прогнозирования аллергенной активности [14]. Задача распознавания антигенных участков белков является ключевой при создании синтетических вакцин, иммунодиагностических тестов и производстве антител. Поэтому данные о пространственной структуре белков-аллергенов представляют существенный интерес. Информация о структуре позволяет проследить эволюцию аллергенов, объясняет наблюдаемую клинически кросс-реактивность и делает возможным дизайн гипоаллергенных производных для аллергических вакцин.

В настоящей работе описана новая методика получения и очистки рекомбинантного белка-аллергена Der p 3 из *Dermatophagoides pteronyssinus*, найдены условия кристаллизации белка. От выращенных кристаллов получен дифракционный набор, пригодный для установления пространственной структуры Der p 3 при разрешении 2.25 Å.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение экспрессионного плазмидного вектора, содержащего ген Der p 3. Из клещей домашней пыли *Dermatophagoides pteronyssinus* при помощи набора для выделения суммарной РНК ExtractRNA (Евроген, Россия) выделена матрица, из которой с помощью ревертазы Mint (Евроген, Россия) в соответствии с протоколом фирмы-производителя получена кДНК. Для амплификации гена аллергена Der p 3 были синтезированы олигонуклеотидные праймеры (Der-forward 5'-GGTGGT-CATATGAATCCCAATTCTACCAGCATCAC-3' и Der-reverse 5'-GGTGGTCTCGAGCTGTGAC-GTTTTGATTTCAATCCAA-3'), подобранные на основании последовательности мРНК из банка данных (LOC113796035). Полученные полимеразные фрагменты были расщеплены эндонуклеазами рестрикции *NdeI* и *XhoI* (ThermoScientific, США) и клонированы в экспрессионный вектор рЕТ-23а+, предварительно обработанный этими же рестриктазами, в одной рамке считывания с фрагментом, кодирующим His₆-метку. В результате получен экспрессионный вектор рERDerp3.

Культивирование штамма-продуцента аллергена Der p 3. При электропорации рекомбинантной плазмиды рERDerp3 в штамм *Escherichia coli* C3029/pGro7 получен высокоэффективный штамм-продуцент *E. coli* C3029/pGro7/pERDerp3 рекомбинантного аллергена Der p 3, продуцирующий белок в растворимой форме. Трансформированные клетки высевали на твердую агаризованную среду LB, содержащую 100 мкг/мл ампицилина и 20 мкг/мл хлорамфеникола, и выращивали в течение 14 ч при 37°C для получения отдельных колоний. После этого несколько колоний переносили в 100 мл среды LB с 100 мкг/мл ампицилина и 20 мкг/мл хлорамфеникола и выращивали в течение 16 ч при 37°C на шейкере CERTOMAT® SII (Sartorius, Германия) при перемешивании со скоростью 180 об./мин для получения инокулята. Полученной культурой засеивали среду LB, содержащую 50 мкг/мл ампицилина, 20 мкг/мл хлорамфеникола и 0.5 мг/мл L-арабинозы, и культивировали при 37°C до оптического поглощения $A_{595} = 0.6$, затем индуцировали изопропил-β-D-1-тиогалактопиранозидом до концентрации 0.4 mM и выращивали 18 ч при 23°C. Клетки отделяли центрифугированием при 3900 об./мин в течение 20 мин при 4°C на центрифуге Avanti J30I (BeckmanCoulter, Германия). Из 1 л культуры штамма-

продуцента *E. coli* C3029/pGro7/pERDerp3 получили 3 г влажных клеток.

Выделение аллергена Der p 3. Клетки ресуспендировали в буферном растворе А (50 mM Трис-HCl, pH 8.5, 5 mM ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), 1 mM PMSF) и разрушали во льду с помощью ультразвукового дезинтегратора LABSONIC (Sartorius). Клеточный дебрис отделяли центрифугированием при 12000 об./мин в течение 30 мин при 4°C на центрифуге HERMLE Z383K (Hermlelabortechnik). На первой стадии очистки осветленный клеточный лизат разбавляли в 2 раза буферным раствором Б (20 mM NaOAc (Merk), pH 6.0) с титрованием до pH 6.0 и наносили на колонку XK16/20 с катионообменным сорбентом Macro-Prep High S Support (Bio-Rad, США) объемом 20 мл, предварительно уравновешенную буферным раствором Б. Элюцию белка проводили в градиенте хлорида натрия от 0 до 500 mM.

На второй стадии очистки обогащенные фракции аллергена после катионообменной хроматографии наносили на колонку с металл-аффинным сорбентом Ni²⁺-IDA (Qiagen, Германия) объемом 30 мл, предварительно уравновешенным буферным раствором Б. Элюцию белка проводили в градиенте имидазола от 0 до 500 mM. После аффинной хроматографии к фракциям, содержащим целевой белок, добавляли ЭДТА до 5 mM и концентрировали при помощи ультрафильтрационной ячейки Amicon 8200 объемом 200 мл (Millipore, США) на мембране Ultracel®10 кДа (Millipore).

Последующую очистку проводили на гелефильтрационной колонке HiLoad 16/60 с сорбентом Superdex 75 (GE Healthcare, США) в буфере В (20 mM NaH₂PO₄, pH 6.0, 100 mM NaCl, 1 mM ЭДТА, 5% глицерина, 0.04% NaN₃). Очищенные фракции целевого белка после геле-хроматографии объединяли и концентрировали до 25 мг/мл (рис. 1).

Кристаллизация рекомбинантного аллергена Der p 3. Подбор условий кристаллизации аллергена Der p 3 проводили методом диффузии паров растворителя при температуре 20–22°C. Для этого к 2 мкл раствора белка в 20 mM NaH₂PO₄, pH 6.0, 100 mM NaCl, 1 mM ЭДТА, 5% глицерина, 0.04% NaN₃ с концентрацией 10 мг/мл добавляли равный объем раствора-осадителя. Каплю раствора помещали на поверхность силиконизированной стеклянной пластинки, которой накрывали кювету, содержащую 1 мл раствора-осадителя. В качестве осадителя использовали наборы HR2-110, HR2-112, HR2-126, HR2-144 (Hampton Research, США). Кристаллы, использованные при получении дифракционного набора, выращены из 1%-ного раствора белка при добавлении равного объема раствора-осадителя, содержащего 3 M

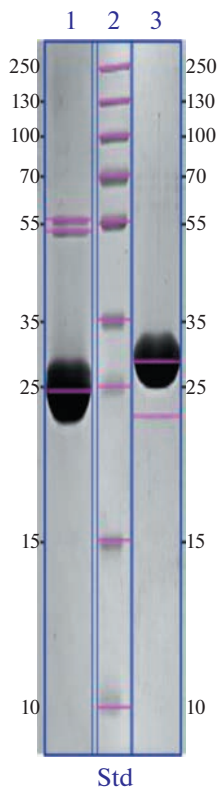


Рис. 1. Гель-электрофореграмма рекомбинантного аллергена Der p 3 из *Dermatophagoides pteronyssinus* в 15%-ном полиакриламидном геле ПААГ в денатурирующих условиях: 1 – Der p 3 в невосстанавливающих условиях; 2 – стандарты молекулярных масс PageRuler™ Plus Prestained Protein Ladder (ThermoScientific™); 3 – Der p 3 в восстанавливающих условиях.

сульфат аммония, 0.1 М цитрат натрия, pH 5.8, 0.6 М хлорида натрия, 4% 2-метил-2,4-пентандиола МПД. Кристаллы в виде игольчатых друз появлялись через три недели (рис. 2).

Сбор и обработка дифракционных данных. Дифракционный набор до разрешения 2.25 Å собран на синхротроне ESRF (Франция, станция ID23-1) при температуре 100 К. Перед получением дифракционного набора кристаллы замораживали в кристаллизационном растворе.

Дифракционные данные получали от одного кристалла методом вращения–качания при расстоянии между кристаллом и детектором 400 мм и длине волны 0.96772 Å; углы качания и вращения – 0.1° и 360° соответственно. Для регистрации отражений использовали детектор прямого действия Pilatus6MF. Обработку набора экспериментальных интенсивностей отражений проводили с помощью программы iMosflm [15]. Статистические характеристики дифракционных данных приведены в табл. 1. Кристаллы относятся к пр. гр. C121. В независимой части ячейки содержатся две молекулы фермента.

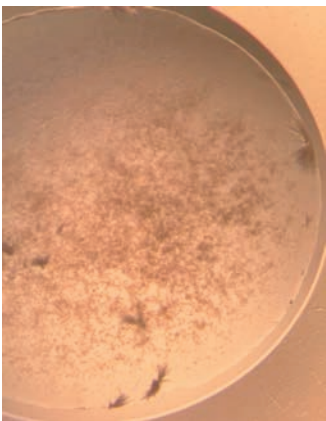


Рис. 2. Кристаллы аллергена Der p 3, полученные методом диффузии паров растворителя при использовании в качестве осадителя сульфата аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Белок Der p 3 согласно анализу аминокислотной последовательности является сериновой протеазой группы трипсина. В нативных условиях он выделяется в виде предшественника про Der p 3, который активируется протеазой Der p 1 [16]. Согласно [16] Der p 3 не содержит потенциальных сайтов гликозилирования, хотя не исключены другие посттрансляционные модификации. Рекомбинантный Der p 3 получен в *Pichia pastoris* [17]. Было показано, что белок подвергается автолизу, поэтому наряду с нативным белком приготовлена мутантная форма S196A, в которой остаток серина активного центра заменен на аланин. Мутантная форма оказалась стабильной и способной связываться с IgE, поэтому она более подходит для использования при диагностике и иммунотерапии, чем природный белок.

В данной работе получен высокоэффективный штамм-продуцент C3029/pGro7/pERDderp3 аллергена Der p 3, продуцирующий рекомбинантный белок в *E. coli* в растворимой форме, и разработана методика очистки рекомбинантного аллергена. Ген, кодирующий аллерген Der p 3 из

Таблица 1. Статистические характеристики дифракционного набора

Пространственная группа	C121
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; α, β, γ, град	134.66, 44.65, 72.50; 90, 102.828, 90
Разрешение, Å	30.00–2.25 (2.31–2.25)
Количество независимых рефлексов	19143 (1393)
Полнота набора, %	96.3 (96.8)
<i>I</i> /σ(<i>I</i>)	6.63 (2.65)
R _{merge} -F, %	15.2 (53.2)

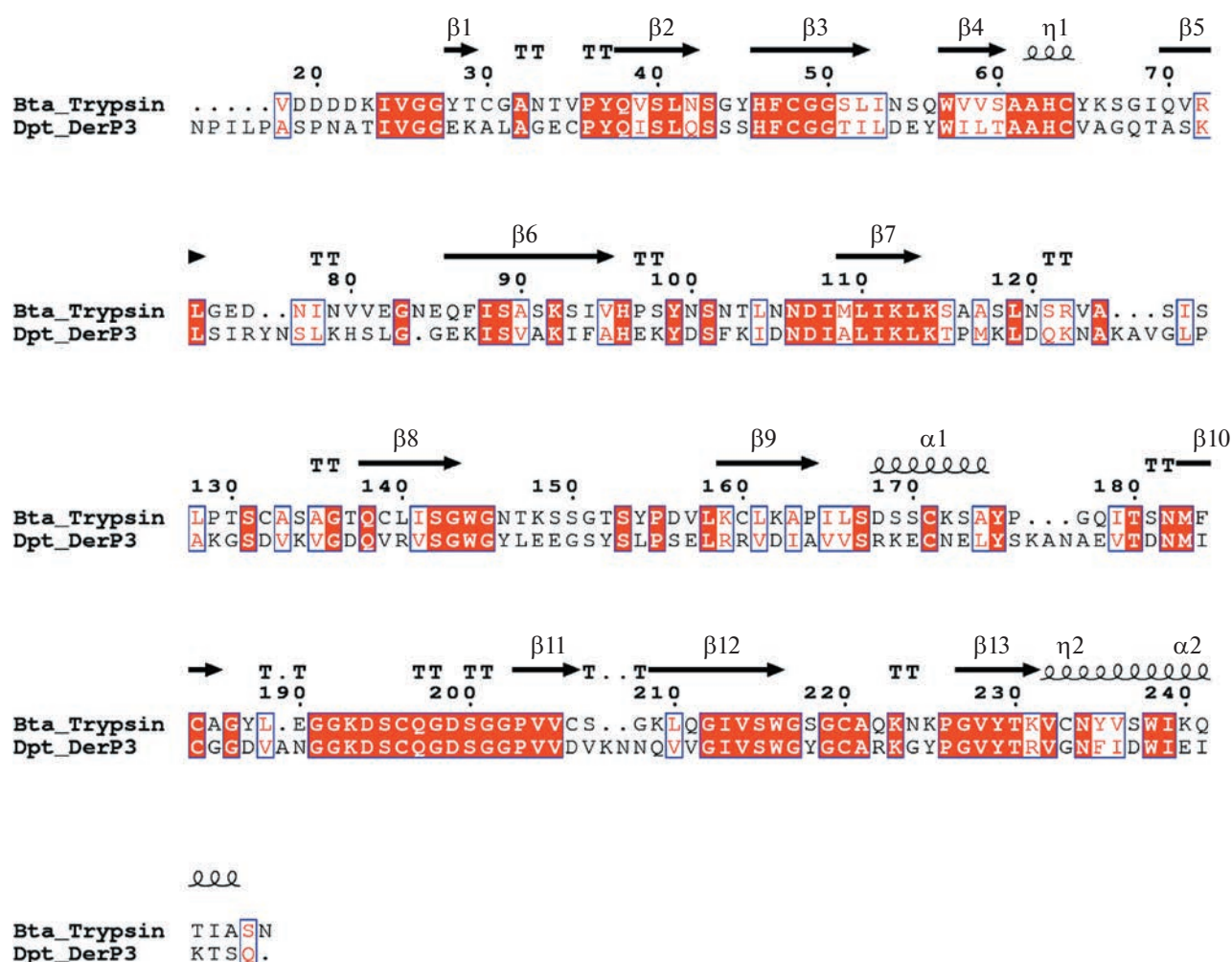


Рис. 3. Выравнивание аминокислотных последовательностей трипсина из *Bos taurus* и аллергена Der p 3 из *Dermatophagoides pteronyssinus*. Выравнивание построено при помощи ClustalW, визуализация — web-сервер ESPript3 (<https://esprict.ibcp.fr/ESPript/ESPript/index.php>).

Dermatophagoides pteronyssinus, получен методом обратной транскрипции на матрице мРНК, выделенной из клеща домашней пыли, и клонирован в плазмидный вектор pET23a+ для прокариотической экспрессии в *E. coli*. В ходе культивирования клеточной культуры штамма-продуцента *E. coli* C3029/pGro7, трансформированного плазмидным вектором pER-DerP3, целевой белок накапливался в растворимой форме. После разрушения клеточной биомассы осуществляли очистку Der p 3 посредством трех последовательных стадий катионообменной, металл-аффинной и гельпроникающей хроматографий. Разработанная методика позволяет получать препарат рекомбинантного аллергена Der p 3 из *Dermatophagoides pteronyssinus* 98%-ной чистоты с концентрацией 25 мг/мл (рис. 1).

По аминокислотному составу и молекулярной массе белок гомологичен бычьему трипсину (идентичность 41%). Выравнивание аминокис-

лотных последовательностей между трипсином из *Bos taurus* (Uniprot P00760) и объектом исследования представлено на рис. 3. Выравнивание содержит аннотацию элементов вторичной структуры бычьего трипсина в соответствии с кристаллической структурой из базы данных PDB (PDB_ID: 418H).

Раствор рекомбинантного белка использовали для получения кристаллов, пригодных для исследования пространственной структуры методом рентгеноструктурного анализа. Поиск условий кристаллизации проведен методом диффузии паров растворителя с использованием наборов фирмы Hampton Research и приготовленных вручную водно-солевых растворов. Кристаллы, использованные для рентгеновского исследования, получены из 1%-ного раствора белка в цитратном буфере, pH 5.8, с использованием в качестве раствора-осадителя сульфата аммония. Собранный от полученных кристаллов дифракционный набор

пригоден для определения пространственной структуры аллергена Der p 3 при разрешении 2.25 Å.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murphy K., Weaver C.* // Janeway's Immunobiology. 2017. 9th Edition. Garland Science, Taylor & Francis Group. 927 p.
2. *Bousquet P.-J., Chinn S., Janson C. et al.* // European Community Respiratory Health Survey I. Allergy. 2007. V. 62. P. 301.
<https://doi.org/10.1111/j.1398-9995.2006.01293.x>
3. *Gaffin J.M., Phipatanakul W.* // Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol. 2009. V. 9. P. 128.
<https://doi.org/10.1097/aci.0b013e32832678b0>
4. *Gaffin J.M., Spergel J.M., Boguniewicz M. et al.* // Allergy Asthma Proc. 2012. V. 33. P. 282.
<https://doi.org/10.2500/aap.2012.33.3572>
5. *Cox L., Nelson H., Lockey R. et al.* // J. Allergy Clin. Immunol. 2011. V. 127 (1 Suppl.). P. S1–55.
6. *Thomas W.R.* // J. Allergy Clin. Immunol. 2011. V. 127. P. 855.
<https://doi.org/10.1016/j.jaci.2010.12.1084>
7. *Pauli G., Malling H.J.* // Curr. Top Microbiol. Immunol. 2011. V. 352. P. 43.
https://doi.org/10.1007/82_2011_125
8. *Gregory L.G., Lloyd C.M.* // Trends Immunol. 2011. V. 32. P. 402.
<https://doi.org/10.1016/j.it.2011.06.006>
9. *Hales B.J., Martin A.C., Pearce L.J. et al.* // J. Allergy Clin. Immunol. 2006. V. 118. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.jaci.2006.04.001>
10. *Weghofer M., Thomas W.R., Kronqvist M. et al.* // Eur. J. Clin. Invest. 2008. V. 38. P. 959.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2362.2008.02048.x>
11. *King C., Brennan S., Thompson P.J., Stewart G.A.* // J. Immunol. 1998. V. 161. P. 3645.
12. *Sun G., Stacey M.A., Schmidt M. et al.* // J. Immunol. 2001. V. 167. P. 1014.
<https://doi.org/10.4049/jimmunol.167.2.1014>
13. *Lin Y.-P., Nelson C., Kramer H., Parekh A.B.* // Mol. Cell. 2018. V. 70 (2). P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.molcel.2018.03.025>
14. *Ivanciuc O., Schein C.H., Braun W.* // Bioinformatics. 2002. V. 18. № 10. P. 1358.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/18.10.1358>
15. *Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al.* // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. P. 271.
<https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
16. *Smith W.A., Thomas W.R.* // Clin. Exp. Allergy. 1996. V. 26. P. 571.
17. *Bouaziz A., Walgraffe D., Bouillot C. et al.* // Clin. Exp. Allergy. 2015. V. 45. P. 823.
<https://doi.org/10.1111/cea.12452>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.54

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ Zn

© 2023 г. П. Л. Подкур^{1,2}, И. С. Волчков^{1,*}, М. Д. Павлюк¹, В. Б. Кварталов¹,
Р. Б. Моргунов³, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: volch2862@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 12.08.2022 г.

Модифицированным методом Обреимова–Шубникова получены поликристаллические слитки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005, 0.03, 0.05$). Отобранные монокристаллические блоки изучены методами рентгенофазового анализа, измерения электрических характеристик и магнитометрии. Исследована концентрационная зависимость изменения магнитных и электрических свойств кристаллов. Установлено, что при концентрации Zn ($x = 0.03, 0.05$) наблюдается ферромагнитное упорядочение в кластерах (включениях), содержащих железо и/или никель при 2 К, чего не наблюдается на образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005$).

DOI: 10.31857/S0023476123010216, EDN: DQOFHG

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия CdTe является представителем класса широкозонных полупроводников и выделяется среди аналогов целым рядом свойств. Так, высокая плотность (5.85 г/см^3) и атомные номера компонентов, образующих CdTe (48 и 52 соответственно), приводят к высокому коэффициенту фотоэлектрического поглощения [1]. Высокая поглощающая способность материала позволяет создавать на его основе детекторы для широкого диапазона энергий от 0.005 до 10 МэВ [2], а возможность использования элементов меньших размеров приводит к увеличению пространственного разрешения и, соответственно, качества изображения [3–5]. Детекторы на основе CdTe применяются в ряде областей, таких как ядерный мониторинг [6], компьютерная томография [7, 8], в системах безопасности [9], спектрометрах/телескопах для рентгеновской визуализации (STIX) [10], а также для оснащения экспериментальных станций на источниках синхротронного излучения [1, 8, 11, 12, 17]. Важным преимуществом детекторов на основе CdTe является возможность работы при комнатной температуре [12]. Получение высокоомного монокристаллического материала на основе CdTe , необходимого для использования в качестве детекторного материала, весьма сложная, но чрезвычайно актуальная задача.

В общем случае широкозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны $E_g > 1 \text{ эВ}$ должны обладать низкой проводимостью и являться диамагнитными. Это справедливо для идеальных стехиометрических кристаллов. Однако в реальности соединения $A_{II}B_{VI}$ являются фазами переменного состава, и отклонение состава кристаллов от стехиометрического вызывает образование собственных дефектов, таких как вакансии и межузельные атомы, и может приводить к изменению физических характеристик кристаллов. К таким же изменениям может приводить легирование различными примесями в процессе роста кристаллов CdTe , в результате которого отклонение от стехиометрического состава происходит путем образования дефектных комплексов, имеющих в своем составе примесные дефекты. Согласно [13–16] соединения на основе CdTe могут проявлять ферромагнитные свойства, обусловленные кластерами легирующего компонента. Поэтому определение связи между условиями роста и физическими свойствами полупроводниковых кристаллов представляет практический интерес.

В настоящее время кристаллы CdTe чаще применяют не в чистом виде, а в виде твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ — перспективного материала для изготовления детекторов ионизирующего излучения, работающего при комнатной температуре.

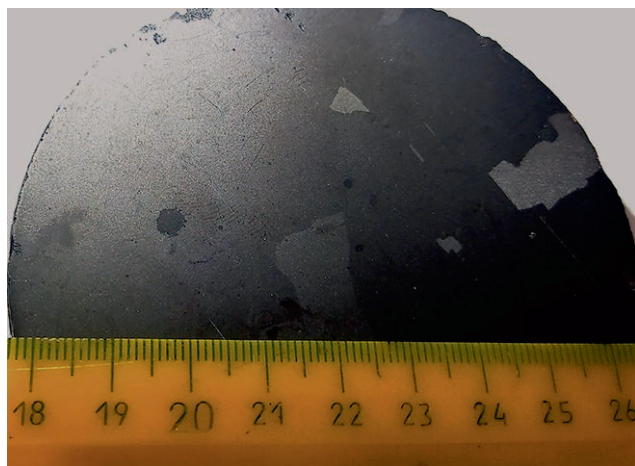


Рис. 1. Поликристаллический слиток образца CdZnTe. Хорошо заметна блочная структура слитка.

Введение Zn стабилизирует кадмиевую подрешетку CdTe [18, 19], улучшая структурные характеристики получаемых кристаллов. Данное соединение образует непрерывный ряд твердых растворов в квазибинарной системе CdTe–ZnTe [20], при этом увеличение концентрации Zn приводит к увеличению температуры плавления расплава. Поэтому качество кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ будет существенно зависеть от условий роста. Замещение в структуре CdTe атомов Cd атомами Zn позволяет увеличить ширину запрещенной зоны от 1.50 до 1.65 эВ при содержании Zn $x = 0.10$ и повысить удельное сопротивление кристаллов до 10^{11} Ом см [21–23]. Повышение содержания Zn в твердом растворе более чем $x > 0.12$ приводит к заметному ухудшению микроструктуры кристаллов [12], что обусловлено фазовой микронеоднородностью. То есть собственные и примесные дефекты в кристаллах приводят к изменению не только электрических [24], но и магнитных свойств [13]. Таким образом, для получения монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с высоким структурным совершенством необходим прецизионный контроль концентрации Zn в кристаллах, чтобы не возникало деградации физических свойств. Для решения этой задачи требуются более подробные исследования зависимости свойств соединения $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от его дефектной структуры, в том числе при низких концентрациях Zn, что и является целью данной работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали поликристаллические слитки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005, 0.03, 0.05$), полученные модифициро-

ванным методом Обреимова–Шубникова [12, 25]. Шихта, используемая в процессе роста, состояла из предварительно синтезированного теллурида кадмия, к которому добавляли необходимое количество металлического Zn (марка ЧДА). Благодаря разработанной методике очистки исходных веществ элементарные Cd и Te имели чистоту не менее 10^{-7} мас. % [12, 26]. Элементный примесный состав образцов и содержание Zn контролировали методами энерго-дисперсионного анализа (ЭДС) с использованием растрового электронного микроскопа JCM-6000 PLUS Jeol (Япония) с приставкой для ЭДС-анализа и масс-спектрометром (МС) iCapQc Thermo Scientific (США) с ионизацией в индуктивно связанной плазме. Масс-спектрометр позволяет определять концентрации элементов в следовых количествах вплоть до 10^{-10} – 10^{-12} мас. %. Точный контроль примесного состава необходим из-за значительного влияния, оказываемого примесями на электрические и магнитные свойства кристаллов на основе CdTe [14–16, 27]. Фазовый состав выращенных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре Miniflex 600 Rigaku (Япония, CuK_α -излучение) при комнатной температуре. Зависимости магнитного момента от поля $M(H)$ при разных температурах и его температурные зависимости $M(T)$ были получены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS XL (Quantum Design, США) в диапазоне $T = 2$ –350 К и $H = \pm 50$ кЭ. Выявленная блочность (рис. 1) связана с тепловыми условиями кристаллизации при монотонном охлаждении слитка со скоростью 3 К/ч. Все исследуемые кристаллы являлись кристаллами p -типа. Для исследований отбирали монокристаллические блоки, которые шлифовали и полировали. Образцы для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) представляли собой срезки двух монокристаллических блоков. Во избежание пробоя по границе блоков каждый участок обрабатывали по отдельности. Для измерения ВАХ образцы размером $5 \times 5 \times 2$ мм³ с золотыми электродами, нанесенными из водного раствора AuCl_3 на рабочие поверхности, образованные сколами по плоскостям спайности (110), помещали в светопроницаемую камеру. Перед непосредственным снятием ВАХ кристаллы выдерживали в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа на Zn, Fe и Ni в выращенных кристаллах, усредненные по областям, представлены табл. 1. Содержание остальных элементов в исследуемых кристаллах было ниже пределов чувствительности используемых методов. Присутствие элементов подгруппы железа вызвано использованием Zn низкой чистоты.

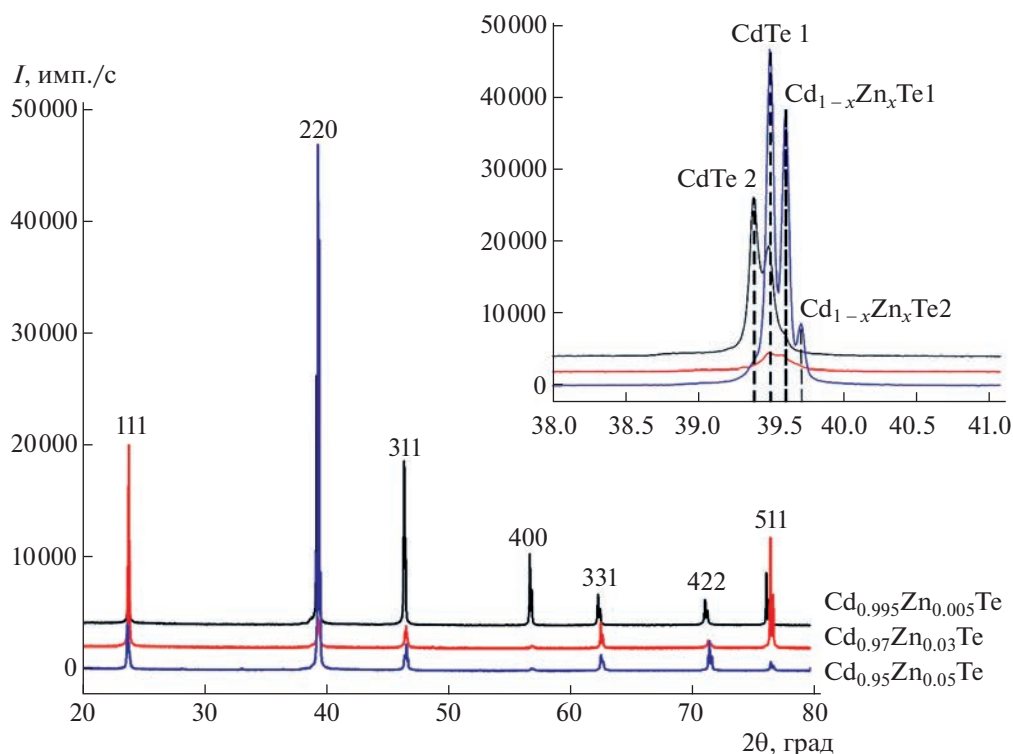
Таблица 1. Примесный состав кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Элемент	Содержание примеси в исследуемом образце, ат. %					
	$\text{Cd}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{Te}$		$\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$		$\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	
	ЭДС	МС	ЭДС	МС	ЭДС	МС
Zn		0.00038	1.6	1.61	2.38	2.52
Fe		0.00114		0.00226		0.00076
Ni		0.00082		0.00045		0.00079

ты, который не подвергался предварительной химической очистке. Содержание Zn в кристаллах оказывается существенно ниже вследствие более низкой температуры плавления Zn в сравнении с CdTe.

На рис. 2 представлены результаты РФА исследуемых образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Выращенные кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ имеют структурный тип сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$). CdZnTe является бинарным соединением, представляющим собой твердый раствор CdTe + ат. % ZnTe. Поэтому процессы постростового охлаждения происходят аналогично тому, как они протекают в CdTe. Разные кристаллические блоки имели различный химический состав, что связано с особенностью кристаллизации твердого раствора. Так, в образ-

це $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005$) присутствовали две кубические фазы CdTe с различными параметрами решетки ($a = 0.649$ и $a = 0.6481$ нм соответственно), в то время как образцы с $x = 0.03$ и 0.05 содержали одну и две фазы CdZnTe соответственно. Смещение пиков новой фазы в сторону больших углов с увеличением концентрации Zn свидетельствует об уменьшении параметра элементарной ячейки согласно правилу Вегарда, поскольку атомный радиус Zn (0.139 нм) меньше радиуса Cd (0.158 нм). Наличие в соединении фазовых переходов первого рода является причиной возникновения ряда трудностей при получении кристаллов с заданным химическим составом. Известно [12], что при охлаждении кристалла в интервале температур фазового перехода (рис. 3) появлению новой фазы сопутствует резкое изменение состава


Рис. 2. Рентгенограммы порошка кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005, 0.03, 0.05$). На врезке увеличенная область $2\theta = 38^\circ\text{--}41^\circ$.

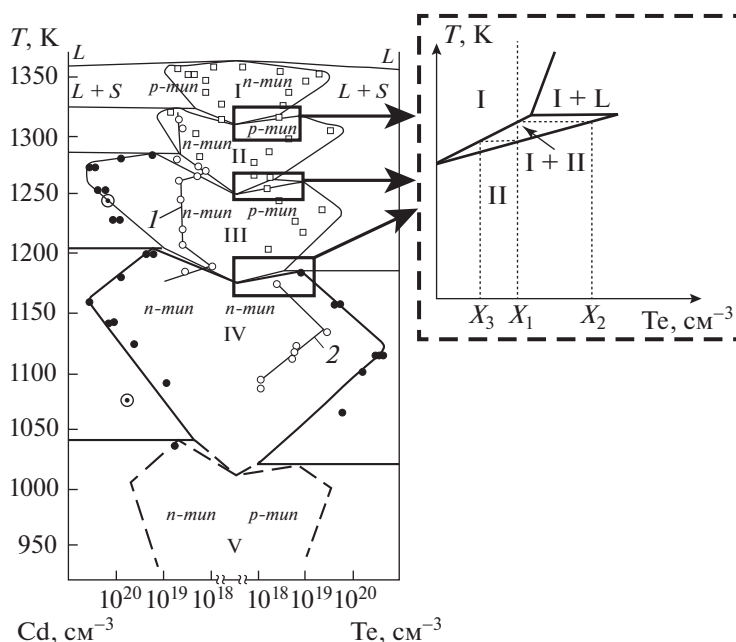


Рис. 3. Схематическое изображение на диаграмме фрагмента двухфазного состояния в интервале температур фазового перехода в процессе охлаждения кристалла CdTe [27, 28].

ва, т.е. исходный состав кристалла (фаза I) меняется при образовании фазы II от величины X_1 до величины X_2 . Изменение состава фазы II происходит при условии установления равновесия между твердыми фазами I и II, реализация которого возможна при очень низких скоростях охлаждения кристалла. При этих условиях обеспечивается диффузия атомов избыточного компонента из питающей фазы I к зарождающейся фазе II. Однако исходный состав (X_2) фазы II не остается постоянным и по мере ее образования в условиях медленного охлаждения стремится к величине (X_1). Можно предположить, что по аналогии с зарождением кристалла из жидкой фазы зарождение новой фазы происходит в объеме фазы I в местах скопления точечных и структурных дефектов. Таким образом, медленное охлаждение кристалла в интервале температур фазового перехода должно сопровождаться диффузионными потоками избыточного компонента, что в дальнейшем станет определяющим для электромагнитных свойств.

Электрические характеристики образцов, измеренные с помощью снятия ВАХ, показали, что образец $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005$) является низкоомным ($\sim 4 \times 10^3$ Ом см). Это связано с медленным охлаждением кристалла в интервале температур фазового перехода, и зарождение кристалла сопровождается диффузионными потоками избыточного компонента, которые в связи с постоянно изменяющейся концентрацией приводят к возникновению преципитатов и концентрацион-

ной микронеоднородности в кристалле. В результате возникает состояние очень высокого разупорядочения, в котором часть атомов попадает в междоузлия, образуя одновременно вакансии, занимающие не свойственные им узлы решетки. Это, в свою очередь, приводит к неоднородности электрических и оптических свойств кристалла. Образцы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ имели смешанную блочную структуру. Так, блоки, состоящие из фазы CdTe, имели меньшее электрическое сопротивление ($\sim 4 \times 10^7$ и $\sim 2 \times 10^8$ Ом см для $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ соответственно), чем блоки, состоящие из CdZnTe ($\sim 6 \times 10^8$ и $\sim 5 \times 10^8$ Ом см для $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ соответственно).

Для измерений магнитного момента образцы вырезали из центра слитка таким образом, чтобы в них присутствовали два монокристаллических блока. На рис. 4 представлены температурные зависимости магнитного момента кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в продольном магнитном поле 1 кЭ, ориентированном параллельно плоскости (110) кристаллов (с погрешностью $\pm 10^\circ$). Зависимости были получены в процессе нагрева образца, предварительно охлажденного в нулевом поле до 2 К.

Все исследуемые образцы имели отрицательный магнитный момент, поскольку являются диамагнетиками. При этом при критической температуре $T_{\text{crit}} \sim 245$ К на образце $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ наблюдается резкий скачок магнитного момента, который может быть связан с фазовым переходом. Наблюдаемое резкое увеличение магнитного

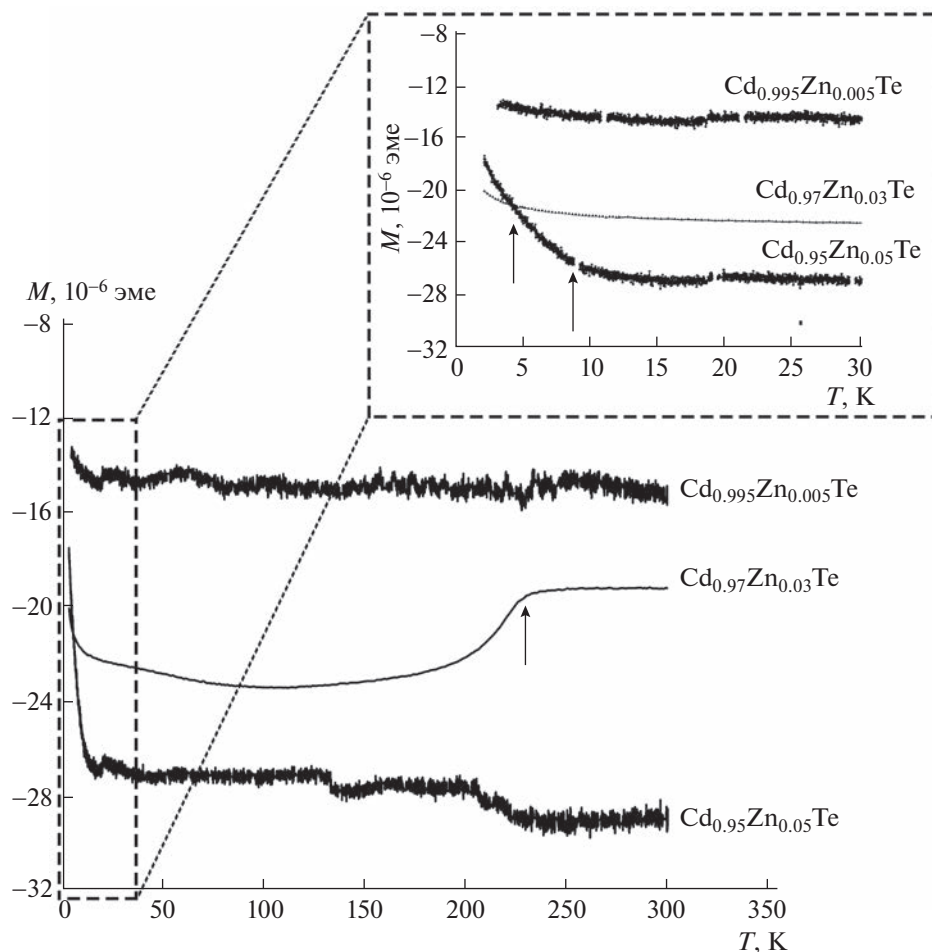


Рис. 4. Температурные зависимости магнитного момента образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в магнитном поле, направленном вдоль плоскости (110) при 1 кЭ. На врезке увеличенная область в диапазоне температур 0–30 К.

момента при охлаждении ниже температуры $T_{\text{crit}} \sim 11$ К в образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.03, 0.05$) было обнаружено и в [13], где связывали схожие аномалии магнитных свойств материалов с дефектами решетки, а именно с магнитными кластерами, образованными донорно-акцепторными парами типа (вакансии по Cd и Zn, замещающий Cd: $V_{\text{Cd}}-\text{Zn}_{\text{Cd}}$), дающими незначительный вклад в магнитный момент при высоких температурах в силу их малой концентрации. Однако при низких температурах в соответствии с законом Кюри их магнитный момент начинает сильно возрастать. При этом магнитные свойства образцов сильно не изменяются с увеличением содержания Zn, что в [13] связывают с вхождением в решетку атомов Zn, приводящим как к изменению электрического сопротивления [28], так и к магнитному упорядочению дефектов замещения после достижения определенной концентрации Zn. В данном случае этого упорядочения не наблюдается из-за малых концентраций Zn в исследуемых кристаллах. Более того, наблюдается уменьшение намаг-

нитненности с ростом содержания Zn, что коррелирует с увеличением электрического сопротивления при увеличении концентрации Zn.

При вычете диамагнитной составляющей кристаллической решетки петли гистерезиса $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при 2 К имеют вид ферромагнитной петли (рис. 5б, 5в). Причем насыщение в образцах $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ наблюдается значительно раньше. В образцах $\text{Cd}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{Te}$ гистерезис не наблюдается. Наличие гистерезиса объясняется ферромагнитным упорядочением в кластерах (включениях), содержащих железо и/или никель. Отсутствие ферромагнитных петель гистерезиса для образцов $\text{Cd}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{Te}$, по-видимому, объясняется особенностями условий роста, так как, несмотря на наличие примеси железа и никеля (табл. 1), не наблюдается агрегирования примесей Fe и Ni в кластеры. Косвенно это предположение подтверждается температурными зависимостями магнитного момента образцов (рис. 4), где на образцах $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ и

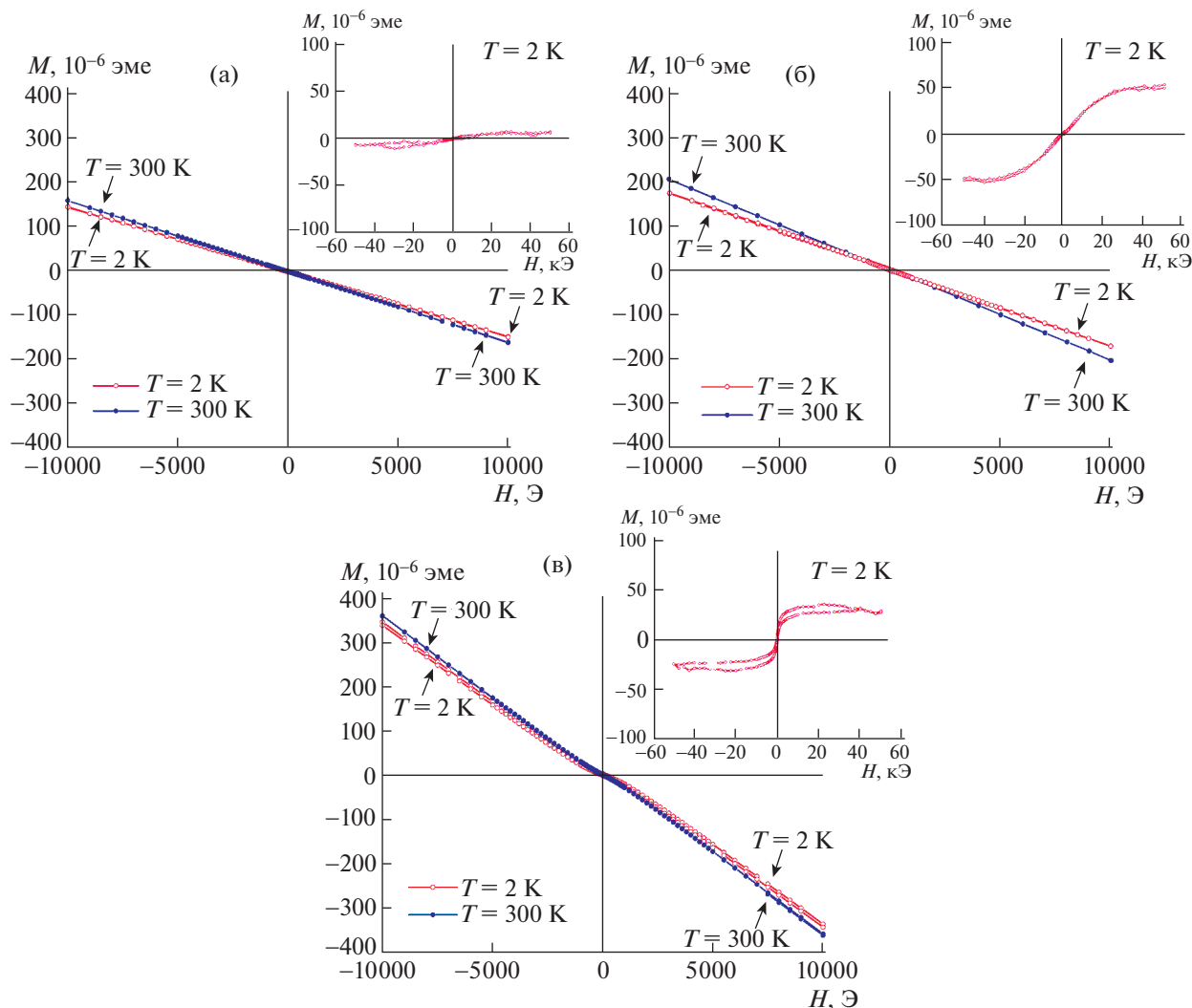


Рис. 5. Петли гистерезиса образцов $\text{Cd}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{Te}$ (а), $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ (б) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (в) при температурах 2 и 300 К. На врезках петли гистерезиса при 2 К за вычетом диамагнитного вклада кристаллической решетки.

$\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ наблюдается рост магнитного момента. В случае образца $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ наблюдаемый рост более значителен. Для точного анализа происхождения ферромагнетизма, а также определения возможной анизотропии магнитных свойств необходимы дополнительные исследования при различной ориентации образца в магнитном поле. Для данных образцов подобные эксперименты не проводились в виду разориентировки монокристаллических блоков друг относительно друга. При анализе полученных данных можно утверждать, что кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05$) обладают электрическими и магнитными свойствами, характерными для кристаллов CdZnTe [12, 13]. В кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.03$) не наблюдается ярко выраженных свойств CdZnTe , несмотря на наличие фазы CdZnTe , которая не является стабильной. Формирования устойчивой

фазы CdZnTe не происходит из-за условий роста кристаллов ввиду сложности диффузионных процессов роста. Очевидно, что по аналогии с механизмом образования фаз в $\text{Cd}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{Te}$, описанным выше, в процессе посткристаллизационного монотонного охлаждения закалка кристалла происходит не в однофазной, а в двухфазной области. В случае кристаллов $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ из-за малой концентрации Zn в процессе роста не происходит образования стабильной фазы CdZnTe .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированным методом Обреимова–Шубникова получены поликристаллические слитки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.005, 0.03, 0.05$). Отобранные монокристаллические блоки изучены комплексом методов рентгенофазового анализа, измере-

ния электрических характеристик и магнетизма. Исследована концентрационная зависимость изменения магнитных и электрических свойств кристаллов. Разные кристаллические блоки, закаляемые в процессе постростового охлаждения, имели различный химический состав, что подтверждено методом рентгеновского анализа. Для кристаллов CdZnTe с концентрацией ($x = 0.03$) образования устойчивой фазы CdZnTe не наблюдается. Установлено, что уже при концентрациях Zn ($x = 0.03, 0.05$) наблюдается ферромагнитное упорядочение в кластерах (включениях), содержащих железо и/или никель при 2 К, что позволяет рассматривать данные кристаллы как перспективные в качестве элементов спинтроники, а также расширяет спектр применения кристаллов CdZnTe и требует дальнейшего изучения кристаллов CdZnTe , легированных ионами подгруппы железа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Работа Р.Б. Моргунова выполнена при поддержке Института проблем химической физики (в рамках тематической карты АААА-А19-119111390022-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Owens A., Peacock A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 531. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071>
2. Takeda S. Experimental study of a Si/CdTe semiconductor Compton camera for the next generation of gamma-ray astronomy / Ph. D. Thesis. University of Tokyo. 2009.
3. Hubbell J.H., Seltzer S.M. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest // National Institute of Standards and Technology. 2004. NISTIR 5632. <https://doi.org/10.18434/T4D01F>
4. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E. et al. // Sensors. 2009. V. 9 № 5. P. 3491. <https://doi.org/10.3390/s90503491>
5. Duarte D.D. Edge effects in a pixelated CdTe radiation detector / Ph. D. Thesis. University of Surrey. 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20470.86081>
6. Chaouai Z., Daniel G., Martinez J.M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1033. P. 166670. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166670>
7. Clements N., Richtsmeier D., Hart A., Bazalova-Carter M. // J. Instrumentation. 2022. V. 17. P. 1004. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/17/01/P01004>
8. Brombal L., Donato S., Brun F. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 1068. <https://doi.org/10.1107/S1600577518006197>
9. Chen Y., Wang X., Song Q. et al. // AIP Adv. 2018. V. 8. P. 105113. <https://doi.org/10.1063/1.5052027>
10. Krucker S., Benz A.O., Hurfordal G.J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2013. V. 732. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.05.050>
11. Krause L., Tolborg K., Gronbech T.B.E. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 635. <https://doi.org/10.1107/S1600576720003775>
12. Павлюк М.Д. Дис. “Детекторные кристаллы на основе CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов”... канд. физ.-мат. наук. М.: ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 2020.
13. Шалдин Ю.В., Вархульска И., Рабаданов М.Х., Комарь В.К. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. С. 300.
14. Raiss A.A., Sbai Y., Bahmad L., Benyoussef A. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 385. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.02.077>
15. Goumrhar F., Bahmad L., Mounkachi O., Benyoussef A. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 428. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.041>
16. Chavan K.T., Chandra S., Kshirsagar A. // Mater. Today Commun. 2022. V. 30. P. 103104. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103104>
17. Allahgholi A., Becker J., Delfs A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 942. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.06.065>
18. Zerrai A., Cherkaoui K., Marrakchi G. et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. P. 646. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00763-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00763-5)
19. Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Patriarche G. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 117. P. 10. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90707-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90707-P)
20. Аветисов И.Х. Дис. “Физико-химические основы технологии кристаллических халькогенидов кадмия и цинка с контролируемой стехиометрией” ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
21. Косяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В., Маслянчук О.Л. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. С. 1323.
22. Prokesch M., Szeles C. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 014503. <https://doi.org/10.1063/1.2209192>
23. Кондрик А.И. // Функциональная микроэлектроника. 2004. № 6. С. 17.
24. Pavlyuk M.D., Subbotin I.A., Kanevsky V.M., Artemov V.V. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.046>
25. Ivanov Yu.M. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 194. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00620-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00620-4)
26. Павлюк М.Д., Каневский В.М., Иванов Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 1082. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13080187>
27. Кондрик А.И., Ковтун Г.П. // Материалы электроники. 2019. № 4–5. С. 43. <https://doi.org/10.15222/TKEA2019.5-6.43>
28. Ivanov Yu.M., Artemov V.V., Kanevsky V.M. et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 27. P. 371. <https://doi.org/10.1051/epjap:2004086>
29. Комарь В.К., Наливайко Д.П., Герасименко А.С. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтр. исследования 2002. Т. 3. С. 94.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.133.1; 53.096

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АНОМАЛИЯ АНИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ LaF_3

© 2023 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 01.09.2022 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована анионная электропроводность $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла суперионного проводника LaF_3 в широком интервале температур 312–1073 К. Электрофизические измерения проводились в защитной атмосфере азота. В изученном температурном интервале значения σ_{dc} изменяются от 1.5×10^{-5} до 7×10^{-2} См/см (в $\sim 5 \times 10^3$ раз). Обнаружена высокотемпературная аномалия на температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при $T_0 \approx 970$ К, которая указывает, по видимому, на начало размытого (фарадеевского) фазового перехода в структуре тисонита LaF_3 .

DOI: 10.31857/S0023476123010253, EDN: DQZAOR

ВВЕДЕНИЕ

Трифторид лантана LaF_3 является одним из интереснейших и важнейших соединений во фторидном материаловедении. Он широко применяется в научных и прикладных областях: ионике твердого тела, волоконной оптике, люминесцентных лампах, радиационном оборудовании, производстве фторидных стекол, при получении металлического La и др. Трифторид LaF_3 и твердые растворы на его основе являются фторпроводящими суперионными проводниками, обладающими высокой анионной и низкой электронной проводимостью [1–8]. Монокристаллы, керамики и пленки суперионного проводника LaF_3 , слабо растворимого в воде и минеральных кислотах, применяются во фторид-селективных сенсорах для определения фтора в жидкостных и газовых средах [9–11]. Гетеровалентные твердые растворы на основе LaF_3 широко используются как твердые электролиты во фтор-ионных источниках тока нового поколения [12–14].

Фторид лантана получают разными способами: воздействием фтора на металлический лантан, реакцией плавиковой кислоты HF с оксидом, гидроксидом или сульфидом лантана и др. [15]. Монокристаллы LaF_3 выращивают, как правило, из расплава методами направленной кристаллизации Бриджмена или Чохральского [16, 17].

Трифторид лантана является родоначальником структурного типа тисонита (tysonite). С кристаллохимической точки зрения он диморфен и имеет низкотемпературную тригональную (пр. гр. $P\bar{3}c1$)

и высокотемпературную гексагональную (пр. гр. $P6_3/mmc$) модификации [18–20]. Введение высокой концентрации вакансий фтора путем гетеровалентных замещений стабилизирует гексагональную модификацию тисонита [21, 22].

В [23] методом термического анализа в трифторидах редкоземельных элементов RF_3 ($R = \text{La–Nd}$) обнаружены незадолго до плавления размытые (фарадеевские) фазовые переходы (РФП). В кристаллах LaF_3 и CeF_3 существование РФП подтверждено исследованиями упругих свойств [24] и молекулярной динамики [25].

Ранее РФП были обнаружены и подробно изучены в дифторидах MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$) со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [26–29]. В этих исследованиях показано, что РФП занимают некоторый интервал температур и относятся к фазовым переходам второго рода “порядок–беспорядок”. Во флюоритовых кристаллах MF_2 существование РФП связывают с разупорядочением анионной подрешетки (степень разупорядочения низкая 1–5% [30]), сопровождающимся образованием дефектов Френкеля – межузельных ионов F_i' и вакансий фтора $V_F^\bullet$. Существование РФП во флюоритовых структурах проявляется в виде аномалии на температурной зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ [26, 27]. В области РФП на графике $\lg \sigma_{dc} T$, $1/T$ имеет место изгиб в сторону уменьшения энthalпии активации ионного переноса.

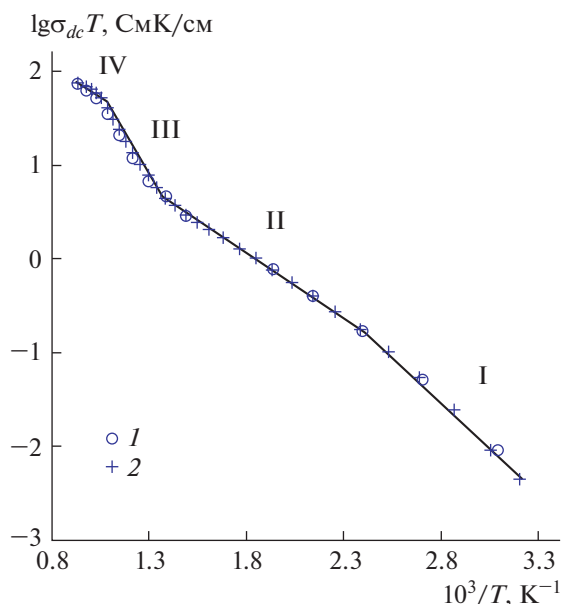


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла LaF_3 в широком интервале температур (участки I–IV): 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

Высокотемпературных данных по электропроводности и диффузии фтора в кристаллах LaF_3 получено немного [7, 31–36]. В [32, 37] рассмотрен высокотемпературный анионный (фторный) перенос в кристаллическом и расплавленном состояниях соединения LaF_3 . При этом опубликованные кондуктометрические и диффузные данные не воспроизводятся ни при температурном циклировании кристаллов [7, 33], ни в измерениях кристаллов разными научными группами [7, 21, 34–37]. Основными причинами невоспроизводимости экспериментальных данных являются реакция пирогиридолиза, присущая всем фторидам при высоких температурах, и разная термическая предыстория исследуемых образцов. Поэтому представляет интерес провести детальное исследование температурной зависимости анионной проводимости кристаллов LaF_3 в области высоких температур.

Целью работы является попытка обнаружить проявление размытого (фарадеевского) фазового перехода в высокотемпературном исследовании анионной проводимости кристаллов тисонита LaF_3 . Выбор трифторида лантана обусловлен тем, что он наиболее устойчив к пирогиридолизу среди трифторидов РЗЭ [38, 39].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Попытка проведения высокотемпературных измерений электропроводности LaF_3 была пред-

принята в [31], но кондуктометрические данные при температурах >900 К не воспроизводились из-за сильного пирогиридолиза монокристаллического образца. В данной работе использовались специальные меры для минимизации влияния пирогиридолиза трифторида лантана на высокотемпературные электрофизические процессы (монокристаллический образец оптического качества, защитная атмосфера сухого инертного газа (азота), импедансная спектроскопия для определения истинного сопротивления кристалла). Монокристалл LaF_3 выращивался из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена по вакуумной технологии (ГОИ, СПб). Методика роста кристаллов приведена в [38].

Статическую электропроводность σ_{dc} (dc – *direct current*) кристалла определяли из спектров импеданса ($1\text{--}1 \times 10^7$ Гц, 30 мВ, прибор Solartron 1260). Толщина образца – 1.4 мм, контакты – Ag, площадь электродов – 25 мм². Измерения ионной проводимости монокристалла LaF_3 проведены вдоль кристаллографической оси c пр. гр. $P\bar{3}c1$ в атмосфере азота при температурах 312–1073 К. Пирогиридолиз кристалла контролировали в ходе температурных кондуктометрических измерений по спектрам комплексного импеданса.

Объемное сопротивление кристалла R_b находили по пересечению годографа импеданса системы Ag|монокристалл LaF_3 |Ag с осью действительных сопротивлений. Величину σ_{dc} рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S). \quad (1)$$

Подробное описание экспериментальной установки дано в [40]. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов указывает на преимущественный ионный характер электропроводности. Вкладом электронной и катионной проводимостей в общую электропроводность кристаллов LaF_3 можно пренебречь [41, 42]. Собственная электропроводность кристаллов LaF_3 связана со структурным и динамическим разупорядочением анионной (фторной) подрешетки [7, 33, 36].

Параметры ионного транспорта определяли из температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ по уравнению Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma/kT), \quad (2)$$

где σ_0 и ΔH_σ – предэкспоненциальный множитель и энтальпия активации ионной проводимости соответственно.

Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристалла LaF_3 в интервале 312–1073 К в цикле нагрев–охлаждение показана на рис. 1. Кондуктометрические данные хорошо воспроиз-

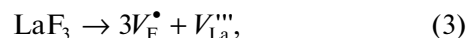
Таблица 1. Параметры участков температурной зависимости ионной проводимости для кристалла LaF_3 в цикле нагрев–охлаждение

Участок кривой $\sigma_{dc}(T)$	Интервал ΔT , К	Множитель σ_0 , СмК/см	Энтальпия ΔH_σ , эВ
I	312–419	8.6×10^3	0.385 ± 0.02
II	419–723	3.2×10^2	0.27 ± 0.01
III	723–973	1.4×10^5	0.65 ± 0.02
IV	973–1073	6.9×10^2	0.205 ± 0.05

водятся в режимах нагрева и охлаждения. Температурную зависимость $\sigma_{dc}(T)$ можно разделить на четыре участка, обозначенные на рис. 1 римскими цифрами I–IV. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля, рассчитанные для каждого участка, приведены в табл. 1.

На рис. 2 более детально показана зависимость $\sigma_{dc}(T)$ кристалла LaF_3 при высоких температурах (участки III и IV). Можно видеть, что при $T > 970$ К наблюдается отклонение линии вниз от аррениусовского поведения, при этом величина σ_{dc} достигает $\sim 10^{-1}$ См/см. Такая ситуация аналогична данным σ_{dc} для флюоритовых кристаллов MF_2 [26–29].

При низких температурах собственные дефекты в структуре тисонита LaF_3 образуются одновременно в анионной и катионной подрешетках по механизму Шоттки [43, 44],



где $V_{\text{F}}^\bullet$ – вакансии фтора, $V_{\text{La}}^{\bullet\bullet}$ – вакансии лантана. Но при высоких температурах (> 1150 К) доминирующими собственными дефектами становятся уже анионные дефекты Френкеля [32, 45–48]:



где антифренкелевская пара дефектов $V_{\text{F}}^\bullet$ – вакансия фтора и F_i' – межузельный ион фтора. В плотноупакованной тисонитовой структуре однозарядные вакансии $V_{\text{F}}^\bullet$ более подвижны, чем трехзарядные вакансии $V_{\text{La}}^{\bullet\bullet}$ и межузельные дефекты F_i' .

По аналогии с флюоритовыми кристаллами MF_2 можно предположить, что высокотемпературная аномалия проводимости в LaF_3 указывает на начало РФП, связанного с образованием дефектов Френкеля. Наблюдаемое (воспроизводимое при высоких температурах $T > 900$ К) аномальное поведение температурной зависимости проводимости кристалла LaF_3 , по-видимому, связано с началом РФП в тисонитовой структуре. Данные термического анализа [23], бриллюэновского рассеяния света (измерение упругих коэффициентов) [24] и метода молекулярной динамики [25] подтверждают существование РФП в трифториде лантана. Предполагают [23], что фазовый переход между тисонитовыми структурными формами является размытым, занимает некоторый интервал температур и относится к фазовым переходам второго рода. РФП в кристаллах LaF_3 начинает проявляться при 1000–1100 К (аномалия на кривой упругих свойств [24], метод молекулярной динамики [25]) и завершается к области температур 1650 ± 25 К (максимум на кривой теплоемкости, расположенный сравнительно недалеко от точки плавления 1773 ± 8 К [23]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии проведены исследования высокотемпературной анионной электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла LaF_3 . Получена воспроизводимость электрофизических данных в цикле нагрев–охлаждение. В интервале 312–1073 К проводимость σ_{dc} изменяется в $\sim 5 \times 10^3$ раз, достигает значения 7×10^{-2} См/см при 1073 К. Впервые обнаружена высокотемпературная аномалия на температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при $T_0 \approx 970$ К, которая связана, по-видимому, с началом РФП в кристаллах тисонита LaF_3 .

Автор выражает благодарность О.В. Глумову (СПбУ, Санкт-Петербург) за предоставленный для исследований кристалл LaF_3 .

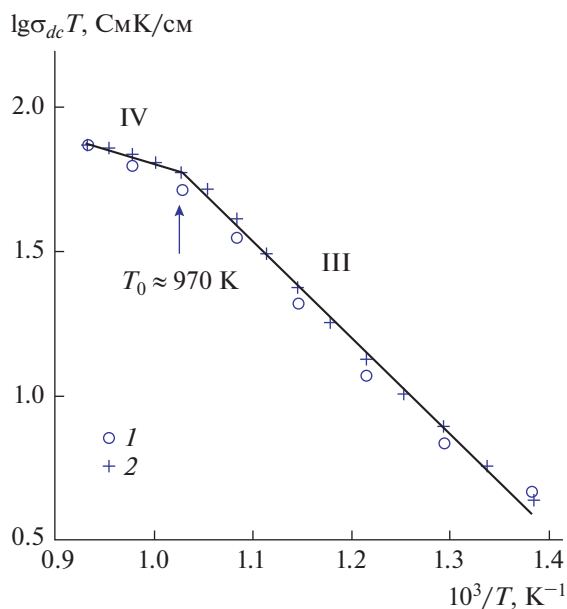


Рис. 2. Высокотемпературная часть зависимости $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла LaF_3 (участки III и IV): 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamanaka T., Nakamoto H., Abe T. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 3092. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02068>
2. *Gulina L.B., Schafer M., Privalov A.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 234702. <https://doi.org/10.1063/1.4937415>
3. *Wang J., Wang C., Sun X. et al.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 3795. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8944-x>
4. *Patro L.N., Kamala Bharathi K., Ravi Chandra Raju N.* // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 127. <https://doi.org/10.1063/1.4904949>
5. *Gaurkhede S.G.* // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2014. V. 5. P. 843.
6. *Kumar D.A., Selvasekarapandian S., Nithya H. et al.* // Ionics. 2012. V. 18. P. 461.
7. *Sinitsyn V.V., Lips O., Privalov A.F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. P. 1201. [https://doi.org/10.1016/s0022\(03\)00050-7](https://doi.org/10.1016/s0022(03)00050-7)
8. *Schoonman J., Oversluizen G., Wapennar K.E.D.* // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 211.
9. *Тураева М.С., Кот С.А., Глузов О.В., Мулин И.В.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 579.
10. *Fergus J.W.* // Sensors and Actuators. 1997. V. 42. P. 119.
11. *Frant M.S., Ross J.W.* // Science. 1966. V. 154. P. 1553.
12. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877.
13. *Nowroozi M., Irshad M., Mdaiyan P. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 5980.
14. *Потанин А.А.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
15. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Moscow Institute of Crystallography and Institut d’Estudis Catalans. Barcelona: Spain. 2000. 520 p.
16. *Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 756.
17. *Vasiliev V., Molina P., Nakamura M. et al.* // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 1710.
18. *Mansmann M.* // Z. Kristallogr. 1965. B. 122. № 5–6. S. 375.
19. *Schlyter K.* // Arkiv. Kemi. 1952. V. 5. P. 73.
20. *Болотина Н.Б., Черная Т.С., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 36.
21. *Болотина Н.Б., Черная Т.С., Калюканов А.И. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 391.
22. *Отрощенко Л.П., Александров Б.П., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 658.
23. *Greis O., Cader M.S.R.* // Termochim. Acta. 1985. V. 87. P. 145.
24. *Ngoepe P.E., Comins J.D.* // J. Less-Common Metals. 1989. V. 148. P. 375.
25. *Bulatov V.L., Grimes R.W., Harker A.H.* <http://www.tms.org./pubs/journals/JOM/9704/Bulatov1997>
26. *Eapen J., Annamareddy A.* // Ionics. 2017. V. 23. P. 1043.
27. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2022. Т. 64. № 7. С. 847. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52571.328>
28. *Dworkin A.S., Bredig M.A.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1277.
29. *Чеботин В.Н., Цидильковский В.И.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 651.
30. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
31. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 53. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46893.181>
32. *Воронин Б.М., Волков С.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 1. С. 54.
33. *Privalov A.F., Lips O., Fujara F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 4515.
34. *Roos A., Aalders A.F., Schoonman J. et al.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 571.
35. *Мулин И.В., Глузов О.В., Амелин Ю.В.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
36. *Chadwick A.V., Hope D.S., Jaroszkiewicz G., Strange J.H.* // Fast Ion Transport in Solids / Eds. Vashishta P. et al. Amsterdam: Elsevier North Holland, 1979. P. 683.
37. *Воронов В.М., Волков С.В.* // Расплавы. 2001. № 4. С. 38.
38. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Moscow Institute of Crystallography and Institut d’Estudis Catalans. Barcelona: Spain. 2001. 460 p.
39. *Раков Э.Г., Тесленко В.В.* Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 152 с.
40. *Sorokin N.I., Breiter M.W.* // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 241.
41. *Roos A., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 205.
42. *Wiemhofer H.D., Harke S., Vohrer U.* // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 433.
43. *Sher A., Solomon R., Lee K., Muller M.W.* // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 593.
44. *Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R. et al.* // Solid State Ionics 1984. V. 13. P. 191.
45. *Jordan W.M., Catlow C.R.A.* // Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater. 1987. V. 15. P. 81.
46. *Ngoepe P.E., Jordan W.M., Catlow C.R.A., Comins J.D.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3815.
47. *Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К., Шарипов Х.Т.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 745.
48. *Gotlib I.Yu., Piotrovskaya E.M., Murin I.V.* // Comput. Mater. Sci. 2006. V. 36. P. 73.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.015, 537.876

ОПТИЧЕСКИЕ ВЕНТИЛИ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛНАХ В РТ-СИММЕТРИЧНЫХ ГИРОТРОПНЫХ СТРУКТУРАХ. I. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

© 2023 г. А. Н. Фурс^{1,*}, А. В. Новицкий^{1,**}¹Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

*E-mail: FursAN@bsu.by

**E-mail: Novitsky@bsu.by

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Показано, что в сдвоенной РТ-симметричной гиротропной структуре, составленной из полубесконечных сред с противоположно направленными векторами гирации, параллельными плоскости раздела, по отношению к поверхностным электромагнитным волнам проявляются вентильные свойства. А именно, в одном из направлений вдоль границы раздела, перпендикулярном векторам гирации, возможно возбуждение поверхностной волны, а в противоположном — нет. Данная поверхностная электромагнитная волна является линейно поляризованной, а ее характерная глубина проникновения оказывается обратно пропорциональной малому параметру гирации.

DOI: 10.31857/S0023476123010095, EDN: DONREX

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наряду с поверхностными электромагнитными волнами (поверхностными поляритонами и плазмонами) [1] на границах раздела изотропных сред широко изучаются бездисперсионные поверхностные поляритоны или волны Дьяконова. Эти волны теоретически предсказаны в [2, 3] и экспериментально обнаружены сравнительно недавно [4]. Существование таких поверхностных волн обусловлено различием в анизотропии пограничных сред, и они все более привлекают внимание исследователей [5–8].

Условием возникновения волн Дьяконова может быть не только разная анизотропия пограничных сред, но и различие таких характеристик сред, как гиротропия, хиральность и др. Например, в [9, 10] теоретически предсказаны поверхностные волны на границах сдвоенных непоглощающих гиротропных сред с противоположно направленными векторами гирации, перпендикулярными к плоскости раздела. Как известно, для описания монохроматических электромагнитных полей в прозрачных гиротропных средах используются эрмитовы тензоры диэлектрической и магнитной проницаемостей ϵ и μ [11–13]. В [9] рассматривались полубесконечные пограничные среды с тензорами диэлектрической проницаемости

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_o + (\epsilon_e - \epsilon_o)\mathbf{c} \otimes \mathbf{c} + iG\mathbf{c}^\times, \\ \epsilon' &= \epsilon_o + (\epsilon_e - \epsilon_o)\mathbf{c} \otimes \mathbf{c} - iG\mathbf{c}^\times,\end{aligned}\quad (1)$$

которые различаются лишь знаками мнимых антисимметричных частей, ответственных за гиротропию. Здесь $\mathbf{c}^\times$ — антисимметричный тензор, дуальный вектору $\mathbf{c}$ [11], перпендикулярному к границе раздела, знак $\otimes$ обозначает тензорное произведение векторов, G — параметр гирации, $\pm G\mathbf{c}$ — векторы гирации. Гиротропные свойства, описываемые тензорами (1), характерны для магнитоупорядоченных сред [13]. Все направления распространения поверхностных волн равноправны в силу осевой симметрии рассматриваемой структуры, а характерная глубина проникновения поверхностных волн в каждую из пограничных сред при малых значениях параметра G , как показано в [9], обратно пропорциональна G^2 .

Систему сред, описываемых тензорами (1), можно отнести к РТ-симметричным системам, которые сейчас интенсивно изучаются [14–17] и имеют большие перспективы для практического применения в качестве одномодовых лазеров, когерентных идеальных поглотителей, сенсоров. Неоднородная среда является РТ-симметричной, если выполняется условие

$$\epsilon(-\mathbf{r}) = \epsilon^*(\mathbf{r}), \quad (2)$$

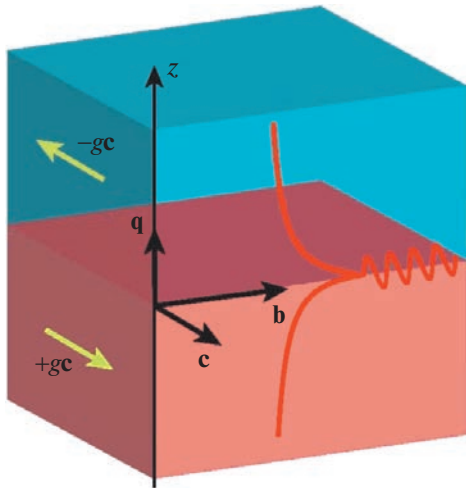


Рис. 1. Распространение поверхностной электромагнитной волны вдоль границы раздела гиротропных сред с векторами гирации $+gc$ и $-gc$.

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, а звездочка обозначает комплексное сопряжение. Очевидно, что для системы непоглощающих сред с тензорами (1) соотношение (2) выполняется. Отметим, что в литературе, как правило, рассматриваются РТ-симметричные структуры, включающие в себя одновременно поглощающие и усиливающие изотропные негиротропные среды, подчиняющиеся условию (2) для скалярной комплексной диэлектрической проницаемости. В [18] условие (2) дополняется условием $\kappa(-\mathbf{r}) = -\kappa^*(\mathbf{r})$ для параметра киральности κ , который предоставляет дополнительную степень свободы для управления рассеивающими свойствами РТ-симметричной системы, в том числе для детектирования энантиомеров [19]. Поверхностные плазмон-поляритоны не могут возникнуть на границе раздела РТ-симметричной системы полубесконечных негиротропных сред в силу (2), но могут возникнуть в многослойных структурах и на метаповерхности [20]. Исследования поверхностных электромагнитных волн на границах раздела анизотропных сред, образующих РТ-симметричную систему, в литературе не представлены.

Осевая симметрия распространения поверхностных электромагнитных волн нарушается, если вектор $\mathbf{c}$ не перпендикулярен границе раздела сред. Здесь исследуем случай, когда этот вектор лежит в плоскости раздела пограничных гиротропных сред. Вводя базис из единичных векторов $\mathbf{b}$, $\mathbf{q}$ и $\mathbf{a} = [\mathbf{bq}]$, связанный с поверхностной волной, можно записать

$$\mathbf{c} = \mathbf{b} \cos \alpha + \mathbf{a} \sin \alpha, \quad (3)$$

где квадратные скобки обозначают векторное произведение, вектор $\mathbf{b}$ определяет направление распространения поверхностной волны, $\mathbf{q}$ — век-

тор нормали к плоскости раздела, а α — угол между $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$. Одним из простейших является случай, когда $\alpha = \pm\pi/2$ ($\mathbf{c} = \pm\mathbf{a}$ или $\mathbf{b} = \pm[\mathbf{qc}]$, т.е. поверхностная волна распространяется перпендикулярно $\mathbf{c}$, как показано на рис. 1). На примере этого случая в данной работе устанавливается важное свойство поверхностных волн в двоянных РТ-симметричных гиротропных структурах — однонаправленность их распространения. А именно, если поверхностная волна может распространяться в некотором направлении, задаваемом вектором $\mathbf{b}$, то в противоположном направлении $-\mathbf{b}$ она распространяться не может. Таким образом, гиротропная структура выступает оптическим вентилям в отношении поверхностных волн. Данный эффект является следствием невязимных свойств гиротропных сред. Ранее вентиляный эффект для поверхностных электромагнитных волн обсуждался в [21] в случае фарадеевской среды, граничащей с изотропной средой. В [22] с использованием формализма матриц импеданса обсуждалась проблема существования поверхностных электромагнитных волн на плоских границах бианизотропных бикристаллов. Был рассмотрен пример с двумя поверхностными волнами в магнитооптически активном бикристалле, распространяющимися в заданном направлении, при невозможности распространения таких волн в противоположном направлении. В [23] подробно анализировалась возможность существования в магнитооптических структурах нескольких поверхностных волн с одинаковыми значениями тангенциального волнового числа.

В работе выведено дисперсионное уравнение для поверхностных волн, из которого следует указанная выше однонаправленность их распространения. Показано, что для случая $\alpha = +\pi/2$ ($\mathbf{b} = +[\mathbf{qc}]$) поверхностная волна оказывается линейно поляризованной, а ее характерная глубина проникновения в каждую из пограничных сред при малых значениях параметра гирации G обратно пропорциональна этому параметру. В то же время при $\alpha = -\pi/2$ ($\mathbf{b} = -[\mathbf{qc}]$) волна распространяться не может.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ И ДИСПЕРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОЛНЫ

Пусть ось z декартовой системы координат направлена вдоль единичного вектора $\mathbf{q}$ нормали к границе раздела гиротропных сред, а начало отсчета лежит на границе. Предполагаем, что среды с тензорами ϵ и ϵ' (1) располагаются в полупространствах $z < 0$ и $z > 0$ соответственно (далее все величины, относящиеся к среде в полупространстве $z > 0$, обозначим штрихами). Удобно вместо диэлектрических тензоров ϵ и ϵ' использовать обратные к ним тензоры

$$\begin{aligned}\varepsilon^{-1} &= a + (b - a)\mathbf{c} \otimes \mathbf{c} + ig\mathbf{c}^\times, \\ \varepsilon'^{-1} &= a + (b - a)\mathbf{c} \otimes \mathbf{c} - ig\mathbf{c}^\times, \quad \mathbf{q}\mathbf{c} = 0,\end{aligned}\quad (4)$$

где материальные параметры a , b и g несложным образом выражаются через ε_o , ε_e и G . Считаем, что величины a и b при заданной частоте электромагнитного поля ω положительны. Знак параметра гирации g в общем случае может быть как отрицательным, так и положительным. Не теряя общности, выбираем $g > 0$, поскольку при $g < 0$ можно воспользоваться преобразованиями $g \rightarrow -g$, $\mathbf{c} \rightarrow -\mathbf{c}$, не изменяющими вид тензоров (4).

Рассматриваемая здесь РТ-симметричная структура получается из образца однородного гиротропного материала при его разрезании плоскостью, содержащей вектор $\mathbf{c}$, и последующем развороте на 180° одной из получившихся половин вокруг направления $\mathbf{q}$, перпендикулярного $\mathbf{c}$.

Электромагнитное поле поверхностной электромагнитной волны является суперпозицией полей двух парциальных волн:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{s=1}^2 C_s \mathbf{H}_s \exp[ik(\mathbf{b} + \eta_s \mathbf{q})\mathbf{r} - i\omega t], \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{s=1}^2 C_s \mathbf{E}_s \exp[ik(\mathbf{b} + \eta_s \mathbf{q})\mathbf{r} - i\omega t],\end{aligned}\quad (5)$$

где единичный вектор $\mathbf{b}$ определяет направление распространения волны, k — волновое число, C_s — весовые коэффициенты парциальных волн, $\mathbf{H}_s$ и $\mathbf{E}_s$ — их векторные амплитуды. Комплексные параметры η_s характеризуют локализацию поля неоднородных парциальных волн вблизи границы раздела, и для того, чтобы при $z \rightarrow -\infty$ ($z < 0$) электромагнитное поле исчезало, необходима отрицательность мнимых частей этих параметров — $\text{Im } \eta_s < 0$.

В полупространстве $z > 0$ электромагнитное поле описывается напряженностями $\mathbf{H}'(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{E}'(\mathbf{r}, t)$, выражения для которых такие же, как и (5), с заменой величин C_s , η_s , $\mathbf{H}_s$ и $\mathbf{E}_s$ на штрихованные, при этом $\text{Im } \eta'_s > 0$.

Уравнения (5) могут быть записаны с использованием комплексных векторов рефракции [11]:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{s=1}^2 C_s \mathbf{H}_s \exp\left[i\omega\left(\frac{\mathbf{m}_s \mathbf{r}}{c} - t\right)\right], \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{s=1}^2 C_s \mathbf{E}_s \exp\left[i\omega\left(\frac{\mathbf{m}_s \mathbf{r}}{c} - t\right)\right],\end{aligned}\quad (6)$$

характеризующих парциальные волны и принимающих вид

$$\mathbf{m}_s = \frac{1}{v}(\mathbf{b} + \eta_s \mathbf{q}), \quad s = 1, 2. \quad (7)$$

Здесь введена безразмерная фазовая скорость поверхностной волны $v = \omega/(ck)$ (т.е. фазовая скорость в единицах скорости света в вакууме c).

Уравнения Максвелла для волны с вектором рефракции $\mathbf{m}$ записываются в виде

$$\begin{aligned}\mathbf{m}^\times \mathbf{E} &= \mathbf{H}, \quad \mathbf{m}^\times \mathbf{H} = -\varepsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{m} \mathbf{H} &= 0, \quad \mathbf{m} \varepsilon \mathbf{E} = 0,\end{aligned}\quad (8)$$

откуда [11]:

$$(\mathbf{m}^\times \varepsilon^{-1} \mathbf{m}^\times + 1)\mathbf{H} = 0, \quad \mathbf{E} = -\varepsilon^{-1}[\mathbf{m} \mathbf{H}]. \quad (9)$$

Подставляя в первое из уравнений (9) обратный тензор ε^{-1} (4), а также учитывая соотношения

$$\mathbf{m}^\times \mathbf{m}^\times = \mathbf{m} \otimes \mathbf{m} - \mathbf{m}^2, \quad \mathbf{m}^\times \mathbf{c}^\times = \mathbf{c} \otimes \mathbf{m} - \mathbf{c} \mathbf{m} \quad \text{и} \quad \mathbf{m} \mathbf{H} = 0,$$

получим

$$\begin{aligned}(1 - a\mathbf{m}^2 - (b - a)[\mathbf{m} \mathbf{c}] \otimes [\mathbf{m} \mathbf{c}] - \\ - ig(\mathbf{m} \mathbf{c})\mathbf{m}^\times)\mathbf{H} = 0.\end{aligned}\quad (10)$$

В данной работе рассмотрим только отдельные взаимно противоположные направления распространения волн. Они перпендикулярны вектору $\mathbf{c}$, лежащему в плоскости раздела сред, и характеризуются углами $\alpha = +\pi/2$ и $\alpha = -\pi/2$ (см. (3)). Тогда $\mathbf{c} = \pm \mathbf{a} = \pm [\mathbf{b} \mathbf{q}]$. Так как согласно (7) $\mathbf{m} \mathbf{c} = \pm \mathbf{m} \mathbf{a} = 0$, уравнение (10) упрощается:

$$(1 - a\mathbf{m}^2 - (b - a)[\mathbf{m} \mathbf{a}] \otimes [\mathbf{m} \mathbf{a}])\mathbf{H} = 0.$$

Его решения легко отыскиваются и отвечают следующим напряженностям магнитного поля парциальных волн:

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}_2 = [\mathbf{m}_2 \mathbf{a}] = \frac{1}{v}(\eta_2 \mathbf{b} - \mathbf{q}), \quad (11)$$

при условии, что соответственно $1 - a\mathbf{m}_1^2 = 0$ и $1 - a\mathbf{m}_2^2 - (b - a)[\mathbf{m}_2 \mathbf{a}]^2 = 0$ (или $1 - b\mathbf{m}_2^2 = 0$). С учетом (7) имеем $1 - a(1 + \eta_1^2)/v^2 = 0$ и $1 - b(1 + \eta_2^2)/v^2 = 0$, откуда находим параметры локализации, выбирая их мнимые части отрицательными:

$$\eta_1 = -i\sqrt{\frac{a - v^2}{a}}, \quad \eta_2 = -i\sqrt{\frac{b - v^2}{b}}. \quad (12)$$

Используя второе из уравнений (9), рассчитываем напряженности электрического поля парциальных волн:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_1 &= -\varepsilon^{-1}[\mathbf{m}_1 \mathbf{H}_1] = \frac{1}{v}((-a\eta_1 \mp ig)\mathbf{b} + (a \mp ig\eta_1)\mathbf{q}), \\ \mathbf{E}_2 &= -\varepsilon^{-1}[\mathbf{m}_2 \mathbf{H}_2] = \frac{b(1 + \eta_2^2)}{v^2} \mathbf{a} = \mathbf{a}.\end{aligned}\quad (13)$$

Верхние и нижние знаки в (13) соответствуют взаимно противоположным направлениям распространения поверхностной волны $\mathbf{b} = +[\mathbf{q} \mathbf{c}]$ и $\mathbf{b} = -[\mathbf{q} \mathbf{c}]$, отвечающим углам $\alpha = +\pi/2$ и $\alpha = -\pi/2$ в (3).

Переходя к рассмотрению волн в полупространстве $z > 0$, в полученных выше соотношениях следует заменить g на $-g$, поскольку тензор ϵ^{-1} отличается от ϵ^{-1} лишь знаком перед g . Параметры локализации (12) от g не зависят, однако η'_1 и η'_2 должны быть выбраны с положительными мнимыми частями:

$$\eta'_1 = -\eta_1 = i\sqrt{\frac{a-v^2}{a}}, \quad \eta'_2 = -\eta_2 = i\sqrt{\frac{b-v^2}{b}}. \quad (14)$$

Получаем следующие результаты для напряженностей полей:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'_1 &= \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}'_2 = \frac{1}{v}(-\eta_2 \mathbf{b} - \mathbf{q}), \\ \mathbf{E}'_1 &= \frac{1}{v}((a\eta_1 \pm ig)\mathbf{b} + (a \mp ig\eta_1)\mathbf{q}), \quad \mathbf{E}'_2 = \mathbf{a}. \end{aligned} \quad (15)$$

Дисперсионное уравнение находится из граничных условий, состоящих в том, что тангенциальные составляющие электрического и магнитного полей непрерывны на границе раздела. Иными словами, $\mathbf{H}_\tau(\mathbf{r}, t)|_{z=0} = \mathbf{H}'_\tau(\mathbf{r}, t)|_{z=0}$ и $\mathbf{E}_\tau(\mathbf{r}, t)|_{z=0} = \mathbf{E}'_\tau(\mathbf{r}, t)|_{z=0}$, или в развернутом виде с учетом (5) и (6):

$$\begin{aligned} C_1 \mathbf{H}_{1\tau} + C_2 \mathbf{H}_{2\tau} &= C'_1 \mathbf{H}'_{1\tau} + C'_2 \mathbf{H}'_{2\tau}, \\ C_1 \mathbf{E}_{1\tau} + C_2 \mathbf{E}_{2\tau} &= C'_1 \mathbf{E}'_{1\tau} + C'_2 \mathbf{E}'_{2\tau}. \end{aligned} \quad (16)$$

Тангенциальные составляющие полей парциальных волн легко определяются из соотношений (11), (13) и (15):

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{1\tau} &= \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}_{2\tau} = \frac{\eta_2}{v} \mathbf{b}, \quad \mathbf{E}_{1\tau} = \frac{1}{v}(-a\eta_1 \mp ig)\mathbf{b}, \\ \mathbf{E}_{2\tau} &= \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}'_{1\tau} = \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}'_{2\tau} = -\frac{\eta_2}{v} \mathbf{b}, \\ \mathbf{E}'_{1\tau} &= \frac{1}{v}(a\eta_1 \pm ig)\mathbf{b}, \quad \mathbf{E}'_{2\tau} = \mathbf{a}. \end{aligned} \quad (17)$$

Подставляя (17) в (16), получим систему уравнений для весовых коэффициентов парциальных волн:

$$\begin{aligned} C_1 &= C'_1, \quad C_2 = -C'_2, \quad C_2 = C'_2, \\ (a\eta_1 \pm ig)(C_1 + C'_1) &= 0. \end{aligned}$$

Из нее следует, что $C_2 = C'_2 = 0$, а коэффициенты C_1 и C'_1 совпадают и отличны от нуля при условии $a\eta_1 \pm ig = 0$, которое с учетом (12) записывается в виде

$$\sqrt{a(a-v^2)} = \pm g. \quad (18)$$

Уравнение (18) является дисперсионным и имеет решение только тогда, когда в правой части выбирается положительный знак. Это означает, что в направлении $\mathbf{b} = +[\mathbf{qc}]$ возможно возбужде-

ние поверхностной электромагнитной волны, а в противоположном направлении $\mathbf{b} = -[\mathbf{qc}]$ она распространяться не может. Таким образом, РТ-симметричная гиротропная структура, характеризующая обратными тензорами диэлектрической проницаемости (4), проявляет вентильные свойства по отношению к поверхностным электромагнитным волнам.

Решением уравнения (18), определяющим квадрат фазовой скорости поверхностной волны, является

$$v^2 = v_s^2 = a - \frac{g^2}{a}. \quad (19)$$

Поскольку $C_2 = C'_2 = 0$, волна является однопарциальной, причем в соответствии с (14) и (19) параметры локализации равны

$$\eta_{1s} = -\eta'_{1s} = -\frac{ig}{a}. \quad (20)$$

Распределение напряженностей электромагнитного поля (5) с учетом (19) и (20), а также (11), (13) и (15) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{a} H_0 \exp\left(-\frac{g}{a} k |z|\right) \exp(ik\mathbf{b}\mathbf{r} - i\omega t), \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{q} H_0 \sqrt{a - \frac{g^2}{a}} \exp\left(-\frac{g}{a} k |z|\right) \times \\ &\quad \times \exp(ik\mathbf{b}\mathbf{r} - i\omega t) \end{aligned} \quad (21)$$

для $z \in (-\infty, +\infty)$. Здесь весовые коэффициенты C_1 и C'_1 равны напряженности магнитного поля на границе раздела сред H_0 , которая может быть произвольной.

Характеристики рассматриваемой поверхностной электромагнитной волны не зависят от материального параметра b — этот параметр не входит в выражения (19)–(21). Она является ТЕМ-модой (т.е. поперечной волной), поскольку $\mathbf{b}\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{b}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0$. Поляризация волны является линейной на любом расстоянии от границы раздела, так как $[\mathbf{H}(\mathbf{r}, t), \mathbf{H}^*(\mathbf{r}, t)] = [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t)] = 0$ [11]. Очевидно, что плотность энергии электромагнитного поля пропорциональна $\exp(-2gk|z|/a)$, поэтому характерная глубина проникновения волны, на которой ее интенсивность ослабевает в e раз по сравнению с интенсивностью на границе раздела, оказывается равной

$$L = \frac{a}{2gk} = \frac{v_s c}{\omega} \frac{a}{2g} = \frac{c}{\omega} \sqrt{a - \frac{g^2}{a}} \frac{a}{2g}.$$

Глубина проникновения обратно пропорциональна параметру гирации g при условии, что $g \ll a$. Таким образом, чем меньше параметр гирации, тем слабее локализована поверхностная

электромагнитная волна вблизи границы раздела двоянной гиротропной структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ ВОЛНОВЫХ УРАВНЕНИЙ

Кратко обсудим причины вентильных свойств двоянных гиротропных структур на основе анализа симметрий волновых уравнений. При этом предполагаем, что направление распространения волн по отношению к вектору $\mathbf{c}$ любое, т.е. угол α в соотношении (3) произвольный.

Согласно (8) векторные амплитуды парциальных волн подчиняются следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_s^* \mathbf{E}_s &= \mathbf{H}_s, & \mathbf{m}_s^* \mathbf{H}_s &= -\varepsilon \mathbf{E}_s, & \mathbf{m}_s^* \mathbf{E}'_s &= \mathbf{H}'_s, \\ \mathbf{m}_s^* \mathbf{H}'_s &= -\varepsilon' \mathbf{E}'_s, & s &= 1, 2. \end{aligned} \quad (22)$$

Если существует решение дисперсионного уравнения, следующего из (22), то формально существует аналогичное решение, получающееся из комплексно сопряженных соотношений (22):

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_s^{**} \mathbf{E}_s^* &= \mathbf{H}_s^*, & \mathbf{m}_s^{**} \mathbf{H}_s^* &= -\varepsilon' \mathbf{E}_s^*, \\ \mathbf{m}_s^{**} \mathbf{E}'_s^* &= \mathbf{H}'_s^*, & \mathbf{m}_s^{**} \mathbf{H}'_s^* &= -\varepsilon \mathbf{E}'_s^*. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь учтено то, что $\varepsilon^* = \varepsilon'$ (см. (1)). При этом в соответствии с (7)

$$\mathbf{m}_s^* = \frac{1}{v} (\mathbf{b} + \eta_s^* \mathbf{q}), \quad \mathbf{m}_s^{**} = \frac{1}{v} (\mathbf{b} + \eta_s'^* \mathbf{q}). \quad (24)$$

Рассмотрим операцию поворота на 180° вокруг вектора единичной нормали к границе раздела $\mathbf{q}$. Эта операция приводит к следующим преобразованиям векторов:

$$\mathbf{b} \rightarrow -\mathbf{b}, \quad \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}, \quad \mathbf{a} \rightarrow -\mathbf{a}, \quad \mathbf{c} \rightarrow -\mathbf{c}, \quad (25)$$

а для тензоров диэлектрической проницаемости имеем $\varepsilon \rightleftharpoons \varepsilon'$. Применяя данную операцию к уравнениям (23) и обозначая преобразованные векторы шляпками, получим

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{m}}_s^* \hat{\mathbf{E}}_s &= \hat{\mathbf{H}}_s, & \hat{\mathbf{m}}_s^* \hat{\mathbf{H}}_s &= -\varepsilon \hat{\mathbf{E}}_s, \\ \hat{\mathbf{m}}_s^{**} \hat{\mathbf{E}}_s' &= \hat{\mathbf{H}}_s', & \hat{\mathbf{m}}_s^{**} \hat{\mathbf{H}}_s' &= -\varepsilon' \hat{\mathbf{E}}_s', \end{aligned} \quad (26)$$

причем из (24) и (25) следует, что

$$\hat{\mathbf{m}}_s = \frac{1}{v} (-\mathbf{b} + \eta_s^* \mathbf{q}), \quad \hat{\mathbf{m}}_s' = \frac{1}{v} (-\mathbf{b} + \eta_s'^* \mathbf{q}). \quad (27)$$

Из сравнения уравнений (22) и (26) видно, что двоянная гиротропная структура симметрична относительно комбинированной операции сопряжения и поворота на 180° вокруг $\mathbf{q}$ (т.е. $\varepsilon \rightarrow \varepsilon$, $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon'$). Преобразованные векторы рефракции (27) описывают парциальные волны, распространяющиеся в направлении, противоположном вектору $\mathbf{b}$. Однако, поскольку в (27) входят ком-

плексно сопряженные параметры локализации, амплитуды этих волн экспоненциально возрастают при удалении от границы раздела. Понятно, что такие волны физически нереализуемы. Формально дисперсионное уравнение для нефизической поверхностной волны, распространяющейся в направлении $-\mathbf{b}$, имеет такое же решение $v = v_s$, что и для обычной поверхностной волны, распространяющейся в направлении $\mathbf{b}$.

Таким образом, приходим к следующему общему заключению (при дополнительном условии единственности решений дисперсионного уравнения): если в двоянной гиротропной структуре, описываемой обратными диэлектрическими тензорами (4), в некотором направлении $\mathbf{b}$ вдоль границы раздела возможно распространение поверхностной электромагнитной волны, то в противоположном направлении $-\mathbf{b}$ поверхностная волна распространяться не может. В предыдущем разделе этот вывод продемонстрирован для частного случая поверхностных электромагнитных волн, распространяющихся в направлении, перпендикулярном $\mathbf{c}$.

Обратимся к операции поворота на 180° вокруг единичного вектора $\mathbf{b}$ в направлении распространения поверхностной волны. При ее выполнении пограничные среды меняются местами с заменой вектора $\mathbf{c}$ в (4) на $\hat{\mathbf{c}} = \mathbf{b} \cos \alpha - \mathbf{a} \sin \alpha$ (см. (3)). Тогда

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1} &= a + (b - a) \hat{\mathbf{c}} \otimes \hat{\mathbf{c}} - ig \hat{\mathbf{c}}^\times, \\ \varepsilon'^{-1} &= a + (b - a) \hat{\mathbf{c}} \otimes \hat{\mathbf{c}} + ig \hat{\mathbf{c}}^\times \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1} &= a + (b - a) (-\hat{\mathbf{c}}) \otimes (-\hat{\mathbf{c}}) + ig (-\hat{\mathbf{c}})^\times, \\ \varepsilon'^{-1} &= a + (b - a) (-\hat{\mathbf{c}}) \otimes (-\hat{\mathbf{c}}) - ig (-\hat{\mathbf{c}})^\times, \quad g > 0, \end{aligned}$$

где $-\hat{\mathbf{c}} = -\mathbf{b} \cos \alpha + \mathbf{a} \sin \alpha$. Очевидно, что вектор $-\hat{\mathbf{c}}$ получается из $\mathbf{c}$ (3) при замене угла α на $\pi - \alpha$. Отсюда заключаем, что если возможно возбуждение поверхностной волны, направленной под углом α по отношению к вектору $\mathbf{c}$, то также возможно распространение поверхностной волны под углом $\pi - \alpha$ по отношению к этому вектору. Иными словами, разрешенные направления распространения поверхностных волн расположены зеркально симметрично относительно плоскости с вектором нормали $\mathbf{c}$, перпендикулярной границе раздела гиротропных сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено важное свойство двоянных РТ-симметричных гиротропных структур с обратными диэлектрическими тензорами (4), состоящее в однонаправленности распространения в них поверхностных электромагнитных волн. А именно, если в некотором направлении $\mathbf{b}$ вдоль границы раздела пограничных комплементарных гиро-

тропных сред возможно распространение поверхностной электромагнитной волны, то в противоположном направлении $-\mathbf{b}$ поверхностная волна распространяться не может. Здесь подробно рассматривался только случай распространения волн перпендикулярно к оси $\mathbf{c}$ гиротропных сред. Установлено, что разрешенным направлением распространения является $\mathbf{b} = +[\mathbf{qc}]$, а запрещенным — $\mathbf{b} = -[\mathbf{qc}]$, где $\mathbf{q}$ — вектор нормали к границе раздела сред (при условии, что $g > 0$). При малых значениях параметра гирации g поверхностные волны являются слабо локализованными, а их характерная глубина проникновения обратно пропорциональна g . Анализ общего случая произвольных направлений распространения волн вдоль границы раздела математически более сложен и будет проведен в отдельной работе.

Полученные результаты могут оказаться важными для фотоники на чипе и направленного резонансного переноса энергии между удаленными донорной и акцепторной молекулами, расположенными вблизи границы раздела двух гиротропных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Ф21ИЗР-003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под ред. Аграновича В.М., Миллса Д.Л. М.: Наука, 1985. 526 с.
2. Дьяконов М.И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 4. С. 119.
3. Аверкиев Н.С., Дьяконов М.И. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 5. С. 1118.
4. Takayama O., Crasovan L.-C., Artigas D., Torner L. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 043903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.043903>
5. Даринский А.Н. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 916. <https://doi.org/10.1134/1.1405874>
6. Альшиц В.И., Любимов В.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 10. С. 1895. <https://doi.org/10.1134/1.1514793>
7. Polo J.A. Jr., Lakhtakia A. // Laser Photonics Rev. 2011. V. 5. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1002/lpor.200900050>
8. Mackay T.G., Zhou C., Lakhtakia A. // Proc. R. Soc. A. 2019. V. 475. P. 20190317. <https://doi.org/10.1098/rspa.2019.0317>
9. Furs A.N., Barkovsky L.M. // Electromagnetics. 2008. V. 28. № 3. P. 146. <https://doi.org/10.1080/02726340801921452>
10. Furs A.N., Barkovsky L.M. // J. Phys. A. 2007. V. 40. P. 309. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/40/2/010>
11. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
12. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
13. Гиргель С.С. Основы теоретической кристаллооптики магнитоупорядоченных сред. Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2008. 200 с.
14. Зябловский А.А., Виноградов А.П., Пухов А.А. и др. // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. № 11. С. 1177. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201411b.1177>
15. El-Ganainy R., Makris K.G., Khajavikhan M. et al. // Nat. Phys. 2018. V. 14. P. 11. <https://doi.org/10.1038/nphys4323>
16. Feng L., El-Ganainy R., Ge L. // Nat. Photonics. 2017. V. 11. P. 752. <https://doi.org/10.1038/s41566-017-0031-1>
17. Özdemir Ş.K., Rotter S., Nori F., Yang L. // Nat. Mater. 2019. V. 18. P. 783. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0304-9>
18. Droulias S., Katsantonis I., Kafesaki M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 213201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.213201>
19. Katsantonis I., Droulias S., Soukoulis C.M. et al. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 174112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174112>
20. Coppolaro M., Moccia M., Castaldi G. et al. // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2021. V. 69. № 4. P. 2060. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2021.3057632>
21. Фурс А.Н., Барковский Л.М. // ЖТФ. 2003. Т. 74. № 4. С. 9. <https://doi.org/10.1134/1.1568477>
22. Darinskii A.N. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. P. 033501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.033501>
23. Darinskii A.N. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. P. 023507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.023507>

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

УДК 5.54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННЫХ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ CaF_2 , АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

© 2023 г. С. Э. Саркисов¹, В. А. Юсим^{1,2,*}, Ю. В. Писаревский^{1,3}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт “(национальный исследовательский университет)”,
Долгопрудный, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: Yusim_VA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принята к публикации 18.08.2022 г.

В активированных кристаллах ионизирующее излучение вызывает образование примесных дефектов при переходе ионов примеси из трехвалентного в двухвалентное состояние. Предложен подход к изучению влияния энергетического положения R^{3+} -ионов в зонной схеме кристаллов CaF_2 на степень устойчивости ионов атомов редкоземельных элементов в двухвалентном состоянии в результате перехода электронных $4f^n$ -состояний $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ -ионов под действием ионизирующего излучения. Изучены процессы прямого и обратного фотохромизма, происходящие на примесных дефектах, связанные соответственно с окрашиванием активированных кристаллов под действием γ -излучения и обесцвечиванием под действием УФ-излучения. Предложен механизм фотохромного превращения, учитывающий участие в процессе радиационно-наведенных центров окраски. Рассмотрен валентный переход $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ в представлении реакции фотоокисления. По результатам расчетов изменения энергии Гиббса проанализированы возможности и условия протекания реакции ионного превращения в зависимости от вида ионизирующего излучения, воздействующего на кристаллы с R^{3+} -ионами.

DOI: 10.31857/S0023476123010241, EDN: DQXMLN

ВВЕДЕНИЕ

Под действием γ -излучения в активированных кристаллах происходит частичное восстановление трехвалентных ионов примеси до двухвалентного состояния. Последние характеризуются серией широких полос поглощения в видимой и УФ-областях спектра, обусловленных разрешенными переходами в смешанную $4f$ – $5d$ -оболочку. Кроме того, в активированных R^{3+} -ионами кристаллах щелочноземельных фторидов под воздействием ионизирующего излучения (ИИ) происходит переход этих сред из радиационно устойчивых в радиационно чувствительные с формированием фотохромных РС+ и РС-центров окраски, которые меняют свой цвет при воздействии ИИ различных видов. Конфигурация валентных электронов атомов лантаноидов может быть выражена общей формулой $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$, у них достраивается третий снаружи энергетический уровень ($4f$ -подуровень) при одинаковом количестве электронов наружного энергетиче-

ского уровня ($6s^2$). Для редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах характерно преимущественно трехвалентное состояние (R^{3+}) за счет удаления электронов с $4f^n$ -оболочек. В отдельных случаях за счет отрыва электронов с внешней $6s^2$ -оболочки либо от ее комбинации с внутренней, энергетически более выгодной $4f$ -оболочкой, ионы могут приобретать также двух- и четырехвалентные состояния. Исключение составляют ионы Gd, имеющие $5d^1$ -оболочку, при удалении электрона с которой они могут приобретать одновалентное состояние (Gd^{+1}). В кристаллах MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с большой запрещенной зоной (ЗЗ) более 10 эВ уровни R^{3+} -ионов расположены ниже дна зоны проводимости (ЗП) на значительном энергетическом расстоянии ΔE , и индуцированный при воздействии на кристалл ИИ электрон e из ЗП локализуется на f -оболочке R^{3+} -иона, в результате чего $R^{3+} + 1e \rightarrow R^{2+}$. В кристаллах с небольшой ЗЗ (например, CdF_2 также со

структурой флюорита, с $33 < 8 \text{ эВ}$) из-за близости дна ЗП к внешнему валентному R^{3+} -уровню электрон e из ЗП локализуется на внешней s -оболочке и не участвует в образовании химической связи, поэтому R^{3+} -ион не меняет заряда. Таким образом, природа изменения заряда примесного иона зависит от энергетической близости валентных $4f$ -орбиталей R^{3+} -ионов к ЗП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При выращивании кристаллов получение оптически совершенных образцов зависит от распределения температуры в расплаве и растущем кристалле, влияющего на возникновение концентрационного переохлаждения, которое приводит к морфологическим дефектам в виде внутренней мозаичной структуры образца. При выращивании активированных кристаллов эффект концентрационного переохлаждения должен усугубляться с увеличением концентрации активатора в кристалле. Однако в случае выращивания кристаллов со значительно окрашивающими примесными ионами (например, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}) последние служат дополнительным источником перегрева, препятствующего переохлаждению на границе роста активированного кристалла, благодаря взаимодействию теплового излучения тигля с поглощением ионов активаторов в соответствующем ИК-диапазоне [1]. Согласно закону смещения Вина [2], связывающего максимальную длину теплового излучения абсолютно черного тела с его температурой, имеет место соотношение

$$\lambda_{\max} T_{\text{пл}} = b,$$

где $T_{\text{пл}}$ — точка плавления кристалла в Кельвина, b — константа, полученная из закона излучения Планка и равная 0.29 см К [3]. Приняв во внимание среднюю температуру плавления кристаллов CaF_2 с примесью перечисленных в настоящей работе редкоземельных ионов равной $1700 \pm 20 \text{ К}$, $\lambda_{\max}$ нагретого тигля должна лежать в интервале $1610\text{--}1690 \text{ нм}$ (с учетом перегрева). В этой ИК-области спектра поглощение на f - f -переходах с основного на возбужденные уровни имеют ионы Pr^{3+} (переходы ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$), Nd^{3+} (переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2$) и Er^{3+} (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Именно в кристаллах с данными активаторами практически отсутствовала мозаичная структура. Очевидно, что увеличение концентрации этих примесных ионов при соответствующем увеличении ИК-поглощения должно уменьшать эффект концентрационного переохлаждения. Активированные кристаллы с меньшим поглощением в данной ИК-области проявляют большую тенденцию к концентрационному переохлаждению.

Для синтеза чистых монокристаллов $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ ($R^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) с концентрацией ионов активатора до $1.5 \text{ мас. \%}$ были использованы мелкодисперсные порошки фирм “Alfa Aesar”, “Bernd Kraft” и “ЛАНХИТ” с содержанием основного вещества не менее 99.99% с последующей дополнительной очисткой до содержания основного вещества не менее 99.995% . Поскольку присутствие кислорода в кристаллах фторидов значительно ухудшает их оптическую прозрачность и вызывает дополнительное поглощение в УФ-диапазоне с максимумом при 197 нм , в качестве поглотителя кислорода в шихту добавлялся порошок PbF_2 Puratronic® фирмы “Alfa Aesar” с содержанием основного вещества не менее 99.997% .

Процесс подготовки шихты и синтез монокристаллов состояли из двух этапов. Так, с целью увеличения насыпного веса шихты и во избежание возникновения кипящего слоя при вакуумировании первый этап включал в себя получение твердого спека в аппарате сухого брикетирования. Для этого шихту после смешивания плотно набивали в графитовый тигель в форме “лодочки” и закрывали крышкой. При этом в качестве материала тигля использовали высокоплотный изостатический графит SGL Carbon марки R4550, включающий адгезию со спекаемым материалом. Форму изложницы тигля проектировали таким образом, чтобы готовый спек, извлекаемый из нее после усадки, повторял форму изложницы тигля для синтеза кристалла, тем самым увеличивая насыпной вес исходных компонентов. Затем предварительно дегазированную шихту, помещенную в печь с углеграфитовым тепловым узлом (УГТУ), нагревали до температуры $200\text{--}250^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой в течение нескольких часов в вакууме. Далее тигель с компонентами нагревали до температуры $700\text{--}750^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 8 ч . Затем тигель продолжали нагревать до температуры 1300°C в избыточной атмосфере (202.7 кПа) смеси инертного газа аргона (Ar) и фтороводорода (HF). Полученный спек выдерживали в течение 12 ч с последующим инертным охлаждением до комнатной температуры.

На втором этапе для синтеза монокристаллов фторидов использовали метод горизонтальной направленной кристаллизации с применением УГТУ. Процесс синтеза заключался в следующем: готовый спек помещали в ростовой тигель и дегазировали в кристаллизационной печи при постоянном давлении 10^{-3} Па в течение нескольких часов. Далее проводили высокотемпературную дегазацию спека в четыре этапа. На первом температура достигала 250°C с последующей выдержкой твердого спека в течение 8 ч , затем температуру поднимали до 500 и 750°C с последующей выдержкой не менее 4 ч на каждом этапе.

На следующем этапе температуру увеличивали до 900°C и выдерживали еще в течение 4 ч. При этом подавали смесь предварительно осушенного инертного газа аргона (Ar) высокой чистоты (99.998%) и фтороводорода (HF) до избыточного давления 202.7 кПа. После дегазации спека температуру поднимали до расплавных значений и выдерживали в течение 14 ч до полной гомогенизации расплава. При синтезе протяжка проходила со скоростью 4 мм/ч, по завершении протяжки проводили отжиг в два этапа с выдержкой при температуре 1100°C в течение 8 ч и последующем опускании температуры со скоростью 30°C/ч. Отметим, что более подробно применение данного метода для выращивания монокристаллов фторидов в УГТУ рассмотрено в [4].

Из выращенных кристаллов для исследований были вырезаны и отполированы образцы в виде пластин размером 10 × 10 × 2 мм. Источником ИИ служил радионуклид ⁶⁰Co (источник ГИК-7-4, активность радионуклида ⁶⁰Co в источнике ~2.18 × 10¹⁵ Бк) на установке γ-облучения ГУТ-200. Длительность облучения образцов ИИ до дозы 2700 Грей составляла 30 мин. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-56. В качестве источника УФ-света использовали ксеноновую лампу (150 Вт) высокого давления Дксш150-2 (λ = 185–900 нм) со спектральным распределением интенсивности излучения: 350 нм (20%), 400 нм (57%), 500 нм (97%), 550 нм (до 100%), 600 нм (97%), 700 нм (60%). Облученные γ-квантами образцы подвергали воздействию УФ-света до изменения окраски (в течение 150 мин).

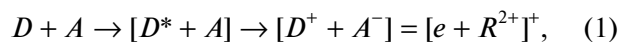
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании активированных кристаллов CaF₂: R³⁺ в результате гетеровалентного замещения ионов Ca²⁺ кристаллической матрицы трехвалентными ионами примеси R³⁺ возникают собственные дефекты в анионной подрешетке, компенсирующие за счет межузельных F⁻ ионов образующийся избыточный положительный заряд. Примесное радиационное окрашивание кристаллов происходит в результате валентного перехода R³⁺ → R²⁺-ионов активатора при воздействии γ-квантов за счет поглощения возникающих электронов, локализованных на внутренних оболочках R³⁺-ионов. Следовательно, процессы ионизации и присоединения электронов можно рассматривать в рамках окислительно-восстановительных реакций, особенности условий протекания которых характеризуются значениями изменения потенциала Гиббса. Валентный переход R³⁺ → R²⁺ под воздействием на кристаллы света от источников ИИ можно рассматривать как процесс фотоокисления с поглощением R³⁺-ионами

Таблица 1. Влияние энергии источников ИИ на протекание фотоокислительных R³⁺ → R²⁺-реакций

Атом	Zn	I _p , кэВ	ΔG(УФ), кэВ	ΔG(рентген), кэВ	ΔG(γ), кэВ
Ce	58	91	~91	~31	–1210
Pr	59	94	~94	~34	–1206
Nd	60	97	~97	~37	–1203
Eu	63	107	~107	~47	–1193
Gd	64	111	~111	~51	–1189
Tb	65	114	~114	~54	–1186
Ho	67	121	~121	~61	–1179
Er	68	125	~125	~65	–1175
Tm	69	129	~129	~69	–1171
Yb	70	132	~132	~72	–1168

свободных электронов из ЗП кристаллической матрицы. Этот процесс можно записать в виде



где *D* – донор (ЗП кристаллической матрицы); *A* – акцептор (R³⁺-ион); [D* + A] – комплекс, образующийся в результате встреч D* и A; A⁻ – R²⁺-ион; [D⁺ + A⁻] = [e + R²⁺]⁺ – ион-радикальная пара – продукт переноса электрона в комплексе [D* + A].

Изменение энергии Гиббса Δ*G* при фотоокислении имеет вид [5]:

$$\Delta G = I_p - E_a - E_{hy} \text{ [кДж/моль]}, \quad (2)$$

где *I_p* – потенциал ионизации R³⁺-иона; *E_a* – энергия сродства к электрону R³⁺-иона (из-за относительно малых значений в расчетах не учитывалась); *E_{hy}* – энергия кванта света ИИ.

Энергия потенциала ионизации для гелиеподобных атомов рассчитывается по формуле [6]:

$$I_p = 2E_H(Z_n - 0.25)^2, \quad (3)$$

где *E_H* – энергия атома водорода (13.6 эВ); *Z_n* – заряд ядра атома редкоземельного элемента.

В табл. 1 представлены расчеты энергий Гиббса реакций фотоокисления R³⁺ → R²⁺ при воздействии на кристаллы с R³⁺-ионами различных источников ИИ.

При расчетах Δ*G* были взяты следующие значения *E_{hy}*: УФ-источник (λ = 400 нм) – 3.1 × 10⁻⁷ кэВ; рентгеновское излучение 60 кэВ; γ-излучение (⁶⁰Co) – 1.3 МэВ (1300 кэВ). Средние табличные значения Δ*G* при пересчете в [кДж] имеют порядки: УФ-источник ~10⁻¹⁷ (Δ*G* ~ 0); рентген ~10⁻¹⁸ (Δ*G* ~ 0); γ-излучение ~ –10⁻¹⁶ (Δ*G* < 0). Таким образом, согласно этим и табличным данным изменений Δ*G* в случаях рентгеновского и УФ-облучения реакция фотоокисления без внешнего подво-

Таблица 2. Энергетические параметры $5d$ - и $4f$ -уровней R^{3+} -, R^{2+} -ионов в CaF_2

$\text{CaF}_2:R^{3+}$					$\text{CaF}_2:R^{2+}$			
$E(5d)$, эВ		$E(4f)$, эВ	fd , эВ (нм)	ΔE_1 , эВ	$E(5d)$, эВ	$E(4f)$, эВ	fd , эВ (нм)	ΔE_2 , эВ
Ce	9.5	5.5	4.0 (310)	5.5	11.7	10.8	0.9 (1377)	0.7
Pr	9.5	4.0	5.5 (225)	4.0	11.6	10.7	0.9 (1377)	0.8
Nd	9.5	2.7	6.8 (182)	2.7	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Sm	9.5	2.4	7.1 (175)	2.4	11.6	8.8	2.8 (443)	2.7
Eu	9.5	1.1	8.4 (148)	1.1	11.5	7.5	4.0 (310)	4.0
Gd	9.5	~0.2	9.3 (133)	~0.2				
Tb	9.5	5.0	4.5 (275)	5.0	11.6	10.7	0.9 (1377)	0.8
Dy	9.5	3.8	5.7 (218)	3.8	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Ho	9.5	2.5	7.0 (177)	2.5	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Er	9.5	2.0	6.9 (180)	2.6	11.6	10.6	1.0 (1240)	0.9
Tm	9.5	2.7	6.8 (182)	2.7	11.7	8.8	2.9 (428)	2.7
Yb	9.5	1.0	8.5 (145)	1.0	11.7	8.0	3.7 (335)	3.5

да энергии (например, дополнительного нагрева кристалла) невозможна, а в случае воздействия γ -квантов при отрицательном ΔG реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. При этом в первых двух случаях нагрев может происходить под воздействием ИИ за период выдержки.

В [7] предполагалось, что для кристаллов MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в ряду Ln -ионов относительное энергетическое положение $4f$ -состояний R^{3+} - и R^{2+} -ионов практически не меняется; положение $5d$ -состояний и энергетические зазоры между ними обоих типов R^{3+} - и R^{2+} -ионов зависят от лигандного окружения и в малой степени от Ln -иона. В табл. 2 приведены энергетические параметры основных $5d$ - и $4f$ -уровней R^{3+} - и R^{2+} -ионов относительно потолка валентной зоны (R^{3+}) и дна ЗП (R^{2+}) в кристалле CaF_2 , а также энергетические зазоры ΔE_1 и ΔE_2 валентных орбиталей $4f(R^{3+}, R^{2+})$ к потолку ВЗ и дну ЗП соответственно ($E = 11.5$ эВ для CaF_2). Приведенные в табл. 2 значения взяты из схемы уровней кристалла $\text{CaF}_2 : R^{3+}, R^{2+}$, построенной по аналогии с данными для $\text{BaF}_2 : R^{3+}, R^{2+}$ [8], который совпадает с CaF_2 по всем кристаллографическим и структурным параметрам, включая симметрию и размеры лигандного окружения (постоянные решеток: $a_0 = 0.6$ нм для BaF_2 ; $a_0 = 0.55$ нм для CaF_2).

Значения ΔE (табл. 2) для $4f$ -состояний R^{3+} - и R^{2+} -ионов в CaF_2 позволяют определить, какие из этих ионов будут являться электронными ловушками, а какие — дырочными. По данным [8] те $4f(R^{2+})$ ионы, уровни которых расположены с $\Delta E > 1$ эВ ниже дна ЗП, являются “глубокими” (стабильными) ловушками электронов (напри-

мер, $\text{Sm}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{2+}, \text{Yb}^{2+}$), а $4f(R^{3+})$ ионы с уровнями на $\Delta E \gg 1$ эВ выше потолка валентной зоны — дырочными ловушками (например, $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$). Так, ионы $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ и Yb^{3+} должны относиться к активным электронным ловушкам, поскольку при поглощении электрона они превратятся в соответствующие двухвалентные ионы, основные $4f$ -уровни которых расположены на 1.5–4 эВ ниже ЗП. Согласно значениям в табл. 2 для R^{2+} -ионов с увеличением ΔE_2 вероятность перехода заряда $+3 \rightarrow +2$ увеличивается, особенно это должно касаться $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ и Yb . С другой стороны, ионы $\text{Ce}^{2+}, \text{Pr}^{2+}, \text{Nd}^{2+}, \text{Tb}^{2+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Ho}^{2+}, \text{Er}^{2+}$ можно отнести к дырочным ловушкам, так как при захвате дырок они превратятся в соответствующие трехвалентные ионы с $4f$ -уровнями на 2–5 эВ выше потолка валентной зоны. Стабильные ловушки носителей представляют интерес в качестве сцинтилляторов и фотохромных сред. В качестве последних наибольший интерес при γ -облучении кристаллов, по-видимому, должны представлять среды, активированные трехвалентными ионами Sm, Eu и Yb . По основному использованию ионы редкоземельных элементов можно поделить на группы активаторов для кристаллических сцинтилляторов и активаторов для лазерных кристаллов. К первой группе в большинстве случаев относятся ионы Ce, Pr и Eu , ко второй — $\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$.

Кристаллы с примесью ионов Ce^{3+} являются одними из широко используемых в качестве сцинтилляторов. Это обусловлено свечением ионов Ce^{3+} на разрешенных межконфигурационных $5d \rightarrow 4f$ -переходах с высоким световым выходом и высоким быстродействием наносекундного диапазона. У иона Ce^{3+} , имеющего электронную

конфигурацию $[\text{Xe}]4f^45d^06s^0$ в поле кубической симметрии CaF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m-O_h^5$) с симметрией положения C_{4v} катиона Ca^{2+} , который замещается ионом Ce^{3+} , снятие вырождения энергетических уровней $4f$ -состояния происходит с расщеплением на T_{1u} -, T_{2u} -, A_{1u} -уровни, а $5d$ -состояния — на уровни E_g и T_{2g} [9, 10] с дополнительным расщеплением T_{2g} на G , $E_{1/2}$, $E_{5/2}$ -подуровни в результате спин-орбитального взаимодействия [11]. В спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2 : \text{Ce}^{3+}$ на рис. 1 в УФ-области 40000 см^{-1} ($220\text{--}260 \text{ нм}$) наблюдаются три уширенные полосы A , B , C , что, согласно приведенной на рис. 2 схеме расщепления уровней Ce^{3+} -иона в кубическом кристаллическом поле, соответствует межконфигурационным переходам $4f(T_{1u}) \rightarrow 5d(T_{2g})$, а полученный спектр связан с центрами кубической симметрии. Полоса D при 31940 см^{-1} (313 нм), согласно [12], может принадлежать переходу $4f(T_{1u}) \rightarrow 5d(E_g)$.

На рис. 2, 3 приведены спектры поглощения центров окраски (ЦО), наведенных в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Ce}^{3+}$ после γ - и последующего УФ-облучения.

Проведенные исследования кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{3+}$ показали, что уже в процессе выращивания в УГТУ происходит частичное восстановление трехвалентных ионов до двухвалентного состояния, и наблюдается переход $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Отметим, что на степень окисления +2 лантаноидов влияет величина химического потенциала E° [13]. По этой причине двухвалентные редкоземельные ионы образуют стабильные соединения из соответствующих трехвалентных состояний при поглощении электрона. Причем в ряду редкоземельных элементов иттербий и европий имеют самый низкий потенциал ($E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.429 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1.205 \text{ В}$), что создает преимущественную стабильность двухвалентных соединений этих элементов. Высокий восстановительный потенциал, обусловленный присутствием графита, обеспечивает формирование необходимого зарядового состояния активатора (Eu^{2+}) в кристаллах. На этот факт указывают спектры поглощения выращенных в УГТУ кристаллов CaF_2 с ионами европия, в которых одновременно присутствуют полосы переходов, принадлежащих ионам Eu^{3+} и Eu^{2+} . На спектре рис. 4 поглощение в области $560\text{--}640 \text{ нм}$ принадлежит ионам Eu^{3+} (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$), а в области $270\text{--}340 \text{ нм}$ — обусловлено внутрицентровыми межконфигурационными переходами электронов с основного ${}^8S_{7/2}$ -состояния $4f^7$ -конфигурации в зону смешанной $4f^65d^1$ -конфигурации на возбужденное состояние ${}^6P_{7/2}$ ионов Eu^{2+} .

На рис. 5 приведены спектры поглощения γ - и УФ-облученных кристаллов с ионами европия.

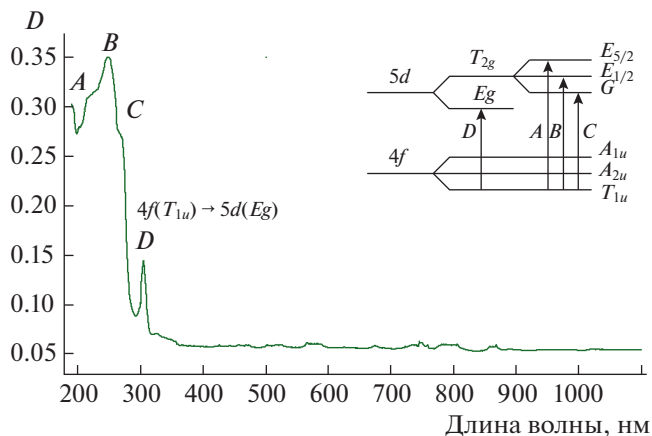


Рис. 1. Спектры поглощения необлученного кристалла $\text{CaF}_2 : \text{Ce}^{3+}$ при 300 К. На вставке показана схема расщепления $4f$ - и $5d$ -состояний и электронные переходы ионов Ce^{3+} в кубическом кристаллическом поле.

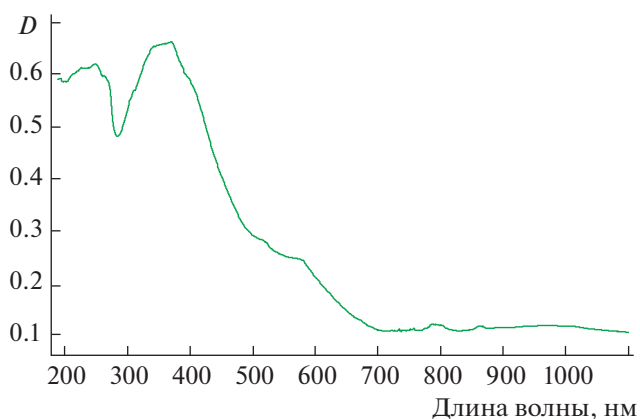


Рис. 2. Спектр поглощения γ -облученного кристалла $\text{CaF}_2 : \text{Ce}^{3+}$.

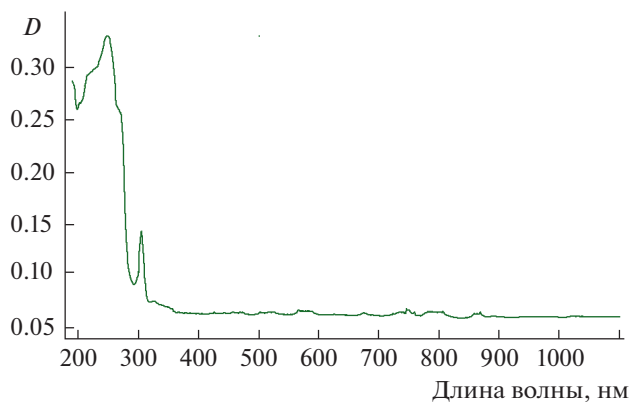


Рис. 3. Изменение интенсивности поглощения ЦО при 380 нм после УФ-облучения, предварительно γ -облученного (рис. 2) кристалла $\text{CaF}_2 : \text{Ce}^{3+}$.

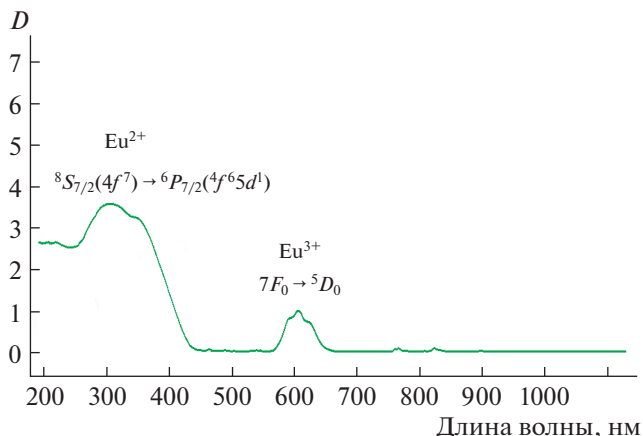


Рис. 4. Спектр поглощения кристаллов CaF_2 : 0.5 мас. % Eu^{2+} при 300 К.

Ионизирующее излучение вызывает окрашивание кристаллов за счет образования электронно-дырочных ЦО (F -центров), а также дополнительно в случае активированных кристаллов, примесных дефектов при переходе примесных ионов из одного валентного состояния в другое ($R^{3+} \rightarrow R^{2+}$). Следовательно, находясь в двухвалентном состоянии, редкоземельные ионы участвуют в формировании фотохромных PC^{+} - и PC -центров окраски. В данных кристаллах при радиационном окрашивании трехвалентные ионы R^{3+} , переходя в двухвалентное состояние, обуславливают формирование PC^{+} -центров окраски. При последовательном воздействии $\gamma/\text{УФ}$ -излучения на активированные трехвалентными редкоземельными ионами кристаллы флюорита происходит индуцирование и преобразование друг в друга наведенных фотохромных PC^{+} - и PC -центров окраски с различным структурным составом по сравнению с состоянием кристалла до облучения, что проявляется в изменении оптических свойств, в том числе цвете окрашивания. Подобные фотохромные преобразования ЦО в активированных R^{3+} -ионами кристаллах CaF_2 связаны с комплексным взаимодействием зарядов ионов примеси со свободными электронами, возникающими в результате γ -облучения и перемещающимися по кристаллу анионными вакансиями. Данное преобразование обратимо и при действии на кристалл УФ -света — кристалл возвращается в первоначальное электронейтральное состояние, а измененная под действием γ -квантов окраска кристалла проявляет стремление или возвращается к первоначальному виду [14]. Схема фотохромного превращения в кристаллах $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ из первоначального состояния (до облучения) может быть представлена в виде этапов:

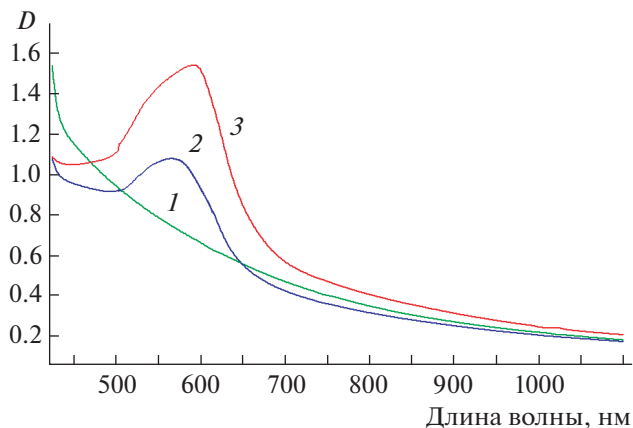
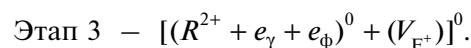
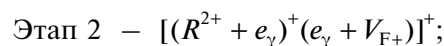
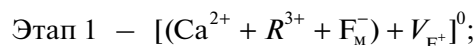


Рис. 5. Спектры поглощения кристалла CaF_2 : 2.5 мас. % Eu^{2+} при 300 К в диапазоне длин волн, наводимых ЦО: 1 — необлученного, 2 — γ -облученного, 3 — с УФ -облучением после γ -облучения кристалла CaF_2 .



В этой записи образования и фотохромного преобразования PC^{+}/PC -центров с участием F -центров окраски в облученных кристаллах $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ приняты обозначения: F_M^- — ион F^- из междоузлия, компенсирующий избыточный (+) заряд, образующийся при замещении Ca^{2+} R^{3+} -ионами в кристалле CaF_2 ; V_{F^+} — дырочная вакансия в кристаллической решетке по F^- ; e_γ — свободные электроны, образующиеся в зоне проводимости кристалла при γ -облучении; e_ϕ — фотоэлектроны, образующиеся в результате фотоионизации ЦО при УФ -облучении; $(e_\gamma + \text{V}_{\text{F}^+})$ — ЦО, образующийся при γ -облучении кристалла $\text{CaF}_2 : R^{3+}$; $(\text{R}^{2+} + e_\gamma)^+$ — фотохромный PC^{+} -центр; $[(\text{R}^{2+} + e_\gamma + e_\phi)]^0$ — фотохромный электронейтральный PC -центр.

Этапы механизма, отмеченные в схеме, означают следующее:

— этап 1 (система до облучения) — электронейтральное состояние кристаллической катионной подрешетки кристалла $\text{CaF}_2 : R^{3+}$;

— этап 2 (система после γ -облучения) — индуцированные свободные электроны из ЗП обуславливают образование R^{2+} -иона, неустойчивого PC^{+} -центра в виде положительно заряженного катион-радикала $(\text{R}^{2+} + e_\gamma)^+$ и электронно-дырочного $(e_\gamma + \text{V}_{\text{F}^+})$ F -центра окраски, образованного захватом e_γ вакансией V_{F^+} ;

Таблица 3. Спектрально-абсорбционные характеристики необлученных и подвергнутых γ -облучению кристаллов CaF_2 , активированных трехвалентными редкоземельными ионами

Ион	До облучения				После облучения			
	Валентность	Переход	λ_{max} , нм	D	Валентность	Переход	λ_{max} , нм	D_γ
Ce	+3	$4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$	260*	0.35	+3	$4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$	260*	0.42
Pr	+3	$4f(T_{1u}) \rightarrow 5d(E_g)$	313	0.10	+3	—	—	—
		$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	440	0.22		$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	440	0.10
		$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	470	0.17		$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	470	0.08
		$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	480	0.12		$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	480	0.04
		$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	600	0.12		$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	600	0.02
Nd	+2	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{11/2}$	340	0.42	+2	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{11/2}$	340	0.50
	+3+	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	430	0.03	+3	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	—	—
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	460	0.04		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	—	—
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$	520	0.17		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$	520	0.14
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$	580	0.70		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$	580	0,50
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	740	0.83		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	740	0.60
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	790	0.84		$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	790	0.58
		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	860	0.45		$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	860	0.25
		$^5I_4(4f^4) \rightarrow 4f^35d$	330*	0.70	+2	$^5I_4(4f^4) \rightarrow 4f^35d$	330*	0.90
Eu	+3	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	590	0.1	+3	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	590	ЦО
	+2	$^8S_{7/2}(4f^7) \rightarrow 4f^65d$	320	0.2	+2	$^8S_{7/2}(4f^7) \rightarrow 4f^65d$	320	0.70
Yb	+3	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	980	0.45	+3	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	980	0.37
	+2	$4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$	350	0.35	+2	$4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$	350	0.63

Примечание. Прочерки — наложение полосы ЦО на соответствующую спектральную линию; жирным шрифтом в столбцах D и D_γ выделены интенсивности переходов ионов в двухвалентном состоянии до и после γ -облучения кристалла.

* Триплет.

— этап 3 (система после УФ-облучения) — образование устойчивого электронейтрального РС-центра в результате фотоприсоединения к РС⁺-центру электрона $e_{\text{ф}}$, образующегося в результате фотоионизации, приводящей к разрушению F -центра.

При резонансном поглощении широкополосного спектрального излучения Хе-лампы Дксш 150-2 ($\lambda = 185\text{--}900$ нм) в полосу F -центра, представляющего собой пару “электрон— V_{F}^+ ”, происходит фотоионизация с отрывом электрона и разрушением соответствующего ЦО. Как следует из спектров на рис. 2, 3, 5, значительное падение интенсивности поглощения ЦО после УФ-облучения свидетельствует о происходящем процессе фотоионизации ЦО в кристаллах CaF_2 с ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} , который приводит к резкому изменению цвета окраски, ранее наведенному γ -квантами. Выраженный необлученный кристалл CaF_2 : Ce^{3+} из бесцветного превращается в коричнево-рыжий после γ -облучения и практически обесцвечивается после воздействия УФ-света. Результат изменения окраски наглядно показан на

спектрах (рис. 2, 3) резким изменением интенсивности поглощения полосы ЦО при 380 нм. Облучение кристаллов CaF_2 : Eu^{3+} в течение 20 мин γ -квантами сопровождается заметным изменением окраски кристалла от розового цвета после выращивания до фиолетового после γ -облучения. При выдержке под УФ-источником света в течение 2.5 ч интенсивность пика ЦО при $\lambda = 560$ нм падает до 3 раз с изменением окраски кристалла, приближающейся к первоначальной, т.е. до γ -облучения. Наблюдаемые в обоих случаях явления обратимого изменения окраски вещества под действием УФ указывают на процесс фотохромного превращения. Значительное уменьшение интенсивности полос поглощения ЦО после УФ-облучения с заметным изменением γ -наведенных цветов окраски наблюдалось также для ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} .

В табл. 3 приведены спектроскопические характеристики всех исследованных в работе кристаллов CaF_2 : R^{3+} с идентификацией межмультиплетных электронных переходов поглощения, принадлежащих ионам примеси в различных валентных состояниях, и указанием оптических

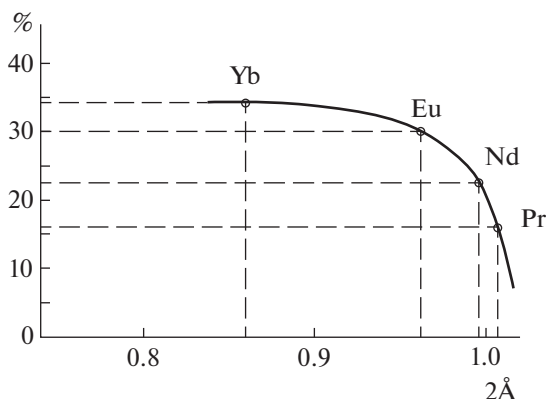


Рис. 6. Зависимость степени относительной устойчивости двухвалентного состояния примесных ионов от ионного радиуса в γ -облученных кристаллах.

плотностей поглощения необлученных (D) и γ -облученных (D_γ) материалов.

В лантаноидном ряду элементов степень постепенного заполнения $4f$ -орбиталей электронами обуславливает плавное изменение свойств редкоземельных ионов (ионных радиусов, степеней окисления, энергий ионизации, сродства к электрону и др.). По мере заполнения электронами внутренних $4f$ -орбиталей уменьшаются радиусы R -атомов и R^{3+} -ионов (f -сжатие) и тем больше, чем сильнее $4f$ -орбиталь притягивается к ядру из-за уплотнения экранировки под действием возрастающего заряда. В случае конечного в редкоземельном ряду иона иттербия завершается заполнение $4f$ -орбитали 14 электронами, которые настолько плотно экранируют наружную $6s^2$ -оболочку, что с нее довольно легко уходят два внешних электрона, придавая иону степень окисления +2. Таким образом, в редкоземельном ряду величина экранировки ядер f -электронами влияет как на размеры ионных радиусов элементов, так и на способность образования R -атомом двухвалентных редкоземельных ионов.

Расчеты процентного соотношения значений D и D_γ кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{2+}$, Nd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} (табл. 3), проведенные по формуле

$$\{100 - (D/D_\gamma)100\} [\%],$$

позволили построить зависимость (рис. 6), показывающую влияние величины f -экранировки

Таблица 4. Изменение суммарного поглощения D_γ (%) на межмультиплетных переходах R^{3+} -ионов в CaF_2 до и после γ -облучения

Ион	До облучения, ΣD	После облучения, ΣD_γ	D_γ , %
Pr^{3+}	0.63	0.24	38
Nd^{3+}	2.99	2.07	69

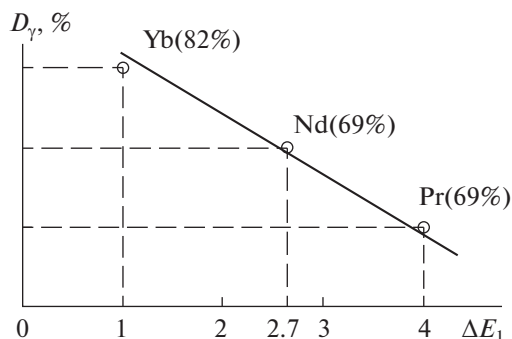


Рис. 7. Зависимость доли преобразования примесных ионов из трехвалентного в двухвалентное состояние после γ -облучения кристалла.

(f -сжатия) на изменение двухвалентного состояния редкоземельных ионов в γ -облученных соединениях.

На рис. 7 показано изменение доли ионов в R^{3+} -состоянии в кристаллах $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ после γ -облучения для электронных переходов трехвалентных ионов Pr, Nd, Yb в зависимости от энергетического зазора $\Delta E_1 = E(4f)R^{3+}$ (табл. 2). Соответствующие изменения долей рассчитаны на основании процентных соотношений суммарных значений оптических плотностей $\Sigma[(D_\gamma/D)100\%]$ спектров поглощения указанных ионов, приведенных в табл. 4. Полученная зависимость (рис. 7) показывает увеличение процентного содержания R^{2+} -ионов в кристаллах $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ после γ -облучения от энергетического зазора (рис. 8) между валентными орбиталями $4f(R^{3+})$ и потолком валентной зоны кристаллической матрицы.

Таким образом, эта зависимость показывает, что в представленном ряду редкоземельных ионов снижение доли R^{3+} -ионов в $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ при γ -облучении связано с тем, что R^{3+} -ионы с большим зазором ΔE_1 (Pr и Nd) относительно потолка валентной зоны являются дырочными ловушками и, наоборот, с меньшим значением ΔE_1 (Yb) — электронными ловушками. Так, электронные ловушки R^{3+} после γ -облучения при поглощении свободных электронов превращаются в дырочные ловушки R^{2+} . Прямая зависимость между поглощением (D_γ) и энергетическим положением $4f$ -оболочки (ΔE_1) соответствующих R^{3+} -ионов указывает, что уменьшение суммарного поглощения спектров кристаллов $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ после γ -облучения связано с увеличением вероятности перехода заряда $+3 \rightarrow +2$. Особенно, как видно из рис. 7, это касается ионов Yb^{3+} с $\Delta E_1 = 1$ эВ и характерной для этих ионов степенью окисления +2. Таким образом, ион Yb^{3+} в силу указанной особенности энергетического положения $4f$ -оболочки, в отличие от Pr^{3+} и Nd^{3+} , является сверхэффективной

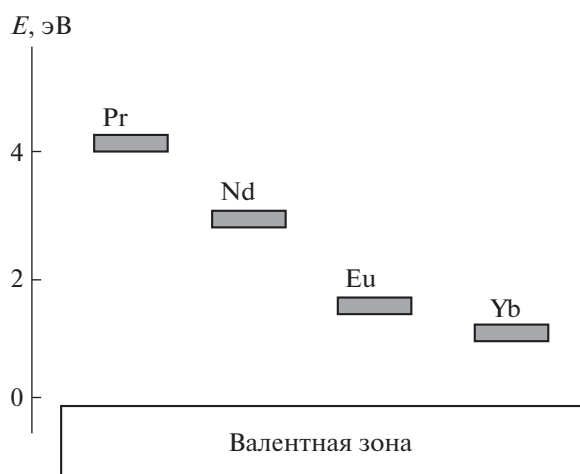


Рис. 8. Расположение энергетических $4f^n$ -уровней конфигураций R^{3+} -ионов относительно потолка валентной зоны в кристалле CaF_2 .

электронной ловушкой, а восстановленный до состояния Yb^{2+} не становится дырочной ловушкой, а остается двухвалентным, что приводит к высокой вероятности валентного преобразования $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ и накоплению этих ионов в результате γ -облучения. По сравнению с Yb^{3+} ионы Pr^{3+} и Nd^{3+} , будучи по своей природе дырочными ловушками, демонстрируют меньшую тенденцию к преобразованию в двухвалентное состояние, так как стремятся поглотить образующиеся при γ -облучении дырки и снова превратиться в трехвалентное состояние. Из данных табл. 3 видно, что таким выводам соответствуют соотношения значений D_γ , превосходящие в большей степени значения D для ионов Yb и в меньшей степени для Pr и Nd .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен механизм фотохромного превращения в кристаллах $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ с участием электронно-дырочного F -центра в образовании устойчивого электронейтрального PC^+ -центра в результате фотоприсоединения к PC^+ -центру электрона, образующегося в результате фотоионизации F -центра под действием УФ-излучения. Приведены энергетические параметры основных $5d$ - и $4f$ -уровней R^{3+} -, R^{2+} -ионов относительно потолка валентной зоны (R^{3+}) и дна зоны проводимости (R^{2+}) в кристалле CaF_2 , которые определяют состояние электронных и дырочных ловушек в кристалле. Показано, что при γ -облучении кристаллов $\text{CaF}_2 : R^{3+}$ на переход редкоземельных ионов из трехвалентного состояния в двухвалентное существенное влияние оказывает положение в запрещенной зоне кристалла энергетических $4f$ -, R^{3+} -уровней относительно потолка валентной зоны. Определена роль лантаноидного сжатия, проявляющегося в

уменьшении ионного радиуса элементов редкоземельного ряда и влияющего на изменение двухвалентного состояния редкоземельных ионов в γ -облученных соединениях. Для валентного перехода $R^{3+} \rightarrow R^{2+}$ в представлении фотоокислительной реакции по рассчитанным изменениям энергии Гиббса проанализированы особенности условий протекания данного процесса для случаев воздействия на кристаллы с R^{3+} -ионами рентгеновского, УФ- и γ -облучения. Объяснена природа радиационной устойчивости кристаллических материалов с примесью ионов Yb^{3+} , в которых не наводятся центры окраски под воздействием больших доз γ -облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 2758 от 21.10.2021), Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 19-29-02007, 20-08-00278, 20-08-00211, 19-29-02018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brandon S., Derby J.J. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 481.
2. Siegel R., Howell J.R. // Thermal Radiation Heat Transfer. 2-nd Edition. Washington: Hemisphere Publishing Corp., 1981. P. 24.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. М.: Физматлит. МФТИ, 2002. Т. 4. 792 с.
4. Юсим В.А. Дис. “Разработка новых принципов выращивания и управления радиационным дефектообразованием в структурах кристаллов фторидов”... канд. техн. наук. Долгопрудный: Переплотф, 2022. 240 с.
5. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2004. 125 с.
6. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. Институт теоретической химии. М.: Граница, 2007. 323 с.
7. Thiel C.W., Cruguel H., Wu H. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 085107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085107>
8. Родный П.А., Ходюк И.В., Стрыганюк Г.Б. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1578.
9. Pack D.W., Manthey W.J., McClure D.S. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 14. P. 9930.
10. Manthey W.J. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 9. P. 4086.
11. Van Pieterson L., Reid M.F., Burdick G.W., Meijerink A. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 4. P. 045114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045114>
12. Loh E. // Phys. Rev. 1967. V. 154. № 2. P. 270.
13. Cotton S. The Lanthanides – Principles and Energetics Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 9. <https://doi.org/10.1002/0470010088>
14. Catlow C.R. // J. Phys. C. 1979. V. 13. № 6. P. 969.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИРЕКТОРА В ГИБРИДНОЙ ЯЧЕЙКЕ ХИРАЛЬНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С МАЛЫМ ШАГОМ ГЕЛИКОИДА

© 2023 г. Н. М. Штыков^{1,*}, С. П. Палто¹, Б. А. Уманский¹, Д. О. Рыбаков¹, И. В. Симдянкин¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: nshtykov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 03.04.2022 г.

Экспериментально продемонстрирована лазерная генерация света в хиральных жидких кристаллах (ХЖК) с красителем при гомеотропно-планарной (гибридной) ориентации. Численное моделирование такой структуры показало, что период шага геликоида (спирали) ХЖК в гибридной ячейке и распределение директора сильно зависят от величины энергии сцепления на гомеотропной границе образца. Энергия сцепления играет роль фактора, способствующего раскручиванию спирали ХЖК. Чем меньше энергия сцепления, тем меньше шаг спирали и тем ближе он к естественному значению шага спирали ХЖК. При этом уменьшается протяженность структуры типа “штопор” вблизи гомеотропной границы ячейки. Таким образом, при уменьшении энергии сцепления на гомеотропной границе гибридной ячейки распределение директора в ней приближается к распределению в планарной (гранжановской) ячейке. Это подтверждается лазерной генерацией света в той же спектральной области, что и в планарной ячейке.

DOI: 10.31857/S0023476122060212, EDN: DMUGPI

ВВЕДЕНИЕ

Хиральные жидкие кристаллы (ХЖК) являются хорошо известными представителями одномерных фотонных жидких кристаллов (ЖК) [1, 2]. Хиральные ЖК характеризуются геликоидальной структурой поля директора. При движении вдоль оси геликоида (спирали) директор ХЖК вращается в плоскости, перпендикулярной этой оси, и его азимутальный угол ориентации (ϕ) линейно изменяется: $\phi = 2\pi x/p$, где x — координата вдоль оси спирали, p — шаг геликоида. Вращение локальной оптической оси, совпадающей с направлением директора ХЖК, приводит к периодической модуляции эффективного показателя преломления, и такая спиральная структура может рассматриваться как одномерный фотонный кристалл. Благодаря большой оптической анизотропии и геликоидальному распределению локальной оптической оси образуется фотонная стоп-зона (зона селективного отражения) в области длин волн $pn_{\perp} < \lambda < pn_{\parallel}$, где $n_{\perp}$, $n_{\parallel}$ — показатели преломления перпендикулярно и параллельно директору ХЖК соответственно.

В случае легирования ХЖК лазерным красителем такая спиральная структура может служить активной средой для лазерной генерации [3] в режиме распределенной обратной связи (РОС) [4]. На краях стоп-зоны плотность фотонных состоя-

ний очень высока [5], что способствует низкому порогу лазерной генерации света. Такая лазерная генерация была изучена во множестве ХЖК-систем [6–11]. Наиболее часто для реализации условий лазерной генерации используется слой ХЖК в планарной конфигурации (текстура Гранжана), когда ось спирали направлена нормально к слою ХЖК. Для этого на подложках ячейки задается планарная ориентация директора (параллельно плоскости поверхности подложек), а в объеме слоя ХЖК между двумя подложками укладывается несколько десятков витков холестерической спирали.

В случае гибридной ориентации ХЖК, когда на одной подложке директор ХЖК имеет планарную ориентацию, а на другой — гомеотропную с жестким сцеплением, распределение директора приобретает вид “конического” геликоида: директор испытывает вращение при движении от одной границы слоя к другой, но проекция его на плоскость, параллельную подложкам, уменьшается от единичного значения на подложке с планарной ориентацией до нулевого на гомеотропной. В общем случае распределение директора в такой ячейке зависит от отношения толщины слоя ХЖК к шагу спирали и от значений энергии связи на обеих подложках.

Условия возникновения РОС в ХЖК-ячейке с гибридной ориентацией не столь очевидны, как в

ячейке с планарной ориентацией. Тем не менее лазерная генерация света в ячейке с гибридной ориентацией была обнаружена [12].

Много экспериментальных и теоретических работ посвящено определению распределения директора в гибридных ячейках для ХЖК с шагом геликоида, сравнимым с толщиной ячейки [13–17]. Однако случай шага спирали, много меньшего толщины слоя ХЖК, не исследовался.

В настоящей работе экспериментально сравниваются спектры стоп-зон в планарных (гранжановских) и гибридных (гомеотропно-планарных) ячейках ХЖК, а также спектры лазерной генерации света в них. С помощью численного моделирования определены условия, при которых появляется возможность генерации света в гибридных ячейках ХЖК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ПЛАНАРНОЙ И ГИБРИДНОЙ ЯЧЕЕК

Для изготовления фотонных материалов (немато-холестерических смесей с люминесцентным красителем) и фотонных структур на их основе, предназначенных для исследования люминесценции и лазерной генерации, использовали два нематических ЖК-материала (НЖК). Первый — хорошо известный НЖК E7 (Merck), второй — НЖК Н-109 (НИОПИК). Материал E7 — это семикомпонентная смесь производных цианобифенилов, а материал Н-109 представляет собой четырехкомпонентную смесь производных фениловых эфиров бензойных кислот. Оба этих ЖК-материала обладают высокими точками прояснения при относительно небольшой вязкости и широким интервалом ЖК-фазы. Они прозрачны в широком диапазоне оптического спектра и стабильны к воздействию светового излучения.

Для формирования фотонной запрещенной зоны (полосы селективного отражения) на основе материала E7 (обозначение смеси **ХЖК1**) использовали оптически активную добавку (ОАД) гексасорбит (HexSorb, 1,4 : 3,6-диангидро-сорбитол-2,5-бис-4-гексилоксибензоат). Смесь ХЖК1: E7 + 5.8% HexSorb. Такая концентрация гексасорбита дает естественный шаг геликоида смеси ХЖК1 $p_0 \approx 324$ нм.

Немато-холестерическая смесь на основе материала Н-109 (**ХЖК2**) была легирована ОАД, химическая формула которой α -бис(2-хлор-4-метилпентил)бифенил-4,4'-дикарболсилата (**D-L**). Это соединение хорошо растворяется в ЖК, вызывая незначительное уменьшение температурного интервала существования ЖК-фазы. Поэтому допустимая концентрация этой ОАД может достигать 30 мас. %. Это позволяет получить любой требуемый шаг холестерической спирали, обеспечивающий селективное отражение света

во всем видимом диапазоне, включая область ближнего ультрафиолета. Для получения лазерной генерации света в смесь ХЖК2 добавляли люминесцентный краситель DCM (4-дицианометил-2-метил-6-(4-диметил-аминостирил)-4Н-пиран) фирмы Exiton в концентрации 0.4 мас. %. Смесь ХЖК2: Н109 + 0.4% DCM + 18.6% D-L. Естественный шаг геликоида смеси ХЖК2 — $p_0 \approx 364$ нм.

Экспериментальные образцы (ячейки) имеют геометрию типа “сэндвич”. Они состоят из двух стеклянных пластин, разделенных тефлоновыми прокладками (спейсерами) калиброванной толщины. Для задания планарной ориентации директора на поверхностях подложек на ИТО-электроды нанесли пленки полиимида, которые отжигали при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ и натирали в одном направлении. Другие подложки для создания однородной гомеотропной ориентации ХЖК покрывали пленками стеарилхлорида хрома (хромолана) и отжигали при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$.

Планарные (гранжановские) ячейки собирали из двух одинаковых подложек с планарной ориентацией. В гибридных ячейках одна подложка обеспечивала планарную ориентацию, а вторая — гомеотропную. Для определения толщины ячеек измеряли спектры интерференции света в пустых ячейках. Спектральные свойства образцов измеряли с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048-USB2-UA.

Для изучения спектральных свойств смеси ХЖК1 изготовили два образца: планарный $P1$ толщиной $d_1 = 23.3$ мкм и гибридный (гомеотропно-планарный) $H1$ толщиной $d_2 = 23.8$ мкм. Для изучения спектральных и лазерных свойств смеси ХЖК2 изготовили еще два образца: планарный $P2$ толщиной $d_3 = 23.2$ мкм и гибридный $H2$ толщиной $d_4 = 22.7$ мкм.

На рис. 1а представлены спектры пропускания ячеек $P1$ и $H1$. Как видно из рис. 1а, центры стоп-зон для планарной ячейки $P1$ и гибридной ячейки $H1$ практически совпадают, но ширина стоп-зоны гибридной ячейки выглядит более широкой, а границы стоп-зоны более пологими. Центр стоп-зон находится на длине волны $\lambda_B = 528$ нм, ширина стоп-зоны $P1$ равна $\Delta\lambda_B = 65$ нм.

В [18] показаны спектры отражения для гибридных ячеек ХЖК в сравнении с планарными. Эти результаты полностью соответствуют экспериментальным данным, полученным в настоящей работе. “Совершенная” брэгговская зона отражения реализуется для планарной ориентации ХЖК. ХЖК-структура, сформированная в гибридной ячейке, также обладает брэгговским отражением, но по сравнению с планарной ячейкой ширина зоны увеличена, а края размыты.

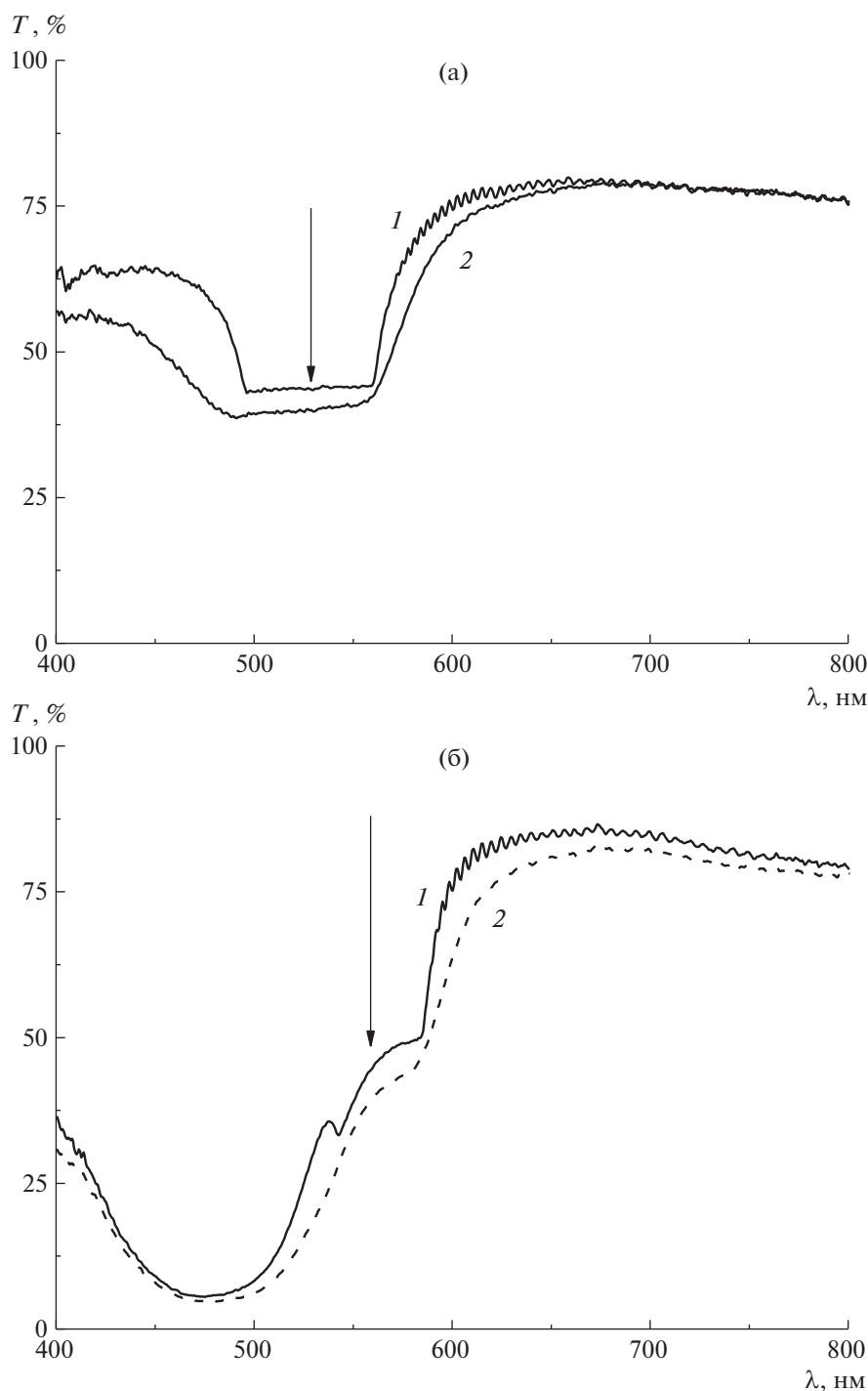


Рис. 1. Спектры пропускания T планарной $P1$ (1) и гибридной $H1$ (2) ячеек смеси ХЖК1. Центр положения полосы брэгговского отражения $\lambda_B = 528$ нм (указан стрелкой), ширина полосы $\Delta\lambda_B = 65$ нм, шаг спирали $p_0 = 324$ нм (а). Спектры пропускания ячеек $P2$ (1) и $H2$ (2) смеси ХЖК2. Центр положения полосы брэгговского отражения $\lambda_B = 564.9$ нм (указан стрелкой), ширина полосы $\Delta\lambda_B = 43$ нм, шаг спирали $p_0 = 364$ нм, максимум полосы поглощения красителя DCM $\lambda_m = 478$ нм (б).

Для изучения генерации света использовали две ячейки со смесью ХЖК2 (0.4% DCM + 18.6% D-L + H109): планарная ячейка $P2$ и гибридная $H2$. В этом случае появляется область поглощения красителя DCM с максимумом на длине волны 478 нм, что искажает спектральную форму

стоп-зон (рис. 1б). Однако на планарной ячейке $P2$ ее параметры можно определить. Стоп-зона ячейки $P2$ отчетливо определяется в границах 542.9–584.7 нм. Центр стоп-зоны находится на длине волны $\lambda_B = 564.9$ нм, а ширина равна $\Delta\lambda_B = 43$ нм. Оптическая анизотропия смеси ХЖК2

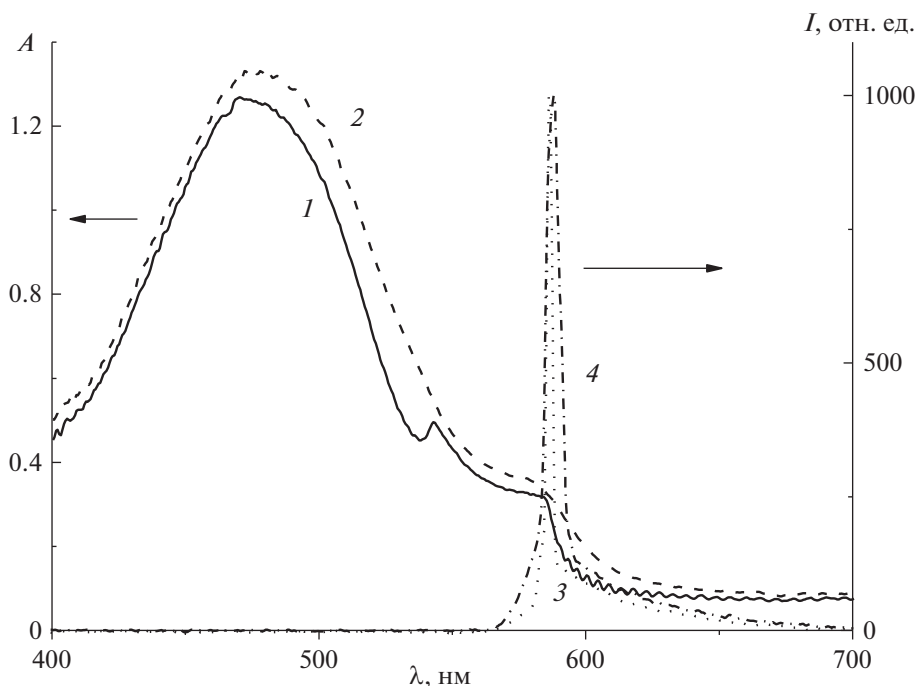


Рис. 2. Спектры поглощения ячеек *P2* (1) и *H2* (2), шкала слева. Максимум полосы поглощения красителя DCM $\lambda_m = 478$ нм. Край брэгговской полосы отражения ячейки *P2*: $\lambda_1 = 542.9$, $\lambda_2 = 584.7$ нм, для ячейки *H2* $\lambda_2 \approx 585$ нм. Спектры генерации ячеек *P2* (3) и *H2* (4), шкала справа. Интенсивности генерации приведены в условных единицах и нормированы на одну величину. Для *P2* линия генерации и ее ширина на половине высоты соответственно равны $\lambda_p = 586.2$ нм, $\Delta\lambda_p = 2.5$ нм, для *H2* — $\lambda_H = 587.9$ нм, $\Delta\lambda_H = 6.6$ нм.

существенно меньше, чем смеси ХЖК1, поэтому ширина стоп-зоны для ХЖК2 меньше, чем для смеси ХЖК1. Для гибридной ячейки *H2* коротковолновая граница стоп-зоны не видна из-за сильного поглощения красителя DCM. Длинноволновая граница практически совпадает с границей в планарно-планарной ячейке.

Оптическую накачку проводили с помощью второй гармоники (532 нм) импульсного неодимового лазера. Диаметр пятна накачки составлял ~ 150 мкм. Спектры генерации, представленные на рис. 2, получены при интенсивности накачки ~ 2 МВт/см². Генерация света наблюдается на обеих ячейках. Линия генерации на планарной ячейке *P2* наблюдается на длине волны 586.2 нм, ширина линии на половине высоты составляет 2.5 нм. На гибридной ячейке *H2* линия генерации наблюдается на длине волны 587.9 нм, при этом ширина линии на половине высоты составляет 6.6 нм, почти в 2 раза больше, чем на ячейке *P2*. Это объясняется тем, что в ячейке *P2* генерация одномодовая, а в ячейке *H2* — двухмодовая с модами на длинах волн 586.2 и 588.5 нм.

Таким образом, генерация света в гибридной ячейке существует, как и в ячейке Гранжана, но она многомодовая в связи с более пологим склоном стоп-зоны в гибридной ячейке. В этом случае конфигурация РОС такова, что существуют условия генерации для большего числа мод при заданной интенсивности накачки.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для сравнения экспериментальных результатов с численными расчетами проведено численное моделирование распространения света в структурах, соответствующих экспериментальным образцам (с планарной и гибридной ориентацией) как в исходном состоянии, так и в условиях оптической накачки красителя, т.е. при наличии усиления света в среде ХЖК. Численное моделирование проводили методом конечных разностей во временном домене (finite difference time domain method, **FDTD**) с использованием программного обеспечения LCDTDK300, разработанного в лаборатории С.П. Палто. Метод FDTD основывается на прямом численном решении зависящих от времени уравнений Максвелла.

В качестве модели экспериментальной ХЖК-ячейки использовали структуру типичной ячейки типа “сэндвич” (рис. 3). Центральная часть (1) соответствует ХЖК-слою толщиной 3.0 мкм и длиной 8 мкм, размещенному между двумя стеклянными подложками (2). Планарно-ориентирующее виртуальное покрытие (3) нанесено на нижнюю подложку. На верхнюю подложку нанесено либо планарно-ориентирующее покрытие (3), либо гомеотропно-ориентирующее покрытие (4). Горизонтальными линиями (5) вблизи нижней и верхней подложек изображены виртуальные линейные сенсоры для “регистрации” компонент

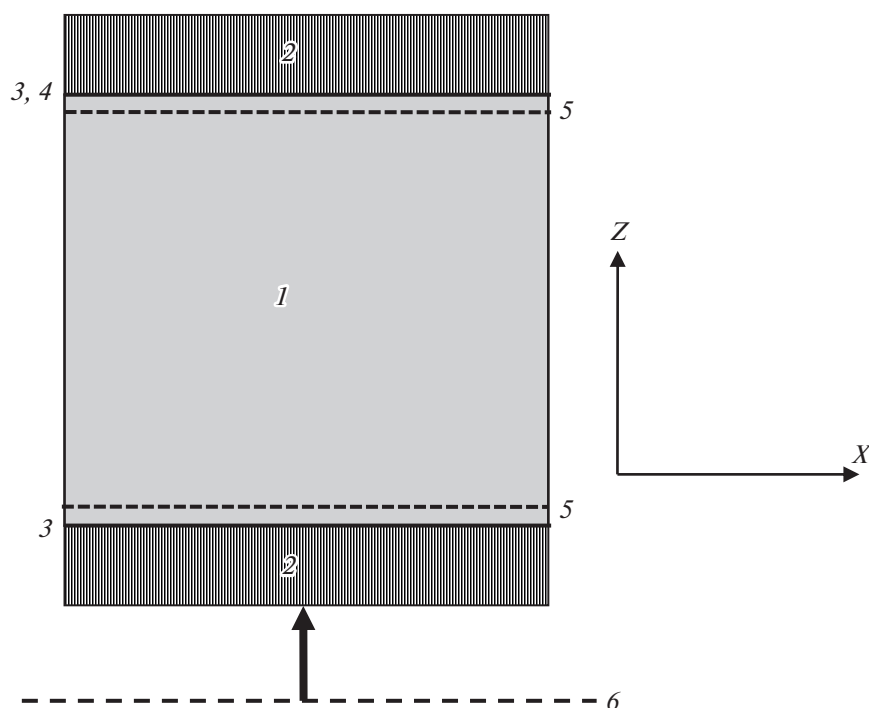


Рис. 3. Модель экспериментальных ячеек с планарной (P) и гибридной (H) ориентацией: 1 – слой ХЖК, 2 – стеклянные подложки, ориентирующие планарные (3) или гомеотропные (4) слои, 5 – линии наблюдения люминесценции/генерации, 6 – источник возбуждения генерации.

электромагнитного поля излучения в слое ХЖК. Эти линии наблюдения служат для регистрации спектров пропускания излучения ХЖК-слоем и спектров отражения от него. Горизонтальная линия со стрелкой (6) обозначает источник света, генерирующий квазиплоские световые волны, распространяющиеся вдоль слоя ХЖК (снизу вверх). Толщина слоя ХЖК (вдоль оси Z) составляет 8 мкм, а ширина (вдоль оси X) – 3 мкм. Естественный шаг спирали ХЖК $p_0 = 320$ нм близок к шагу спирали смеси ХЖК1.

При моделировании процесса прохождения или усиления света в ячейках дисперсию показателей преломления не учитывали. Полный набор параметров НЖК соответствовал смеси ХЖК1 на основе НЖК-материала E7. Показатели преломления материала E7 при $T = 20^\circ\text{C}$ и $\lambda = 589.3$ нм равны $n_{\parallel} = 1.747$ и $n_{\perp} = 1.522$ ($\Delta n = 0.225$). Диэлектрическая анизотропия на частоте $f = 1$ кГц равна $\Delta\epsilon = +13.8$ ($\epsilon_{\parallel} = 19$, $\epsilon_{\perp} = 5.2$). Константы упругости сплей-, твист- и бенд-деформаций E7 равны $K_{11} = 11.7$, $K_{22} = 6.8$ и $K_{33} = 17.8$ пН соответственно. Длина волны максимального усиления люминесценции красителя DCM равна 610 нм, полуширина зоны усиления составляет 100 нм. Коэффициенты усиления для обыкновенного и необыкновенного лучей k_o и k_e связаны с мнимыми компонентами показателей преломления ($n_{o,im}$, $n_{e,im}$) соотношением $k = 4\pi n_{im}/\lambda$. При моделировании для упрощения не использовали полосу по-

глощения красителя DCM, а только полосу усиления света, которая возникает в результате оптической накачки и инверсии заселенностей уровней. При значении коэффициентов $k_o = k_e = 0$ усиление среды отсутствует, среда является не активной. Если $k_o, k_e < 0$, среда является усиливающей.

Планарная ячейка. На рис. 4а представлены результаты моделирования спектров пропускания T и отражения R планарной ячейки без усиления в среде ХЖК. На рис. 4б представлены результаты моделирования спектров отражения R планарной ячейки без усиления и спектров генерации I в ячейке с усилением. Как видно из рис. 4б, интенсивная линия генерации света наблюдается на длине волны 562 нм.

Гибридная ячейка. В гибридной ячейке ХЖК начиная от подложки с планарной ориентацией и на большей части толщины ячейки распределение директора такое же, как в планарной ячейке. Только на расстоянии порядка полутора шагов от подложки с гомеотропной ориентацией реализуется текстура типа “штопор”, когда проекция директора на ось геликоида ХЖК (ось Z) монотонно увеличивается от 0 до 1. На рис. 5а представлено распределение директора ХЖК вблизи гомеотропной границы в зависимости от положения на оси Z. Как видно из рисунка, в гибридной ячейке при коротком шаге спирали “штопор”-текстура реализуется только вблизи гомеотропной границы, на расстоянии 1–1.5 шага спирали. Трехмер-

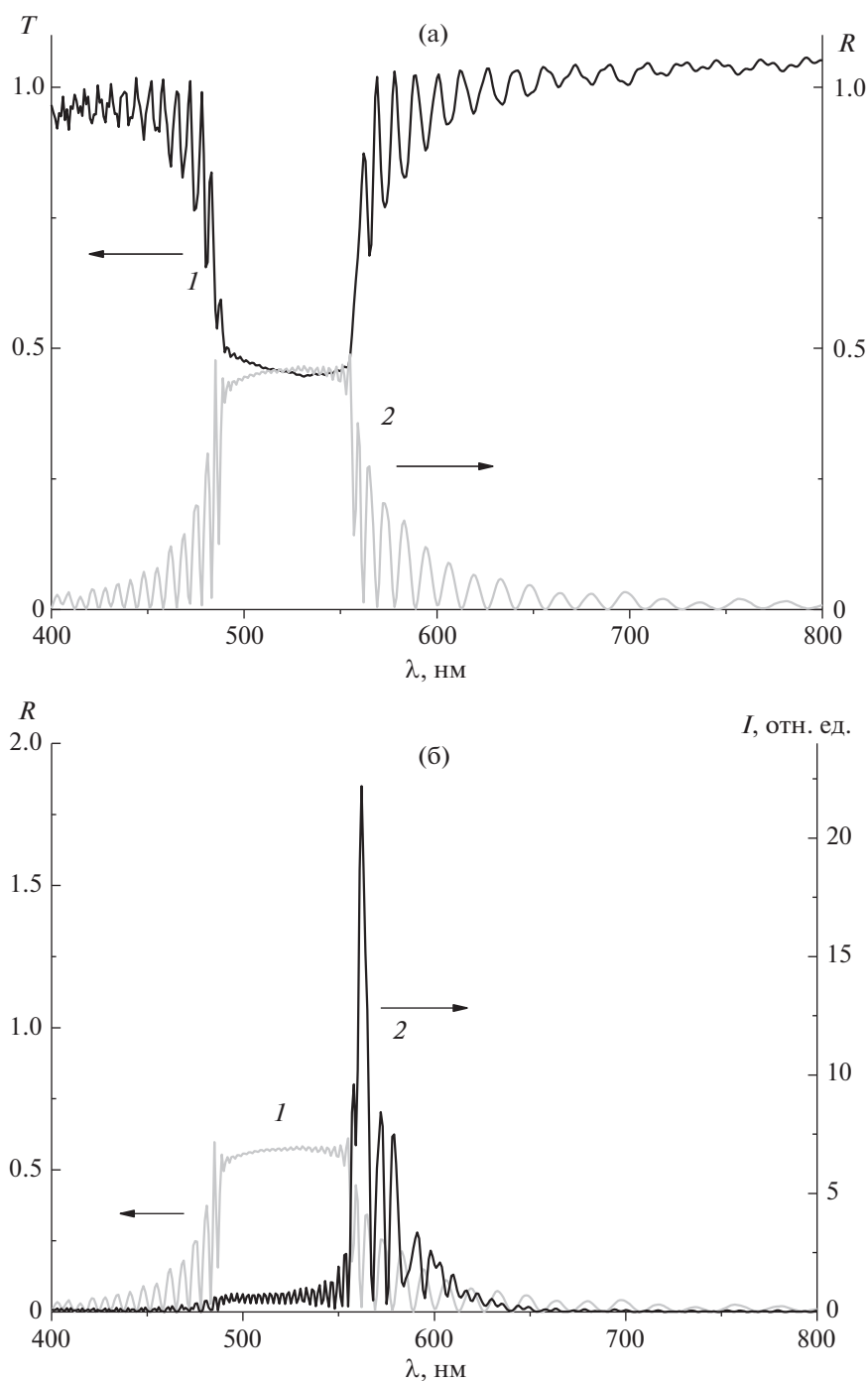


Рис. 4. Расчетные спектры пропускания T (1, шкала слева) и отражения R (2, шкала справа) планарной ячейки при отсутствии усиления в среде ХЖК (а). Расчетные спектры отражения света R (1, шкала слева) в ячейке без усиления и генерации света в случае усиливающей среды (2, шкала справа) (б).

ное распределение компонент директора n_x , n_y и n_z вблизи гомеотропной границы ХЖК-слоя представлено на рис. 5б. При уменьшении энергии сцепления на гомеотропной границе ХЖК-слоя область “штопор”-текстуры сокращается, и текстура гибридной ячейки все больше приближается к гранжановской.

На рис. 6 представлены спектры отражения стоп-зон гибридной ячейки при различной энер-

гии сцепления на гомеотропной границе и для сравнения спектр планарной ячейки для жесткой энергии сцепления. В табл. 1 приведены параметры стоп-зон: центральная длина волны стоп-зоны λ_B , ее ширина $\Delta\lambda_B$ и соответствующий шаг геликоида p_W при заданной энергии сцепления W . В последней строке представлены результаты для планарной ячейки при жесткой энергии сцепления. Как видно из результатов моделирования,

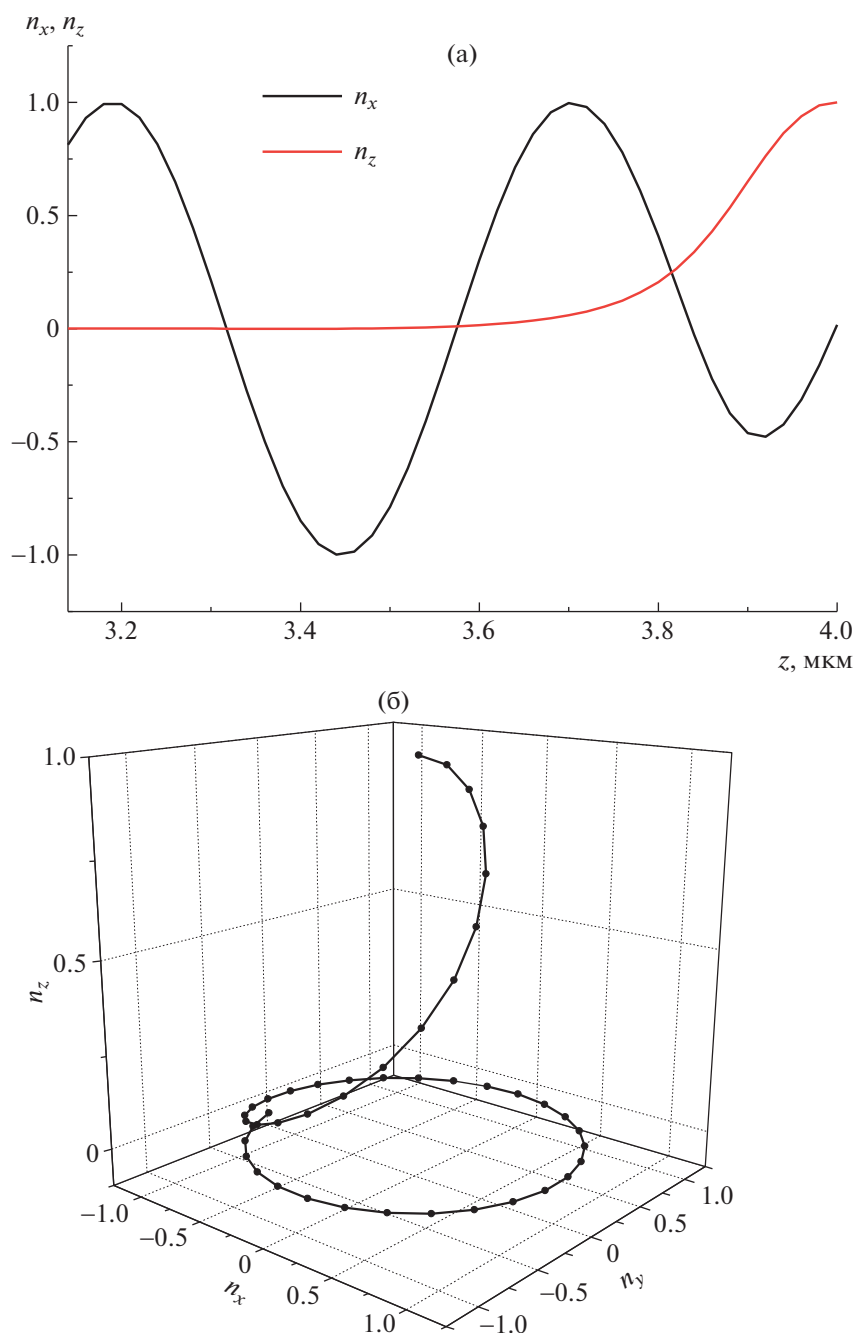


Рис. 5. Распределение директора ХЖК вблизи гомеотропной границы при жесткой энергии сцепления. Компоненты директора n_x и n_z в зависимости от положения на оси Z (а). Трехмерное представление структуры типа “штопор” вблизи гомеотропной границы (б).

энергия сцепления на гомеотропной границе вызывает раскрутку спирали – увеличение шага спирали тем больше, чем больше энергия сцепления. Так, при бесконечной энергии (жесткое сцепление) шаг спирали в гибридной ячейке (526.1 нм) почти в 2 раза больше естественного шага спирали. Только при слабой энергии сцепления 0.02 мДж/м² величина шага приближается к значению в планарно-планарной ячейке, т.е. к естественной величине $p_0 = 320$ нм. По данным

[19] энергия сцепления ЖК с гомеотропным ориентантом составляет 1.6×10^{-2} эрг/см² = 1.6×10^{-2} мДж/м², что практически подтверждает результаты проведенного моделирования.

На рис. 7 представлены спектр отражения R гибридной структуры и спектр генерации света I в случае усиливающей среды. Как видно из рисунка, имеют место три моды генерации с длинами волн 567.0, 577.5 и 583.8 нм. Напомним, что для планарной ячейки (рис. 4) ожидается одна мода

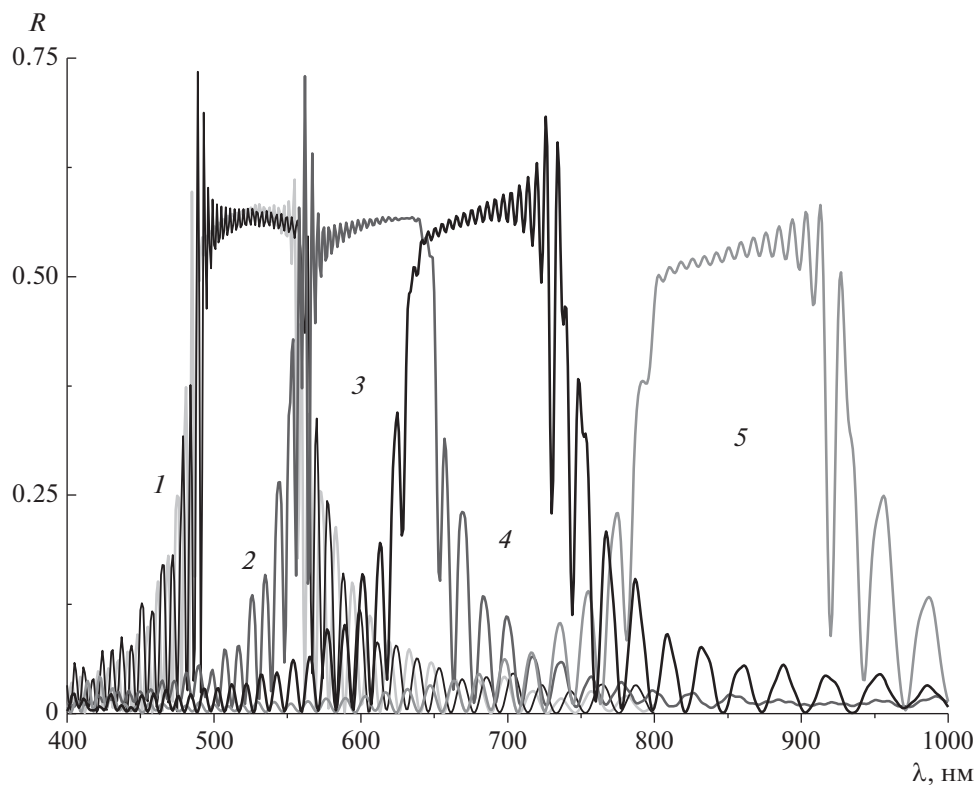


Рис. 6. Спектр отражения R планарной ячейки (1) при жесткой энергии сцепления на поверхностях $W_a = W_z = \infty$ мДж/м². Спектры отражения R гибридной ячейки без усиления при следующих энергиях сцепления на гомеотропной поверхности: 2 – $W_z = 0.02$, 3 – $W_z = 0.1$, 4 – $W_z = 0.4$, 5 – $W_z = \infty$ мДж/м².

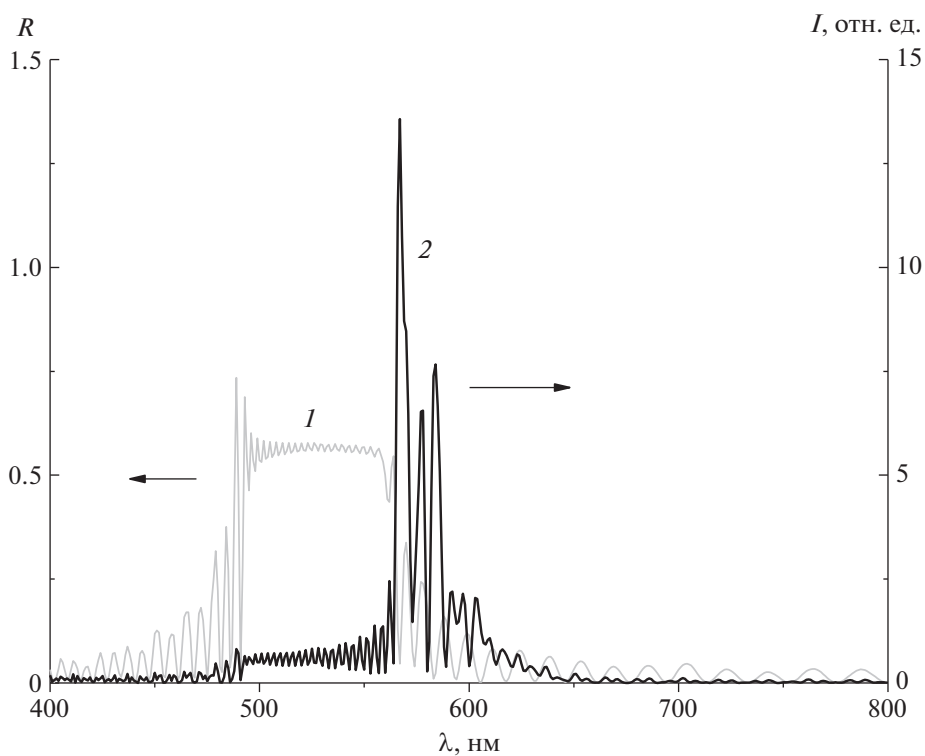


Рис. 7. Спектры отражения R гибридной ячейки без усилением (1, шкала слева) и с усилением (2, шкала справа), $k_o = 0$, $k_e = -0.3$. Энергия сцепления на гомеотропной границе $W_a = W_z = 0.02$ мДж/м².

Таблица 1. Параметры спектров гибридной и планарной ячеек

Гомеотропно-планарные ячейки. Энергия связи на гомеотропной поверхности W , мДж/м ²	Брэгговская длина волны λ_B , нм	Ширина брэгговской зоны $\Delta\lambda_B$, нм	Шаг геликоида p_W , нм
α	857.5	111.4	526.1
0.4	681.9	87.0	418.3
0.1	607.3	81.0	372.6
0.05	548.4	71.2	336.4
0.02	526.5	70.3	323.0
Планарная ячейка. Энергия связи на планарных поверхностях W , мДж/м ²			
α	522.5	65.5	320.5

генерации света с длиной волны 562.0 нм. Таким образом, численное моделирование подтверждает экспериментальные результаты, полученные для генерации света в планарной и гибридной ячейках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально продемонстрирована возможность лазерной генерации света в гибридной ячейке ХЖК. Численное моделирование показало, что период шага спирали в гибридной ячейке и распределение директора сильно зависят от величины энергии сцепления на гомеотропной границе образца. Высокая энергия сцепления играет роль фактора, способствующего раскручиванию спирали ХЖК. Чем меньше энергия сцепления, тем короче шаг спирали и тем ближе он к естественному значению шага ХЖК. При этом уменьшается протяженность сплей-бенд-деформации директора вблизи гомеотропной границы ячейки. Таким образом, при уменьшении энергии сцепления на гомеотропной границе гибридной ячейки распределение директора в ней приближается к распределению в гранжановской ячейке, что улучшает условия для низкопороговой генерации света.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Gennes P.G., Prost J.* The physics of liquid crystals. 2nd edition. Oxford: Clarendon Press, 1993. 614 p.
2. *Chilaya G.* Cholesteric liquid crystals: properties and applications. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013. 112 c.
3. *Kopp V.I., Zhang Z.-Q., Genack A.Z.* // Prog. Quantum Electron. 2003. V. 27. P. 369. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(03\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(03)00003-X)
4. *Kogelnik H., Shank C.V.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2327. <https://doi.org/10.1063/1.1661499>
5. *Belyakov V.A.* // J. Lasers Opt. Photon. 2017. V. 4. P. 153. <https://doi.org/10.4172/2469-410X.1000153>
6. *Il'chishin I.P., Tikhonov E.A., Shpak M.T., Doroshkin A.A.* // JETP Lett. 1976. V. 24. P. 303.
7. *Coles H., Morris S.* // Nat. Photon. 2010. V. 4. P. 676.
8. *Blinov L.M., Bartolino R.* // Liquid Crystal Microlasers. Transworld Research Network, 2010. P. 270.
9. *Palto S.P.* // JETP. 2006. V. 103. P. 472.
10. *Palto S.P., Shtykov N.M., Umanskii B.A., Barnik M.I.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 013105. <https://doi.org/10.1063/1.4723641>
11. *Ortega J., Folcia C.L., Etxebarria J.* // Materials. 2018. V. 11. <https://doi.org/10.3390/ma11010005>
12. *Nastishin Yu.A., Dudok T.H., Hrabchak V.I. et al.* // Ukr. J. Phys. Opt. 2017. V. 18. P. 121. <https://doi.org/10.3116/16091833/18/3/121/2017>
13. *Dozov I., Penchev I.* // J. Phys. France. 1986. V. 47. P. 373. <https://doi.org/10.1051/jphys:01986004703037300>
14. *Lewis M.R., Wiltshire M.C.K.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 1197. <https://doi.org/10.1063/1.98731>
15. *Lin Ch.-H., Chiang R.-H., Liu Sh.-H. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 26837. <https://doi.org/10.1364/OE.20.026837>
16. *Nose T., Miyamishi T., Aizawa Y. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 051701.
17. *Shiyanovskii S.V., Lavrentovich O.D.* // SID Intl. Digest Tech. Papers. 2003. V. 34. P. 664.
18. *Hsiao Yu-Ch., Timofeev I.V., Zyryanov V.Ya., Lee W.* // Opt. Mat. Express. 2015. V. 5. P. 2715. <https://doi.org/10.1364/OME.5.002715>
19. *Блинов Л.М., Раджабов Д.З., Собачюс Д.Б., Яблонский С.В.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 223.

ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 544.72:539.23:577.322:539.26

РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЛКОВЫХ ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. М. С. Фоломешкин^{1,2,*}, А. Е. Благоев^{1,2}, А. С. Бойкова², Ю. А. Волковский^{1,2}, Ю. А. Дьякова^{1,2}, К. Б. Ильина^{1,2}, М. А. Марченкова^{1,2}, Ю. В. Писаревский^{1,2}, П. А. Просеков¹, А. В. Рогачев², А. Ю. Серегин^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2,3}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: folmaxim@gmail.com

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 13.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Представлены результаты исследования структуры ленгмюровских пленок лизоцима на поверхности жидкости, сформированных из кристаллизационных растворов с добавлением в качестве осадителя ряда хлоридов металлов. Методом рентгеновской рефлектометрии определены толщины и плотности исследуемых пленок, а методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения получены профили распределения концентрации атомов серы, содержащихся в молекулах белка, и ионов осадителей в приповерхностной области субфазы. На основе полученных результатов проведен анализ зависимости структуры формируемых пленок от использованного осадителя и некоторых особенностей применения методов рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в исследовании ленгмюровских пленок глобулярных белков на поверхности жидкости.

DOI: 10.31857/S0023476123010083, EDN: DOLMPH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больший интерес вызывает возможность использования молекул белков в качестве функциональных элементов различных биоэлектронных гибридных систем, например высокочувствительных сенсорных устройств [1–3]. Перспективными представляются планарные системы, в которых молекулы белков образуют упорядоченные ансамбли с контролируемыми параметрами структуры: толщиной, плотностью, ориентацией молекул. Необходимость контроля параметров структуры с нанометровой точностью накладывает высокие требования как на технологии формирования, так и на методы исследования подобных систем.

Ленгмюровская технология является одним из наиболее эффективных методов получения упорядоченных молекулярных белковых слоев с возможностью сохранения конформационного состояния молекул белка. В [4–9] была предложена и на примере модельного белка лизоцима апробирована принципиально новая методика формирования ленгмюровских пленок, заключаю-

щаяся в использовании кристаллизационного раствора белка с добавлением различных осадителей. Хорошо известно, что добавление осадителей в растворы глобулярных белков может способствовать перераспределению поверхностного заряда молекул белка и изменению межмолекулярного взаимодействия — возникновению притяжения вместо отталкивания [10]. Кроме того, как было показано в предыдущих работах по исследованию кристаллизационных растворов белков [11–22], добавление осадителей приводит к образованию определенных олигомеров белков, служащих кластерами-прекурсорами в процессе дальнейшей кристаллизации. Так, добавление хлоридов одно- и двухвалентных металлов в раствор белка лизоцима приводит к образованию стабильных олигомеров — димеров и октамеров, участвующих в формировании структуры кристаллов лизоцима тетрагональной сингонии [11–16, 18, 21, 22]. Было выдвинуто предположение, что использование кристаллизационного раствора белка с осадителем должно приводить к изменению структуры формируемой ленгмюровской пленки, так как образующиеся в растворе олиго-

меры могут участвовать в процессе образования монослоя. Для подтверждения данного предположения был проведен ряд исследований пленок белка лизоцима, сформированных из растворов с различными осадителями как на поверхности жидкости, так и на твердых подложках [4–9].

Исследования на поверхности жидкости представляют особый интерес при изучении взаимодействия ионов осадителя с молекулами белка. Данная информация необходима для понимания механизмов образования предкристаллизационной фазы в белковых растворах и участия образующихся олигомеров как в процессе кристаллизации, так и при формировании ленгмюровских пленок. Ранее [7] с применением метода стоячих рентгеновских волн (СРВ) исследовали пленки лизоцима, сформированные на поверхности жидкости из кристаллизационного раствора с добавлением хлорида калия. Было продемонстрировано увеличение толщины при получении пленки из кристаллизационного раствора с осадителем, а также ее стабильность в течение более 10 ч после формирования; кроме того, определены профили распределения ионов осадителя. Однако исследования методом рентгеновской рефлектометрии (РР) в данной работе не проводились из-за ограниченного углового диапазона сканирования, доступного на экспериментальной установке. В то же время РР является прямым методом восстановления профиля распределения электронной плотности, что позволяет повысить точность определения толщины пленки и интерпретации экспериментальных данных, полученных методом СРВ.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры ленгмюровских пленок лизоцима на поверхности жидкости с проведением измерений методами РР и СРВ в рамках одного эксперимента на станции P08 EMBL (DESY, Гамбург, Германия). Исследовали пленки, сформированные из кристаллизационных растворов белка без осадителя и с осадителями KCl, NiCl₂, CuCl₂.

ТЕОРИЯ

Метод РР. Этот метод применяется для изучения структуры многослойных систем с толщинами слоев от единиц до сотен нанометров. Метод чувствителен к градиенту электронной плотности ρ_e по нормали к поверхности исследуемой системы и дает усредненную вдоль слоев информацию, что некритично для однородных слоев. В методе используют так называемую скользящую геометрию падения рентгеновского пучка и анализируют угловые зависимости интенсивности зеркальной компоненты отраженного излучения. Интерференция отраженных от разных гра-

ниц многослойной системы волн приводит к возникновению на кривой зеркального отражения характерных осцилляций. Анализ кривых отражения позволяет восстановить профиль распределения электронной плотности по глубине исследуемой системы и определить такие параметры, как толщины и плотности слоев, а также охарактеризовать межслоевые границы.

Для анализа кривых зеркального отражения необходимо решить задачу об отражении рентгеновского излучения от исследуемой многослойной системы. Для этого рассмотрим идеальную систему, состоящую из произвольного числа N параллельных слоев с резкими границами, каждый из которых характеризуется толщиной d_n и комплексной поляризуемостью [23] χ_n : $\text{Re}(\chi_n) \sim \rho_e$. Будем считать слои однородными и определим систему координат таким образом, чтобы координата x была направлена вдоль поверхности, а координата z — от верхней границы вглубь слоя; нумерацию n слоев будем вести сверху вниз. Отсчет координаты от верхних границ слоев обусловлен в данном случае более компактной формой записи некоторых представленных далее формул по сравнению с другими системами координат.

Пусть теперь плоская монохроматическая волна длиной λ падает из вакуума на поверхность многослойной системы под скользящим углом θ . На каждой межслоевой границе излучение претерпевает преломление и отражение, причем зависимость электрического поля от координаты x можно считать постоянной по глубине системы ввиду однородности слоев и малости угла θ . Тогда поле в произвольном слое n записывается в виде

$$E_n(z) = T_n \exp(ik_n z) + R_n \exp(-ik_n z), \quad (1)$$

где T_n и R_n — амплитуды отраженной и преломленной волн на нижней границе слоя, $k_n = k(\chi_n + \sin^2 \theta)^{1/2}$ — проекции волновых векторов на ось z , $k = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны излучения.

Интенсивность зеркального отражения найдем из условий непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного полей на границе между двумя слоями. Малое значение θ позволяет рассмотреть только более простой случай σ -поляризации, когда амплитуды электрического поля перпендикулярны плоскости отражения (x, z):

$$T_n(c_n + X_n c_n^{-1}) = T_{n+1}(1 + X_{n+1}), \quad (2)$$

$$k_n T_n(c_n - X_n c_n^{-1}) = k_{n+1} T_{n+1}(1 - X_{n+1}),$$

где X_n , X_{n+1} — амплитудные коэффициенты отражения; $c_n = \exp(ik_n d_n)$ — фазовые множители, учитывающие распространение волны на расстоянии, равное толщине слоя d_n . Решение системы уравнений (2) для амплитудных коэффициентов

удобно представить в виде рекуррентного соотношения, которое отличается от хорошо известной формулы Парратта [24] только формой записи:

$$X_n = c_n^2(r_n + X_{n+1})/(1 + r_n X_{n+1}), \quad (3)$$

где $r_n = (k_n - k_{n+1})/(k_n + k_{n+1})$ — коэффициент Френеля для нижней границы слоя n . Решать уравнение (3) можно, начиная с самого нижнего полубесконечного слоя (подложка) с номером $n = N$, для которого выполняется граничное условие $X_N = 0$. Проведем последовательный расчет вплоть до коэффициента отражения X_0 от поверхности многослойной системы, для которого справедливо условие $c_0 = 0$; относительная интенсивность зеркального отражения определяется как

$$I_r(q_z) = |X_0(q_z)|^2, \quad (4)$$

где $q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния.

Отметим, что в реальных тонкопленочных мономолекулярных системах на основе глобулярных белков отсутствуют резкие границы между слоями, что обусловлено неравномерным распределением электронной плотности в молекулах белка. Для расчета отражения от таких систем удобно представить поляризуемость в виде плавно меняющейся функции $\chi(z)$, которую необходимо разбить на достаточно тонкие слои, в пределах которых изменением $\chi(z)$ можно пренебречь. В результате расчет для такой структуры можно проводить как для обычной многослойной системы с большим количеством слоев с резкими границами.

Метод CPB. С помощью данного метода [25–27] анализируют экспериментальные кривые интенсивности вторичных процессов (например, рентгеновской флуоресценции) в зависимости от угла θ падения рентгеновского излучения на исследуемую многослойную систему. В окрестности критического угла $\theta_{cr} = [\text{Re}(\chi)]^{1/2}$ интенсивность отраженного от границы системы пучка сравнима с интенсивностью падающего излучения. В области перекрытия падающего и отраженного пучков в результате конструктивной и деструктивной интерференции формируется CPB, период пучностей и узлов которой зависит от угла θ . Это позволяет буквально просканировать исследуемую многослойную систему и получить характерную угловую зависимость интенсивности выхода рентгеновской флуоресценции, определяемую распределением концентрации флуоресцирующих атомов по глубине структуры.

Для расчета интенсивности поля CPB в многослойной системе необходимо определить амплитуды отраженной T_n и преломленной R_n волн в каждом слое. Для этого еще раз воспользуемся системой (2), решение которой для амплитуд преломленных волн T_n приводит к следующей рекуррентной формуле:

$$T_{n+1} = T_n(c_n + X_n c_n^{-1})/(1 + X_{n+1}). \quad (5)$$

Уравнение (5) необходимо решать, начиная с верхнего слоя (вакуум) с граничным условием $T_0 = 1$, предварительно рассчитав амплитудные коэффициенты отражения X_n по формуле (3); амплитуды отраженных волн рассчитывают как $R_n = T_n X_n$. Тогда относительная интенсивность поля CPB в слоях определяется в соответствии с (1) как

$$I_n(z, q_z) = |E_n(z, q_z)|^2. \quad (6)$$

В дипольном приближении интенсивность выхода рентгеновской флуоресценции атомов определенного сорта пропорциональна интенсивности поля рентгеновского излучения в данной точке. В этом случае угловую зависимость интенсивности флуоресценции многослойной системы можно записать в следующем виде:

$$I_f(q_z) = \int I(z, q_z) C_a(z) \mu(z) dz, \quad (7)$$

где $I(z, q_z)$ — распределение интенсивности поля CPB по глубине системы; $C_a(z)$ — распределение концентрации атомов данного сорта; $\mu(z)$ — функция, учитывающая поглощение флуоресцентного сигнала в многослойной системе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реагенты. В работе использовали белок лизоцим из куриного яйца производства Sigma-Aldrich (CAS № 12650-88-3), KCl (CAS № 7447-40-7, abcr GmbH), LiCl (ТУ 6-09-3751-83, Лаверна Стройинжиниринг), NiCl_2 (CAS № 7791-20-0, Alta Aesar) и CuCl_2 (CAS № 7447-39-4, Acros Organics). Растворы веществ были приготовлены с использованием ультрачистой воды Millipore (сопротивление воды 18 МОм см). Белок и соли растворяли в натрий-ацетатном буфере концентрацией 0.2 М, pH 4.5. Растворы солей фильтровали с помощью мембранных шприцевых фильтров Millex с размером пор 0.22 мкм, раствор белка центрифугировали в течение 10 мин с частотой 10000 об./мин. Начальная концентрация в маточном растворе белка — 80 мг/мл, начальные концентрации всех солей в маточных растворах — 0.8 М.

Образцы. Пленки лизоцима формировали с помощью односторонней лентмюровской ванны ($36 \times 11.5 \times 0.5$ см), входящей в состав жидкостного дифрактометра LISA. Перед каждым экспериментом ванну очищали этанолом и промывали большим количеством ультрачистой воды. Поверхностное давление измеряли с помощью весов Вильгельми (3×1.5 см, фильтровальная бумага).

На поверхность субфазы (ультрачистая вода) наносили белковый раствор с буфером/солью в объемном отношении 1 : 1. Скорость сжатия монослоя составляла 23 см²/мин. Сформированные

монослои исследовали при поверхностном давлении 10–20 мН/м.

Описание эксперимента. Измерения методом РР и СРВ проводили на станции Р08 (PETRA III, DESY, Германия) с использованием жидкостного дифрактометра LISA [28].

Размер рентгеновского пучка с энергией 18 кэВ составлял 400×100 мкм в месте расположения образца. В целях уменьшения рассеяния излучения на воздухе, а также предотвращения испарения жидкости из ленгмюровской ванны все измерения проводили в атмосфере гелия. После каждого измерения для уменьшения влияния радиационного повреждения образца ленгмюровскую ванну сдвигали на 2 мм перпендикулярно линии пучка; для каждого образца проводили по пять–восемь измерений.

Данные РР регистрировали в диапазоне 0–10 нм^{–1} двумерным детектором LAMBDA. В случае метода СРВ данные получали в диапазоне от 0–0.3 нм^{–1}, сбор флуоресцентного сигнала осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора Amptek PX5, рассеянный сигнал регистрировали с использованием линейного детектора Mythen1K.

Обработка экспериментальных данных. Для обработки данных РР использовали модель пленки, в которой плавное распределение поляризуемости задавали в виде суммы функций ошибок $\text{erf}(z)$, описывающих переходные слои пленка–вакуум, пленка–субфаза. Это распределение разбивали на достаточно тонкие подслои, в пределах которых изменением электронной плотности можно пренебречь, и для полученной слоистой системы вычисляли теоретическую кривую зеркального отражения в соответствии с уравнениями (3), (4). Модельный профиль распределения электронной плотности уточняли путем минимизации расхождения экспериментальной и расчетной кривых зеркального отражения методом наименьших квадратов.

Для обработки данных, полученных методом СРВ, сначала рассчитывали угловую зависимость распределения интенсивности поля СРВ в соответствии с уравнением (6) с учетом уточненного при обработке данных РР профиля распределения электронной плотности. Далее задавали распределение концентрации интересующего химического элемента по глубине структуры в виде экспоненциально-модифицированной функции Гаусса и в дипольном приближении вычисляли угловые зависимости выхода рентгеновской флуоресценции в соответствии с (7). Профиль распределения концентрации элемента также уточняли путем минимизации расхождения экспериментальной и расчетной кривых методом наименьших квадратов. Обработку экспериментальных спек-

тров рентгеновской флуоресценции проводили с использованием программы Румса [29].

Для реализации нелинейного метода наименьших квадратов применяли алгоритм последовательных приближений Левенберга–Марквардта; ошибку уточненных профилей и соответствующих им параметров оценивали с применением подхода, описанного в [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали четыре серии образцов: пленки, сформированные из раствора белка без осадителя; пленки, сформированные из кристаллизационных растворов при добавлении ряда осадителей (KCl, NiCl₂, CuCl₂). Для каждой системы измерения проводили при нескольких значениях поверхностного давления (пять–восемь измерений для одного образца). Эксперименты показали нечувствительность образцов к изменениям поверхностного давления и высокую воспроизводимость экспериментальных данных, что позволило провести их усреднение. Кроме того, наблюдалась временная стабильность – несколько измерений одного образца со сдвигом ленгмюровской ванны после каждого измерения занимали в общей сложности более 1 ч.

На рис. 1 представлены экспериментальные и теоретические данные для методов РР и СРВ. В случае метода СРВ приведены данные только для серии образцов, полученных с использованием осадителя NiCl₂, так как для остальных образцов наблюдался схожий характер угловых зависимостей выхода рентгеновской флуоресценции. Все кривые выхода флуоресценции атомов серы были практически идентичны. Видно, что кривые зеркального отражения хорошо моделируются при использовании суммы функций ошибок в качестве функции распределения электронной плотности в образце. Теоретические угловые зависимости выхода флуоресценции также достаточно точно соответствуют экспериментальным данным, поэтому можно говорить об адекватности используемой в расчетах модели распределения концентрации элементов в виде экспоненциально-модифицированных функций Гаусса.

На рис. 2а представлены уточненные в ходе обработки профили распределения электронной плотности по данным РР и профили распределения атомов серы по данным, полученным методом СРВ. Атомы серы равномерно распределены внутри молекулы лизоцима (содержатся в аминокислотах Cys-6, Met-12, Cys-30, Cys-64, Cys-76, Cys-80, Cys-94, Met-105, Cys-115, Cys-127), поэтому по распределению концентрации серы можно достаточно точно судить о положении пленки в приповерхностной области субфазы. Однако нахождение толщины пленки по распределению се-

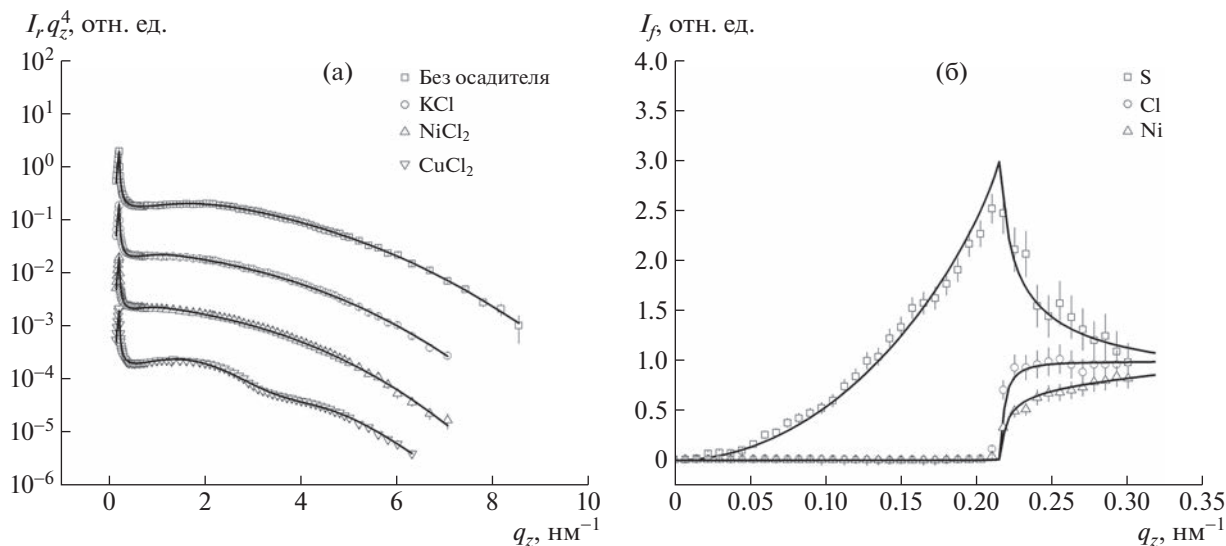


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) кривые: а — интенсивности зеркального отражения для образцов пленок без осадителя и с осадителями KCl, NiCl $_2$, CuCl $_2$ (кривые смещены друг относительно друга по оси ординат для наглядности); б — выхода рентгеновской флуоресценции атомов S, Cl, Ni для образца с осадителем NiCl $_2$ (в случае образцов с осадителями KCl и CuCl $_2$ наблюдался схожий характер кривых).

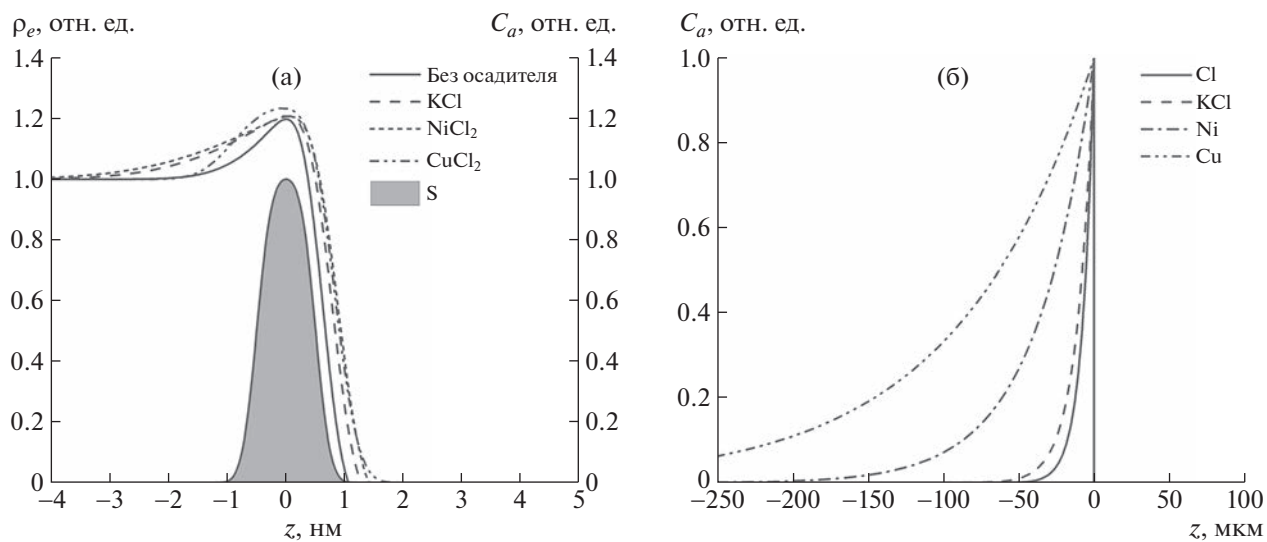


Рис. 2. Профили распределения: а — электронной плотности и концентрации атомов серы для пленок, полученных без использования осадителя и с осадителями KCl, NiCl $_2$, CuCl $_2$; б — концентрации ионов Cl, K, Ni, Cu осадителя.

ры является менее точной оценкой по сравнению с данными РР, так как выход флуоресценции слабо чувствителен к толщине слоя серы в пределах монослоя. Кроме того, атомы серы, несмотря на равномерное распределение внутри молекулы, занимают не весь ее объем. Соответственно, полуширина профиля распределения в любом случае будет меньше диаметра мономера лизоцима, равного приблизительно 3 нм. Тем не менее еще раз отметим, что положение максимума профиля

по экспериментальным данным определяется с высокой точностью.

Из приведенных данных РР видно, что использование при формировании ленгмюровской пленки кристаллизационного раствора приводит к изменению распределения электронной плотности: при добавлении осадителя в раствор белка наблюдается увеличение толщины пленки. Толщины пленок определяли по полученным профилям распределения плотности — по положению

Таблица 1. Параметры образцов по данным, полученным методами РР и СРВ

Образец	d , нм	ρ_e , отн. ед.	z_{Cl} , мкм	z_{Me} , мкм
Без осадителя	1.21(4)	1.198(8)	—	—
KCl	1.89(3)	1.209(5)	7.2(5)	10.8(6)
NiCl ₂	2.120(26)	1.208(5)	7.8(9)	36.9(28)
CuCl ₂	1.76(4)	1.234(9)	8.3(13)	89(7)

Примечание. d , ρ_e — толщина и относительная электронная плотность пленки; z_{Cl} , z_{Me} — глубина проникновения ионов хлора и ионов металла-осадителя в приповерхностную область субфазы.

полувысот функций ошибок, задающих переходные слои; рассчитанные значения толщины представлены в табл. 1. Полученные таким образом толщины всех пленок меньше теоретического значения диаметра мономера лизоцима (около 3 нм), что объясняется близкими значениями электронной плотности субфазы и молекулы белка. Так, максимальная относительная плотность мономера (относительно плотности воды) составляет ~1.3 отн. ед. и уменьшается ближе к краям молекулы. В результате наблюдается эффективное уменьшение толщины монослоя на поверхности субфазы, если анализировать контраст электронной плотности. Кроме того, “затянутость” межфазной границы пленка–субфаза несколько затрудняет однозначное определение реальной толщины пленки. Увеличение толщины при добавлении осадителя может быть объяснено участием в формировании пленки октамеров белка, образующихся в кристаллизационных растворах в концентрациях порядка нескольких процентов, что согласуется с результатами исследований [4–9, 21, 22]. Имеет место следующая зависимость: увеличение толщины пленок, сформированных из растворов с наибольшей концентрацией октамеров, по данным [21, 22] также максимально. Так, толщина пленок с осадителями NiCl₂, KCl и CuCl₂ увеличена приблизительно на 75, 56 и 45% соответственно по сравнению с толщиной пленки, сформированной из раствора без осадителя.

Полученные профили распределения серы во всех образцах полушириной ~1 нм показывают, что пиковая плотность пленки (по данным РР) приходится именно на молекулы белка. При этом пленка остается стабильной, и белок не тонет в воде, о чем свидетельствует отсутствие флуоресцентного сигнала от атомов серы из объема субфазы. Уменьшение пикового значения относительной электронной плотности (табл. 1) по сравнению с теоретическим (1.3 отн. ед.) свидетельствует о незначительной разреженности (неплотности упаковки) молекул на поверхности субфазы. Увеличенная приблизительно на 3%

плотность и более резкая межфазная граница пленки с осадителем CuCl₂ могут быть объяснены встраиванием тяжелых ионов меди в структуру молекулы лизоцима [31].

На рис. 2б показаны профили распределения концентрации ионов осадителей по данным, полученным методом СРВ, для всех образцов, приготовленных из растворов с добавлением осадителя. Представленные распределения ионов принципиально отличаются от профиля распределения атомов серы, так как ионы осадителя диффундируют в приповерхностную область субфазы. Глубины проникновения в субфазу разных ионов заметно различаются, и наблюдается характерная зависимость: более тяжелые элементы проникают в субфазу на большую глубину. В табл. 1 приведены глубины проникновения ионов осадителя в субфазу, на которых концентрация уменьшается в e раз. Интересно, что распределение концентрации всех ионов имеет максимум около поверхности субфазы, следовательно, белковая пленка препятствует процессу диффузии и “удерживает” ионы осадителя. В то же время различия между глубинами проникновения ионов с близкой атомной массой (Cl, K и Ni, Cu соответственно) свидетельствуют о различной специфике взаимодействия этих ионов с молекулами белка. Так, более затянутый профиль распределения ионов меди говорит о более слабом межмолекулярном взаимодействии мономеров белка при формировании пленки из раствора с осадителем CuCl₂ по сравнению с осадителем NiCl₂, что также согласуется с данными о концентрации образующихся в этих растворах олигомеров [21, 22].

Отметим, что по экспериментальным данным, полученным методом СРВ в геометрии скользящего падения пучка, сложно судить о распределении концентрации ионов осадителя в нанометровом масштабе непосредственно у нижней границы монослоя белка. Проблема заключается в усилении флуоресцентного сигнала от ионов, находящихся в объеме субфазы при увеличении угла падения пучка выше критического, что хорошо видно по форме кривых флуоресценции (рис. 1б). Так как угловая зависимость выхода флуоресценции определяется интегральным распределением концентрации ионов по глубине, локальные изменения концентрации вблизи поверхности практически не влияют на форму кривой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода РР показано, что использование кристаллизационных растворов с добавлением хлоридов металлов (KCl, NiCl₂, CuCl₂) в качестве осадителя при формировании лентгеновской пленки лизоцима на жидкости приводит

к увеличению ее толщины по сравнению с раствором без добавления осадителя. Выявлена следующая зависимость: увеличение толщины пленки (приблизительно на 75, 56 и 45% в случае осадителей NiCl_2 , KCl и CuCl_2 соответственно) пропорционально концентрации олигомеров (димеров и октамеров) белка в кристаллизационных растворах по данным проведенных ранее исследований. Полученные абсолютные толщины пленок оказались занижены по сравнению с теоретическим значением, соответствующим диаметру мономера лизоцима (~ 3 нм), что объясняется слабым контрастом между электронной плотностью лизоцима и воды. Эту особенность необходимо учитывать для более точной интерпретации экспериментальных данных метода РР при исследовании подобных систем.

Полученные методом РР результаты подтверждают выдвинутую ранее теорию об участии образующихся в кристаллизационных растворах олигомеров белка в качестве структурных элементов формируемой лэнгмюровской пленки. Также установлено увеличение электронной плотности ($\sim 3\%$) и контрастности межфазной границы пленка–субфаза для пленок с осадителем CuCl_2 , что может быть объяснено встраиванием относительно тяжелых ионов меди в структуру мономера лизоцима.

Методом СРВ определены профили распределения концентрации атомов серы и ионов-осадителей в исследованных пленках и в приповерхностной области субфазы. Полученные профили для атомов серы во всех образцах показали, что пик электронной плотности (определенный по данным РР) соответствует молекулам лизоцима, т.е. пленки находятся на поверхности субфазы, и молекулы белка не тонут. Однако точное определение толщины пленок с помощью метода СРВ оказалось затруднено ввиду слабой чувствительности кривой выхода флуоресценции к полуширине распределения атомов серы в таких тонких пленках. Таким образом, метод РР, чувствительный к контрасту электронной плотности, оказывается более точным при определении толщины подобных тонкопленочных систем на основе глобулярных белков.

Точное выявление специфики распределения ионов-осадителей в нанометровом масштабе относительно лэнгмюровской пленки по полученным экспериментальным данным оказалось невозможным из-за сильного сигнала выхода флуоресценции из объема субфазы. Тем не менее данные о распределении ионов в микромасштабе в приповерхностной области субфазы позволили получить косвенную информацию об их взаимодействии с молекулами лизоцима. Показано, что белковая пленка “удерживает” ионы осадителя в приповерхностном слое толщиной ~ 10 – 100 мкм,

зависящей от атомной массы иона. По разнице глубин проникновения ионов меди и никеля (с приблизительно одинаковой атомной массой) установлено, что осадитель NiCl_2 оказывает большее влияние на межмолекулярное взаимодействие мономеров лизоцима при формировании пленки, что согласуется с результатами предыдущих работ по исследованию кристаллизационных растворов лизоцима.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (Государственное задание ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, подготовка образцов), (Соглашение № 075-15-2021-1362 от 12.10.2021 г., обработка экспериментальных данных); при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1360, подготовка и проведение рентгеноструктурных исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fraden J. Handbook of Modern Sensors. Cham: Springer International Publishing, 2016. 758 p.
2. Mir S.H., Nagahara L.A., Thundat T. et al. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 8. P. B3137. <https://doi.org/10.1149/2.0191808jes>
3. Liu R. // Materials. 2014. V. 7. № 4. P. 2747. <https://doi.org/10.3390/ma7042747>
4. Ковальчук М.В., Бойкова А.С., Дьякова Ю.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 650. <https://doi.org/10.7868/S0023476117040129>
5. Marchenkova M., Boikova A., Dyakova Y. et al. // Acta Cryst. A. 2017. V. 70. P. C1182. <https://doi.org/10.1107/S2053273317083929>
6. Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 703. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050065>
7. Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 677. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.051>
8. Фоломешкин М.С., Бойкова А.С., Волковский Ю.А. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 851. <https://doi.org/10.31857/S0023476120060156>
9. Folomeshkin M.S., Marchenkova M.A., Boikova A.S. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1560. P. 012033. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1560/1/012033>
10. Ducruix A., Guilloteau J.P., Riès-Kautt M. et al. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 168 P. 28. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00359-4)
11. Марченкова М.А., Волков В.В., Благов А.Е. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 10. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010148>
12. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Yu.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01662>
13. Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Конарев П.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 364. <https://doi.org/10.7868/S0023476117030055>

14. Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 876. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060078>
15. Boikova A.S., Dyakova Y.A., Ilyina K.B. et al. // Acta Cryst. D. 2017. 73. P. 591. <https://doi.org/10.1107/S2059798317007422>
16. Кордонская Ю.В., Тимофеев В.И., Дьякова Ю.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 902. <https://doi.org/10.1134/S002347611806019X>
17. Ковальчук М.В., Бойкова А.С., Дьякова Ю.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 857. <https://doi.org/10.1134/S0023476118060061>
18. Дьякова Ю.А., Бойкова А.С., Ильина К.Б. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.1134/S0023476119010065>
19. Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2019. V. 37. № 12. P. 3058. <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1507839>
20. Marchenkova M.A., Konarev P.V., Rakitina T.V. et al. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2020. V. 38. № 10. P. 2939. <https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1649195>
21. Kordonskaya Y.V., Marchenkova M.A., Timofeev V.I. et al. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2020. V. 39. № 18. P. 7223. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1803138>
22. Марченкова М.А., Конарев П.В., Бойкова А.С. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 5. С. 723. <https://doi.org/10.31857/S0023476121050131>
23. Кон В.Г. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 1001.
24. Parratt L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
25. Ковальчук М.В., Кон В.Г. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 1. С. 69.
26. Bedzyk M.J., Bommarito G.M., Schildkraut J.S. // Phys. Rev. Lett. V. 69. № 12. P. 1376. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1376>
27. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N et al. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 833. <https://doi.org/10.1107/S0021889897001167>
28. Murphy B.M., Greve M., Runge B. et al. // J. Synchr. Radiat. 2014. V. 21. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S1600577513026192>
29. PyMca. <http://pymca.sourceforge.net/>
30. Press W., Teukolsky S., Vetterling W. et al. Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
31. Marchenkova M.A., Kuranova I.P., Timofeev V.I. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2020. V. 38. № 17. P. 5159. <https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1696706>

ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.23, 539.266

**РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК,
ФОРМИРУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ
В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

© 2023 г. В. Е. Асадчиков^{1,*}, Ю. О. Волков¹, Б. С. Рошин¹, А. Д. Нуждин¹, Е. Р. Чернавская²,
А. М. Тихонов³, А. В. Миронов¹, А. О. Мариянац¹, В. К. Попов¹

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

³Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.08.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

На примере полиэфирных пленок, сформированных на поверхности деионизованной воды из растворов полилактогликолида (ПЛГ) в хлороформе и тетрагликоле (ТГ), показаны возможности метода рентгеновской рефлектометрии в исследованиях структуры планарных жидкофазных мембран. Установлено, что использование растворов с концентрациями ПЛГ от 1 до 4 мас. %, а также выше 6 мас. % приводит к пропорциональному увеличению плотности таких пленок при сохранении их структуры и толщины в пределах до 25 Å. Обнаружено, что в области концентрации ПЛГ 5 мас. % система ПЛГ/ТГ переходит в нестабильное состояние, характеризующееся интенсивным проникновением алифатических цепей ПЛГ в объем водной подложки на глубину до 100 Å.

DOI: 10.31857/S0023476123010022, EDN: DMWVLY

ВВЕДЕНИЕ

Биосовместимые полимеры, обладающие способностью к контролируемой биodeградации или биорезорбции при контакте с тканями живого организма, широко используются при разработке и создании разнообразных изделий медико-биологического назначения, а также для решения различных задач тканевой инженерии и регенеративной медицины [1]. Одними из таких задач являются формирование, исследование и использование персонализированных тканеинженерных конструкций (ТИК) на основе биорезорбируемых матриц определенной архитектоники, выполняющих роль трехмерного каркаса для заселения, дифференцировки и пролиферации донорских или аутологичных клеток определенных типов [2]. Принципиальным требованием, предъявляемым к матрицам, является наличие в их структуре системы сообщающихся пор определенных размеров (как правило, от 100 до 700 мкм), обеспечивающей доставку питательных веществ и кислорода к живым клеткам, а также удаление токсичных продуктов их метаболизма [3].

Известно множество различных методов и технологий, применяемых для изготовления биоре-

зорбируемых полимерных матриц (главным образом на основе полимеров гомологического ряда алифатических полиэфиов — полилактидов, полигликолидов и их сополимеров [4, 5]) для ТИК требуемой формы и структуры [6]. К их числу, в первую очередь, следует отнести выщелачивание [7], разделение фаз при криообработке [8, 9], сверхкритическое флюидное вспенивание [10], электроспиннинг [9, 11]. Одним из весьма распространенных методов формирования полимерных мембран [12] и пленок является разделение фаз на границе контакта полимерного раствора и среды-осадителя [13, 14]. В зависимости от физико-химических свойств конкретной системы и условий формирования в ней полимерной фазы может быть получен целый спектр различных макроструктур конечного материала — от изотропного монолита до микроструктур градиентной пористости или их сочетание. В таких гетерогенных системах нарушается изотропность объемных фаз, что приводит, например, к эффекту направленной двумерной кристаллизации [15, 16] или формированию пальцеобразных пор [17].

По-видимому, одним из наиболее перспективных подходов к разработке и изготовлению био-

резорбируемых матриц для ТИК заданной и, главное, воспроизводимой архитектуры является использование технологий аддитивного производства (ТАП) или 3D-печати [18]. Среди многочисленных процессов, лежащих в основе ТАП, в контексте настоящей работы следует особо выделить предложенный и разработанный ранее метод антисольвентной 3D-печати [17], основанный на формировании полиэфирного матрикса при фазовом разделении полимерного раствора в органическом растворителе в процессе экстракции последнего в окружающую водную среду. При этом микроструктура изготавливаемого матрикса будет определяться кинетикой процессов фазового разделения и массопереноса, а его макроструктура и форма задаваться заранее выбранной трехмерной цифровой моделью.

Одной из систем, использованных и исследованных ранее для антисольвентной печати матриц для ТИК, является раствор биологически совместимого сополимера молочной и гликолевой кислот — полилактогликолида (ПЛГ) [19] в тетрагликоле (ТГ) [20], образующий высокопористую твердую структуру при его контакте с водосодержащими средами (антирастворителями). Тетрагликоль — это нетоксичный растворитель для целого ряда различных гидрофобных полиэфиров, при этом неограниченно смешивающийся с водой. Это позволяет эффективно экстрагировать его из полимерных растворов с контролируемым отверждением растворенных в них материалов. Существенное достоинство системы ПЛГ/ТГ/вода заключается в ее низкой токсичности и отсутствии необходимости применения в исследуемых процессах повышенных температур, что крайне важно при использовании в биомедицинских целях. Согласно [19] при антисольвентном осаждении ПЛГ могут быть получены различные типы структур в масштабе от 1 до 100 мкм в зависимости от условий, в которых происходит фазовое разделение. При этом не рассматривался вопрос формирования первичного полимерного слоя субнанометровой толщины на границе контакта полимерного раствора с осадителем (водой), в значительной мере влияющего на последующие процессы массопереноса, динамику распределения концентрации и, как следствие, на тип и свойства формируемой микроструктуры.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование и моделирование структуры полимерных слоев, формируемых в процессе фазового разделения растворов ПЛГ в хлороформе и ТГ на границе их контакта с дистиллированной водой. Для получения данных о распределении компонентов тройной системы ПЛГ/ТГ/вода на границе раздела фаз использовали метод рентгеновской рефлектометрии [21], основанный на явлении полного внешнего отражения рентгеновских лучей от границ раздела в скользящей геометрии

падения. Ввиду неразрушающего характера данный метод интенсивно применяется для исследования структуры тонкопленочных планарных объектов, в том числе мембранных слоев, в молекулярном масштабе в процессе их синтеза и модификации [22]. При этом примененный в настоящей работе модельнонезависимый алгоритм реконструкции структуры позволяет восстановить распределение плотности в направлении, перпендикулярном поверхности, с нанометровым разрешением, не требуя никакой дополнительной информации о кристаллическом строении исследуемого объекта [23]. По этой причине метод хорошо применим, в том числе, для изучения слоев жидкости на поверхности жидкой подложки.

Отметим, что ввиду низкого контраста жидкофазных сред в рентгеновском диапазоне, а также влияния температуры и вибраций на шероховатость границ раздела жидких сред подобные рефлектометрические эксперименты, как правило, проводятся на синхротронных источниках. Однако, как показано в настоящей работе, сочетание измерений на специализированных лабораторных источниках совместно с применением модельнонезависимых алгоритмов позволяет извлечь структурную информацию сопоставимого качества.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследования структуры пленок алифатических полиэфиров в качестве модельного соединения использовали ПЛГ марки PLGA 7502 (Purasorb Biochem BV) с характеристической вязкостью 0.2 дл/г и соотношением лактида к гликолиду 75 : 25. Первоначально подготовили две серии растворов ПЛГ в хлороформе и/или ТГ с массовой концентрацией ПЛГ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 10 мас. %. Растворы первой серии готовили методом последовательных разбавлений исходного 10%-ного раствора. Во второй серии количество используемого ПЛГ отмеряли для приготовления каждого из растворов индивидуально.

Растворы готовили по навескам исходных компонентов на аналитических лабораторных весах. Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке при 40°C в стеклянном стакане с притертой крышкой для исключения попадания атмосферной влаги.

Экспериментальные образцы были сформированы на поверхности воды во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм, установленной в герметизируемом одноступенчатом термостате [24]. Фиксированный объем раствора (10 и 20 мкл) ПЛГ в ТГ наносили на поверхность подложки капельным методом при помощи калиброванного шприца Hamilton с последующим растеканием по поверхности мениска в течение 15 мин. После

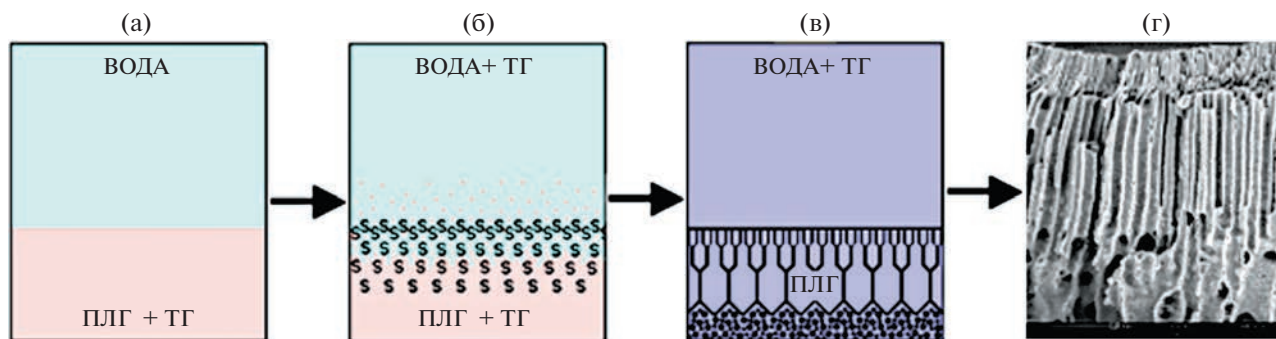


Рис. 1. Эволюция макроструктуры в тройной системе полилактидогликоид–тетрагликоль–вода (а–в) и образующаяся структура полимерной фазы (г).

приготовления образцы выдерживали в термостате при фиксированной температуре $T = 295$ К.

Измерения проводили на лабораторном дифрактометре широкого назначения с подвижной системой источник–детектор (ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). Конструкция дифрактометра подробно описана в [25]. В качестве источника излучения использовали широкофокусную (12×2 мм²) рентгеновскую трубку с медным анодом. Подготовку зондирующего излучения осуществляли с помощью кристалла-монокроматора однократного отражения Si(111), настроенного на $K_{\alpha 1}$ -линию меди (энергия фотонов $E \approx 8048$ эВ, длина волны $\lambda = 1.5405 \pm 0.0001$ Å), и вакуумированной трехщелевой системы коллимации, что позволило достичь линейной ширины пучка (распределения интенсивности в плоскости зеркального отражения) $d \approx 0.55$ мм и расходимости $\sim 1.5'$ при интегральной интенсивности 3×10^6 имп./с. Для регистрации сигнала использовали сцинтилляционный детектор Radicon SCSD-4 (уровень шума 0.1 имп./с). Таким образом, диапазон измерений по падению интенсивности сигнала $I_{\max}/I_{\min}$ составлял 7–8 порядков, что сопоставимо с измерениями на синхротронных источниках II поколения [26].

В условиях зеркального отражения вектор рассеяния рентгеновского излучения имеет единственную компоненту, направленную по нормали к границе раздела: $q_z = |k_{\text{in}} - k_{\text{sc}}| = (4\pi/\lambda) \sin \alpha$, где α – угол скольжения, k_{in} и k_{sc} – волновые вектора падающего и рассеянного в направлении точки наблюдения лучей. При этом значение критического угла полного внешнего отражения от поверхности $\alpha_c = \lambda \sqrt{r_0 \rho_w} / \pi$ (где $r_0 = 2.814 \times 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона) определяется объемной электронной концентрацией в глубине образца ρ_w . Отметим, что для деионизованной воды в нормальных условиях $\rho_w = 0.333$ Å⁻³, что соответствует критическому углу $\alpha_c \approx 0.153^\circ$ в эксперименте.

Угловая зависимость коэффициента зеркального отражения от поверхности, в свою очередь, имеет вид $R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2$, где R_F – коэффициент отражения от идеальной границы раздела воздух–вещество, а $\Phi(q) = \frac{1}{\rho_w} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz$ – структурный фактор распределения электронной концентрации ρ вглубь по нормали к поверхности, усредненной по области засветки.

Для анализа экспериментальных кривых зеркального отражения $R(q_z)$ и реконструкции по ним распределения электронной концентрации $\rho(z)$ применяли модельнонезависимый подход, разработанный в [23, 27] и основанный на экстраполяции асимптотической компоненты коэффициента отражения R в область больших углов ($q_z > q_{\max}$). В отличие от классических подходов, основанных на оптимизации параметров теоретической модели искомого объекта, модельнонезависимый подход позволяет рассчитать распределение объемной электронной концентрации $\rho(z)$ непосредственно, без априорных предположений о строении образца. Особенности подхода, проблема единственности решения и расчетный алгоритм подробно излагались и обсуждались в [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование развитых полимерных структур в процессе фазового разделения растворов ПЛГ в ТГ на границе их контакта с дистиллированной водой имеет четко выраженные этапы. Первым является формирование поверхностного полупроницаемого слоя из насыщенного раствора полимера – гель-слоя. На рис. 1 представлена схематическая эволюция структуры полимерной пленки (мембраны) у границы раздела фаз. В целом структура хорошо визуализируется методами оптической и сканирующей электронной микроскопии [17], кроме поверхностной пленки субнанометровой толщины, в значительной мере опре-

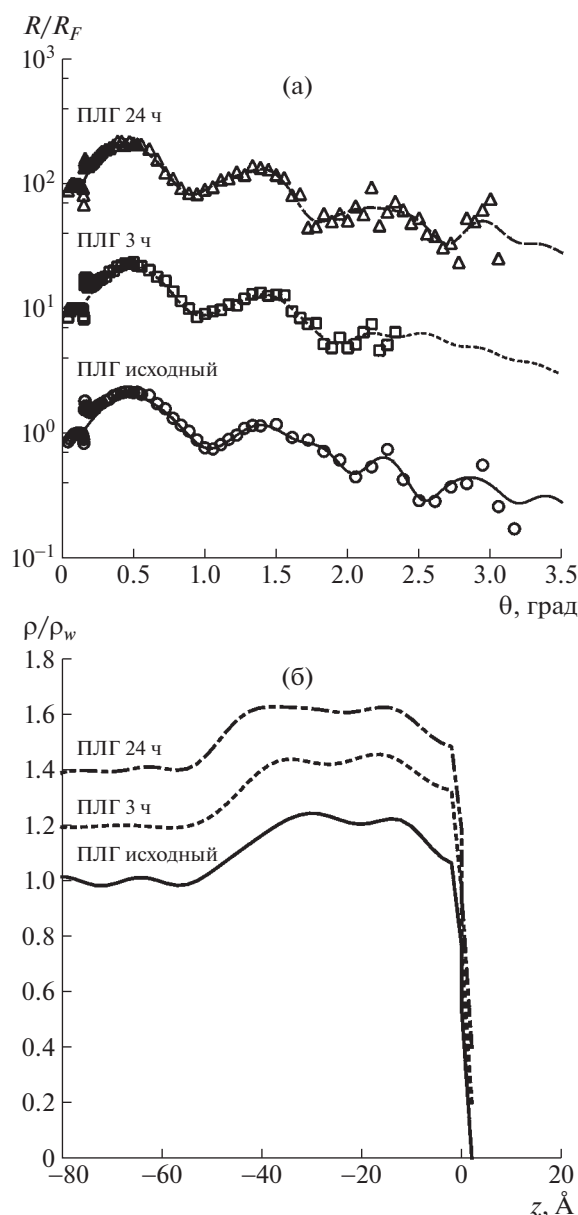


Рис. 2. Модули структурного фактора R/R_F (а) и распределения электронной плотности по глубине ρ , нормированные на табличную плотность воды $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ (б), полученные для растворов полилактогликолида в хлороформе. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет.

деляющей скорости массообменных процессов между фазами.

В отличие от растворов в ТГ образование полимерной фазы из растворов ПЛГ в хлороформе происходит при экстракции растворителя в атмосферу (испарении) без вовлечения в этот процесс водной фазы. Таким образом, через границу раздела фаз гидрофобного раствора полимера и воды практически не осуществляется массоперенос.

Результаты измерений пленки раствора ПЛГ в хлороформе (20 мкл) приведены на рис. 2а. Для

контроля стабильности пленки проведены дополнительные измерения спустя 3 и 24 ч после приготовления образца. На кривых отражения присутствуют периодические осцилляции, что указывает на наличие выраженной границы раздела между подложкой и поверхностным слоем. Соответствующие расчетные профили плотности приведены на рис. 2б. Видно, что ПЛГ формирует на поверхности пленку толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$, в структуре которой присутствуют два выраженных подслоя одинаковой толщины ($\sim 25 \text{ \AA}$) и плотности ($\sim 1.22\rho_w$). Оценочный параметр характеристической толщины переходного слоя (шероховатости) σ на границах полимер—подложка и полимер—воздух составил $2.5 \text{ \AA}$, что также согласуется с известным параметром шероховатости капиллярных волн на поверхности воды [28]. Таким образом, пленка, предположительно, сформирована двойным складчатым слоем молекул ПЛГ, ориентированных преимущественно вдоль плоскости поверхности, без проникновения фрагментов полимера в объем подложки.

Результаты измерений пленок раствора ПЛГ в ТГ приведены на рис. 3а для разбавленных растворов (20 мкл) и рис. 3б для индивидуальных растворов (10 мкл). В качестве опорных данных предварительно была измерена поверхность слоя чистого ТГ на деионизованной воде (кружки на рис. 3а). Для обеих серий растворов асимптотика спада кривых от образцов с концентрацией 5 и 10 мас. % существенно отличается от остальных, что указывает на качественное различие в их структуре.

Расчетные профили плотности приведены на рис. 4. Плотность слоя чистого ТГ на воде (нижняя кривая на рис. 4а) близка к плотности водной подложки, что указывает на смешивание компонентов и отсутствие выраженной границы раздела. В свою очередь, раствор ПЛГ в ТГ формирует на поверхности стабильную пленку толщиной 20–25 $\text{\AA}$. При увеличении концентрации ПЛГ в растворе до значений 7 мас. % наблюдается пропорциональное увеличение плотности при сохранении структуры и толщины. Отметим, что параметры пленки согласуются с характерной толщиной, плотностью и шероховатостью одиночного подслоя, наблюдаемого при нанесении раствора в хлороформе. Сравнительно низкая шероховатость границ раздела также указывает на преимущественную ориентацию молекул ПЛГ в плоскости поверхности.

При значениях концентрации 5 и 10% плотность слоя перераспределяется по толщине на глубину 50–100 $\text{\AA}$ при сохранении интегрального количества вещества. Это указывает, что пленка ПЛГ переходит в нестабильное состояние, при этом часть полимерных цепей “проваливается” в объем подложки. Отметим, что данный эффект

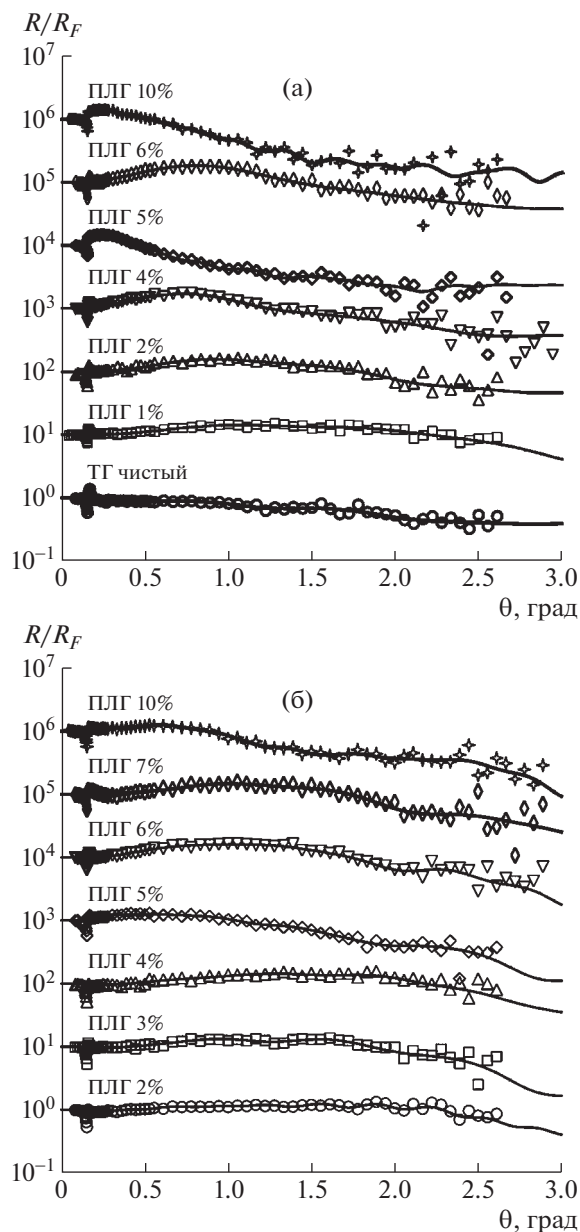


Рис. 3. Модули структурного фактора R/R_F , полученные для растворов полилактогликолида в тетрагликоле, приготовленных методом последовательных разбавлений (а) и на основе массового соотношения (б). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет.

воспроизводится при указанных концентрациях независимо от метода приготовления и количества нанесенного раствора. Также оценочная интегральная высота шероховатости внешней границы раздела пленки для указанных концентраций возрастает с ~ 2.7 до ~ 4.5 Å, что указывает на присутствие дополнительной компоненты шероховатости, предположительно связанной с нарушением однородности упаковки полимерных цепей в плоскости поверхности.

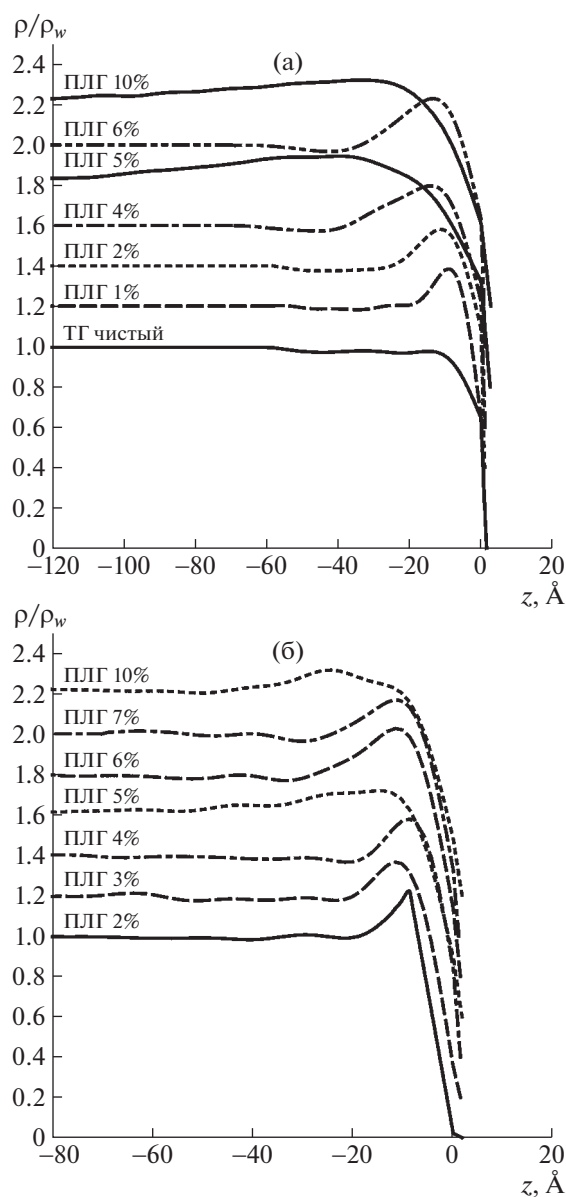


Рис. 4. Распределения электронной плотности по глубине ρ , нормированные на табличную плотность воды $\rho_w = 0.333 \text{ Å}^{-3}$, рассчитанные для растворов полилактогликолида в тетрагликоле, приготовленных методом последовательных разбавлений (а) и на основе массового соотношения (б).

Таким образом, установлено, что во всем исследованном диапазоне концентраций раствор ПЛГ в хлороформе и ТГ формирует на поверхности воды стабильную двухслойную пленку, в которой полимерные цепи упакованы относительно однородно вдоль поверхности подложки. Профили плотности указывают на наличие выраженной границы раздела полимерной фазы и воды, что согласуется с гидрофобной природой ПЛГ. Более тщательное изучение строения и природы под-

слоя-“складки” представляет интерес для отдельного исследования.

Тройная система ПЛГ/ТГ/вода содержит особую точку вблизи концентрации 5 мас. % ПЛГ, в которой формируемая пленка находится в нестабильном состоянии, переходя от планарной структуры с однослойной упаковкой полимерных цепей к диффузному слою с частичным проникновением полимера в объем водной подложки. Это может объясняться формированием вокруг гидрофобных макромолекул ПЛГ относительно устойчивой сольватной оболочки из термодинамически совместимого с водой растворителя, которая обеспечивает транспорт гидрофобных макромолекул в воду. Пороговая концентрационная зависимость распределения макромолекул в приповерхностном слое может быть связана с критическим соотношением взаимодействий макромолекула–растворитель по сравнению со взаимодействиями макромолекула–макромолекула в исходном растворе, ниже которого транспорт индивидуальной макромолекулы вместе с диффундирующим в воду ТГ становится маловероятен. В то же время установлено, что при формировании твердой структуры дальнейший массообмен между раствором полимера и антирастворителем проходит через сплошной гидрофобный слой толщиной до 25 Å, затрудняющий диффузию антирастворителя в раствор. При этом, согласно полученным данным и результатам, приведенным в [17], эта диффузия не исключается полностью.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственных заданий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ИФП РАН. Теоретическая часть работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martina M., Hutmacher D.W.* // *Polymer Int.* 2007. V. 56. № 2. P. 145.
<https://doi.org/10.1002/pi.2108>
2. *Sensini A., Gualandi C., Focarete M.L. et al.* // *Biofabrication.* 2019. V. 11. № 3. P. 035026.
3. *Karageorgiou V., Kaplan D.* // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 27. P. 5474.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>
4. *Pryadko A., Surmeneva M., Surmenev R.* // *Polymers.* 2021. V. 13. № 11. P. 1738.
<https://doi.org/10.3390/polym13111738>
5. *Chen G.Q., Wu Q.* // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 33. P. 6565.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.036>
6. *Eltom A., Zhong G., Muhammad A.* // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 2019. P. 3429527.
<https://doi.org/10.1155/2019/3429527>
7. *Yin H.M., Qian J., Zhang J. et al.* // *Polymers.* 2016. V. 8. № 6. P. 213.
<https://doi.org/10.3390/polym8060213>
8. *Adamkiewicz M., Rubinsky B.* // *Cryobiology.* 2015. V. 71. № 3. P. 518.
<https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2015.10.152>
9. *Kamali A., Shamloo A.* // *J. Biomechanics.* 2019. V. 98. P. 109466.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2019.109466>
10. *Mou Z.L., Zhao L.J., Zhang Q.A. et al.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 58. P. 398.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.003>
11. *Sun H., Zhao Q., Zheng L.W. et al.* // *Nano LIFE.* 2021. V. 11. № 4. P. 2141005.
<https://doi.org/10.1142/S1793984421410051>
12. *Li Z., Jiang Z., Zhao L. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 81. P. 443.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.019>
13. *van de Witte P., Esselbrugge H., Dijkstra P.J. et al.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 113. № 2. P. 223.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00068-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00068-2)
14. *Sawalha H., Schroen K., Boom R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 959.
<https://doi.org/10.1002/app.25808>
15. *Mitrinovic D.M., Tikhonov A.M., Li M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 582.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.582>
16. *Tikhonov A.M., Schlossman M.L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 3344.
<https://doi.org/10.1021/jp0271817>
17. *Mironov A.V., Mironova O.A., Syachina M.A., Popov V.K.* // *Polymer.* 2019. V. 182. № 2. P. 121845.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121845>
18. *Ramos T., Moroni L.* // *Tissue Eng. Pt C: Methods.* V. 26. № 2. P. 91.
<https://doi.org/10.1089/ten.tec.2019.0344>
19. *Hoshi K., Fujihara Y., Yamawaki T. et al.* // *Histochem. Cell. Biol.* 2018. V. 149. P. 375.
<https://doi.org/10.1007/s00418-018-1652-2>
20. *Aubert-Pouëssel A., Venier-Julienne M.C., Saulnier P. et al.* // *Pharm. Res.* 2005. V. 21. № 12. P. 2384.
<https://doi.org/10.1007/s11095-004-7693-3>
21. *Hamley I.W., Pedersen J.S.* // *J. Appl. Cryst.* 1994. V. 27. P. 29.
<https://doi.org/10.1107/S0021889893006260>
22. *Tolan M.* *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films* / V. 148 of Springer Tracts in Modern Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 197 p.
<https://doi.org/10.1007/BFb0112834>
23. *Kozhevnikov I.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2003. V. 508. 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. № 1. С. 146.
<https://doi.org/10.31857/S0032816221010158>
25. *Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2005. № 3. С. 99.
<https://doi.org/10.1007/s10786-005-0064-4>
26. *Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Рошин Б.С. и др.* // Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии. 2020. Т. 12. № 1. С. 145.
<https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.145>
27. *Kozhevnikov I.V., Peverini L., Ziegler E.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 125439.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125439>
28. *Braslaw A., Pershan P.S., Swislow J. et al.* // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. № 5. P. 2457.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.2457>

СПЕЦИФИКА ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2023 г. С. Б. Астафьев^{1,*}, Л. Г. Янусова¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

Рассмотрены особенности методов математической оптимизации и предложены алгоритмы их использования, позволяющие повысить эффективность нахождения экстремальных значений в решении оптимизационных проблем. Предлагаемые алгоритмы носят универсальный характер, что позволяет применять их в различных областях вычислительной математики. В качестве иллюстрации приведено решение обратной задачи рефлектометрии в рамках ступенчатой модели электронного профиля для жидкокристаллической пленки блочного дендримера. Также по данным дифракции скользящего падения определена структура тонкопленочного слоя на водной субфазе. Предложенные алгоритмы методов оптимизации реализованы в рамках аналитического программного комплекса BARD (Basic Analysis of X-Ray Diffraction).

DOI: 10.31857/S0023476123010034, EDN: DMXWZF

ВВЕДЕНИЕ

В исследовательских научных работах при использовании различных методов вычислительной математики и физики, как правило, за кадром остаются особенности применяемых алгоритмов, делается упор на конечный результат. При этом иногда представляется весьма полезным рассмотреть как специфику применения стандартных процедур расчета в адаптации к конкретной физической задаче, так и характерные особенности оригинальных авторских методик.

В настоящей работе предложены некоторые алгоритмы применения методов математической оптимизации для решения задач исследования наноструктур по данным дифракции рентгеновского и синхротронного излучений. Алгоритмы носят универсальный характер, что позволяет использовать их в различных областях вычислительной физики как в составе существующих пакетов программ, так и в оригинальных авторских разработках.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФУНКЦИОНАЛ ДЛЯ ОПТИМАЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ФОРМЫ КРИВОЙ

Одним из важнейших первичных результатов исследования физического явления или процесса является какая-либо экспериментально измеряе-

мая функциональная зависимость, представляемая, как правило, графически в виде кривой. В качестве исходных данных в рефлектометрических исследованиях выступает кривая угловой зависимости интенсивности зеркального рассеяния зондирующего излучения от исследуемого объекта — рефлектометрическая кривая. Обратная задача заключается в нахождении профиля электронной плотности вещества на основе экспериментальной кривой рассеяния [1]. Объектом исследования служит пленка из нескольких слоев жидкокристаллических G-2 блочных дендримеров со смешанными алифатическими и мезогенными концевыми группами [2]. Рентгеновская рефлектометрическая кривая (зависимость интенсивности зеркального рассеяния от угла скольжения q_z) для G2-дендримера приведена на рис. 1. Зависимость имеет довольно сложную форму, определяемую как внутренней структурой пленки, так и особенностями ее взаимодействия с зондирующим излучением. На кривой рассеяния выделяются начальная угловая область полного внешнего отражения, характерные брэгговские пики, возникающие из-за блочно-периодического строения жидкокристаллической пленки, и осцилляции Киссига, определяемые общей толщиной [3]. При этом наблюдается общее монотонное френелевское падение интенсивности отражения с уве-

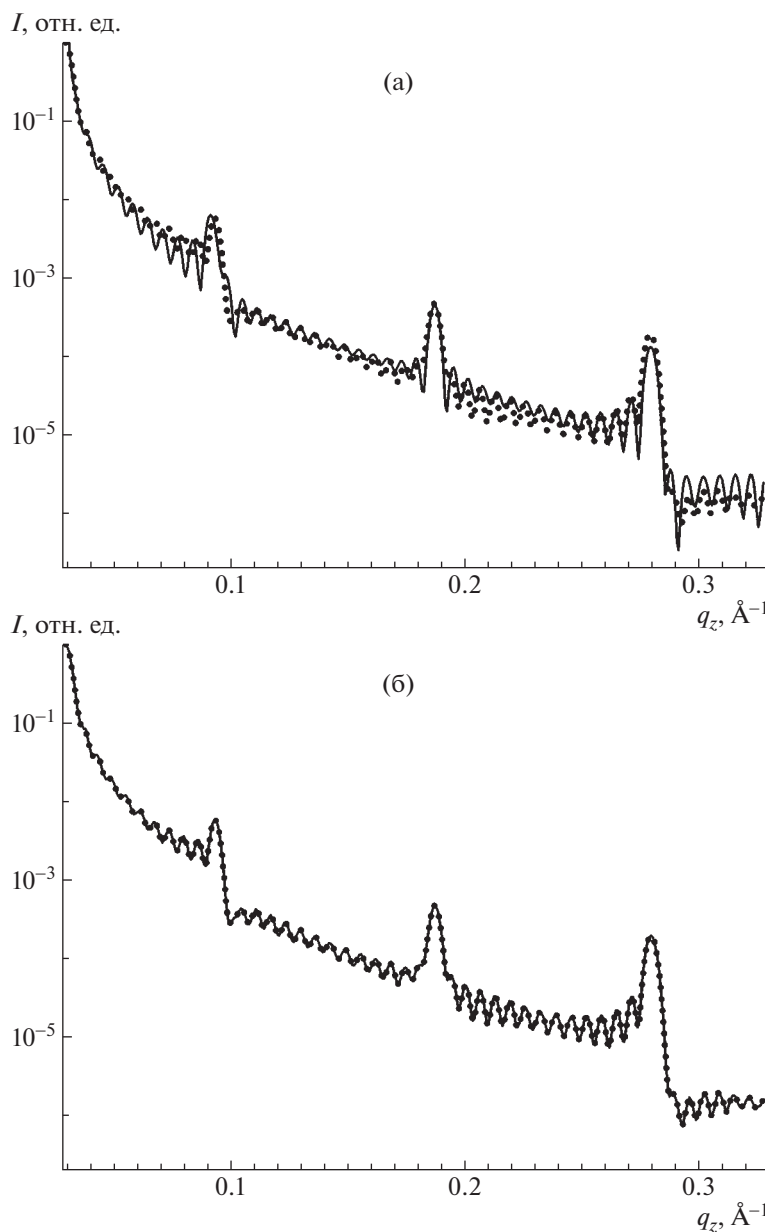


Рис. 1. Анализ структурных особенностей пленки блочного G2-дендримера по данным рефлектометрии: экспериментальная кривая зависимости интенсивности зеркального рентгеновского рассеяния от угла скольжения q_z — пунктирная линия; результаты подгонки (сплошная линия) методом отжига рефлектометрической кривой с использованием функционалов (1) — (а) и (3) — (б).

личением угла скольжения, которое составляет приблизительно 6–7 порядков величины [1].

Решение обратной задачи рефлектометрии сводится к поиску такого распределения электронов в поперечном сечении пленки, которое может вызвать распределение интенсивности рассеяния отраженного от пленки излучения, соответствующее экспериментально измеренной кривой. Существует большое количество как модельных, так и безмодельных методов и подходов к решению обратной задачи [1]. В настоящей

работе использовался распространенный метод подгонки экспериментальной кривой рассеяния модельной кривой, рассчитанной для ступенчатой модели профиля плотности. Базовым методом расчета интенсивности служил рекуррентный метод Парратта [4].

Процедура нахождения электронного профиля плотности пленки сводится к минимизации определенного функционала (целевой функции), зависящего от параметров конструируемой моде-

ли и экспериментально наблюдаемой интенсивности рассеяния.

Наиболее часто используемой целевой функцией в задачах настройки математических моделей на реальные данные является функционал, представляющий собой сумму квадратов отклонений (невязок) рассчитанной величины от экспериментально наблюдаемой. Такой функционал представляет собой критерий качества решения оптимизационной задачи методом наименьших квадратов [5]:

$$F = \frac{1}{(2\sqrt{N})} \sum_1^N (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2. \quad (1)$$

Здесь I_i^{exp} — экспериментально наблюдаемая величина интенсивности рассеяния, I_i^{calc} — интенсивность, рассчитанная методом Паррatta [4], N — число экспериментальных точек.

Таким образом, находится минимальное значение функции (1) (которое в данном случае равно нулю). Параметры модели пленки, приводящие к значениям $\{I_i^{\text{exp}}\}$, и будут решением обратной задачи рефлектометрии.

На практике весьма проблематично получить устойчивое адекватное решение, минимизируя функционал (1). Это обусловлено рядом причин. Одна из них — это указанная выше разница в величинах интенсивности начального и конечного угловых диапазонов. Эта разница составляет 6—7 порядков величины, что практически исключает возможность учета вкладов в сумму (1) интенсивностей в области больших углов. Другая важная причина — это сложнейшая форма кривой интенсивности рассеяния (рис. 1), на вид которой дополнительно влияют зашумленность данных и ошибки измерения. Первую сложность (масштаб величин) можно частично учесть демпфированием — формальной заменой величин интенсивностей их логарифмами:

$$F = \frac{1}{(2\sqrt{N})} \sum_1^N (\ln I_i^{\text{exp}} - \ln I_i^{\text{calc}})^2. \quad (2)$$

Вопрос подгонки кривой сложной формы остается проблемой при использовании функционалов (1), (2). Для решения этой проблемы предложен функционал специального вида, который реализован в пакете **BARD** (Basic Analysis of X-Ray Diffraction) [6] для использования в прикладных задачах минимизации при исследовании веществ с помощью методов рентгеновской дифракции. Обозначим через r_i отношение расчетной и измеренной интенсивности в i -й точке и введем следующий функционал F_{BARD} :

$$r_i = I_i^{\text{calc}} / I_i^{\text{exp}}, \quad (3.1)$$

$$f_i = \begin{cases} (1 - r_i)^2 & \text{при } r_i > 1, \\ (1 - 1/r_i)^2 & \text{при } r_i < 1, \end{cases} \quad (3.2)$$

$$F_{\text{BARD}} = \sum_i^N \{f_i\}. \quad (3.3)$$

В функционале F_{BARD} (3) предусмотрены большие штрафы в случае, если вычисляемые значения существенно отличаются от измеряемых величин, т.е. подгоняемая кривая отклоняется от формы оригинальной кривой. Это условие является достаточно жестким, что заставляет даже минимизаторы, основывающиеся на стохастическом методе выбора текущей точки, принимать “правильные” решения. Также отметим, что введение относительной величины r_i (3.1) позволяет избежать описанной выше несоразмерности вкладов величин невязок, вычисленных в различных угловых областях, тем самым приближая кривую целиком к искомой зависимости во всем исследуемом диапазоне.

Рассмотрим применение модифицированного функционала в задаче нахождения электронного профиля плотности пленки по реальным экспериментальным данным. Источником служили рефлектометрические данные пленки блочного G2-дендримера [2]. На рис. 1 приведены результаты подгонки методом отжига рефлектометрической кривой рассеяния от этой пленки с использованием двух функционалов (1) и (3). Видно, что решение на основе модифицированного функционала F_{BARD} (3) дает результат, наилучшим образом приближенный к экспериментальной зависимости. И, как следствие, определяемый профиль электронной плотности исследуемой пленки оказывается соответствующим всем ее структурным параметрам. Но этот вопрос и его обсуждение остаются за рамками данной работы.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ НОРМИРОВКА ПАРАМЕТРОВ ЗАДАЧИ ПОИСКА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ

При нахождении электронного профиля пленки обычно используют его представление в виде совокупности слоев различной плотности и толщины (слоистая модель). При этом каждый такой слой характеризуется набором из четырех параметров: толщиной слоя d , поправками к показателям преломления и поглощения (δ , β), связанными с электронной плотностью вещества, и параметром неидеальности (размытия) границы слоя, называемым шероховатостью слоя σ [4]. Параметры d и σ имеют размерности длины, и их значения варьируются от единиц до нескольких тысяч ангстрем для так называемых “толстых” пленок [7]. Безразмерные поправки к показателю преломления $n - \delta$ (вещественная часть) и β

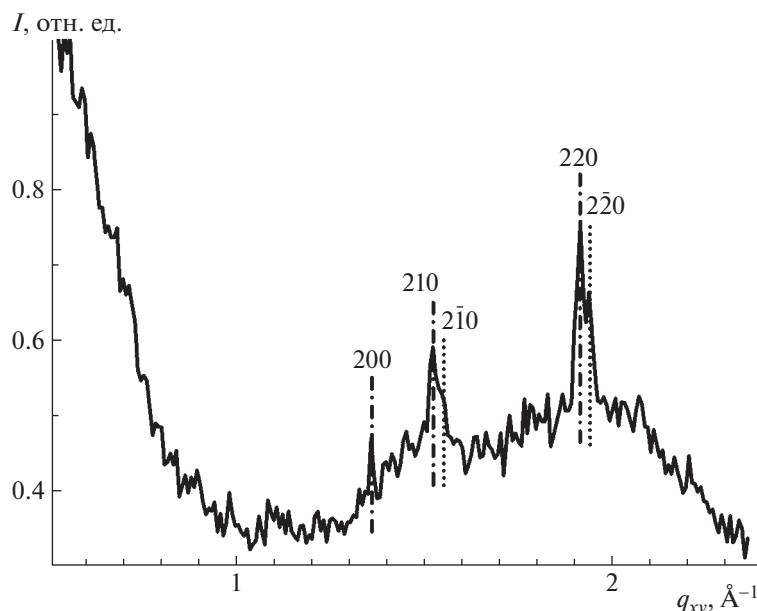


Рис. 2. График экваториального сечения двумерной картины дифракции скользящего падения для пленки на водной субфазе. Вертикальными линиями отмечены дифракционные пики и соответствующие этим отражениям рассчитанные индексы Миллера [11].

(мнимая) — связаны с микроскопическими свойствами вещества:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (4)$$

и в рентгеновском диапазоне излучения их величины имеют значения $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ единиц. Таким образом, основные параметры задачи нахождения профиля электронной плотности вещества (обратной задачи рефлектометрии) различаются по абсолютной величине на 6–9 порядков. Из-за такой разницы величин параметров область поиска параметрического N -мерного пространства значений (гиперкуба) представляет собой вытянутые иглоподобные параллелепипеды, что крайне затрудняет поиск в них экстремумов. Это серьезная проблема большинства современных как локальных, так и глобальных минимизаторов [8]. Например, один из эффективнейших минимизаторов NL2SOL требует задания равномерного “шага” по всем исследуемым параметрам задачи [9]. Чтобы устранить эту проблему, в [10] был разработан специальный метод прямого поиска, не зависящий от масштаба параметров. Также иногда возможен переход к другим физическим единицам измерения, что, вообще говоря, не является универсальным методом.

В данной работе предложен простой и в то же время универсальный способ нормировки переменных при нахождении экстремума для величин различного числового масштаба. В общем виде для решения задачи необходимо найти вектор значений X_p в P -мерном пространстве $[X_p^{lo}, X_p^{up}]^P$ (lo и up — нижний и верхний пределы), миними-

зирующий функцию $\Phi_p(X)$. Отметим, что простая нормировка параметров на значения своих верхних пределов X_p^{up} в виде $Z_p = X_p / X_p^{up}$ (формула обратного пересчета $X_p = X_p^{up} Z_p$) не приводит к однородной области поиска для всех параметров, и P -мерный параллелепипед остается таковым при этом преобразовании. Это является важным моментом для минимизаторов, в которых в качестве внутренней процедуры поиска используется поиск на сфере [8]. Предложим следующую универсальную формулу пересчета параметров:

$$\begin{aligned} Z_p &= (X_p - X_p^{lo}) / (X_p^{up} - X_p^{lo}); \\ X_p &= X_p^{lo} + (X_p^{up} - X_p^{lo}) Z_p. \end{aligned} \quad (5)$$

При этом область поиска представляет собой единичный P -мерный гиперкуб (значения всех новых переменных Z_p лежат в диапазоне $[0 - 1.0]$).

Такого рода нормировка успешно применена для определения по данным дифракции скользящего падения структурной упаковки слоя органических молекул на водной субфазе. Молекулы в форме пластин с размерами сторон в пределах $9 \leq a = b \leq 11$ Å и существенно меньшей толщиной c [11] имели тенденцию к “слипанию” по плоскости основания с образованием прямых стопок наподобие кубиков. В слое могли образоваться островки с кристаллической упаковкой, что проявлялось в виде соответствующих пиков на дифракционной картине (рис. 2). В таком случае при поиске структурных параметров слоя учитывались не только различия в числовом масштабе

параметров (размеры элементарной ячейки или обратной решетки), но и оценивались такие характеристики дифракционных рефлексов, как индексы Миллера — параметры, принимающие дискретные целочисленные значения из ограниченного диапазона $[-10...10]$. Поиск структурных параметров для предложенных моделей осуществлялся путем минимизации невязок между координатами дифракционных рефлексов, присутствующих на экспериментальной кривой рассеяния, и аналогичными расчетными значениями, отвечающими целочисленным наборам hkl индексов Миллера, для модельных ячеек при варьировании их параметров в заданных пределах. Таким образом, процедура позволяет определять параметры возможных вариантов структурной организации молекулярных агрегатов в слое даже в случае, когда исследуемое вещество заранее неизвестно [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены алгоритмы, позволяющие повысить эффективность применения методов математической оптимизации и носящие универсальный характер при использовании их в различных областях вычислительной математики. Найден метод нормировки для корректного учета масштаба определяемых физических величин. Построена целевая функция (функционал), осуществляющая наилучшее приближение формы модельной кривой к экспериментальной. Приведены примеры успешного использования предложенных алгоритмов для решения обратной задачи рефлектометрии в рамках ступенчатой модели электронного профиля для жидкокристаллической пленки блочного дендримера, а также для определения структуры тонкой пленки на жидкой субфазе по данным дифракции скользящего падения.

Все расчеты были проведены с помощью аналитического программного комплекса BARD, в рамках которого реализованы предложенные алгоритмы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Lect. Notes Phys. V. 770 / Eds. Daillant J., Gibaud A. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009. 348 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7>
2. Ostrovskii B.I., Sulyanov S.N., Boiko N.A. et al. // Eur. Phys. J. E. 2013. V. 36. P. 134. <https://doi.org/10.1140/epje/i2013-13134-8>
3. Алиханов А.И. // Проблемы новейшей физики. Л.; М.: Гос. техн.-теоретич. изд-во, 1933. Вып. III. С. 5.
4. Parratt L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
5. Гилл Ф., Мюррей Ю., Райт М. Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
6. Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
7. Birkholz M. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. WILEY-VCH, 2006. 356 p.
8. Encyclopedia of Optimization. Second Ed. Springer, 2009. 4626 p.
9. Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // ACM Trans. Math. Softw. 1981. V. 7. № 3. P. 348.
10. Астафьев С.Б., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 491. <https://doi.org/10.31857/S0023476122030031>
11. Астафьев С.Б., Янусова Л.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2021. № 7. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S1028096021070049>

ОСОБЕННОСТИ ВИЗУАЛИЗАЦИИ 3D-СТРУКТУРЫ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК PZT МЕТОДОМ FIB-SEM-НАНОТОМОГРАФИИ

© 2023 г. А. В. Атанова^{1,*}, Д. Н. Хмеленин¹, О. М. Жигалина^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: atanova.a@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 09.09.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

Представлена методика исследования 3D-структуры пористых пленок цирконата-титаната свинца с помощью FIB-SEM-нанотомографии. Получены такие количественные характеристики, как общая пористость, удельная площадь поверхности, а также реальный размер пор, рассчитанный по методу локальной толщины. Размер пор по данным FIB-SEM-нанотомографии составляет 77 ± 33 нм для пленки с порогами PVP и лишь 27 ± 6 нм для пленки с порогами Brij76, что близко к предельному разрешению для данного метода. Показано, что на итоговую 3D-модель оказывают сильное влияние выбранные параметры ионного пучка в процессе резания, при варьировании которых возможно получение структуры без искажений или визуализация скопления пор на границах зерен.

DOI: 10.31857/S0023476123010046, EDN: DMYHLV

ВВЕДЕНИЕ

Создание пористых сегнетоэлектрических пленок на основе цирконата-титаната свинца ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) методом химического осаждения из растворов открывает новые возможности для микроэлектронных устройств. Среди особых применений таких структур можно выделить: синтез для пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем толстых, без растрескивания (за счет релаксации напряжений) пленок [1, 2], управление структурой и сегнетоэлектрическими свойствами материалов [3, 4], получение наноструктур в процессе самосборки [5, 6], изучение фундаментальных основ дефектных сегнетоэлектриков [7, 8]. Другим направлением является создание совершенно новых композиционных структур путем заполнения пор другими материалами, что позволяет комбинировать функциональные свойства сегнетоэлектриков (а также пиро- и пьезоэлектриков), диэлектриков и полупроводниковых материалов и получать уникальные свойства итогового устройства [9, 10]. Сложность разработки пористых пленок PZT заключается в необходимости оценки реальной структуры пор. Общая пористость, реальный размер пор, их распределение и связность — параметры, определяющие технологические возможности их заполнения, а также физические свойства пленок.

В настоящее время микроскопические методы исследования наноструктур широко развиты в та-

ких направлениях, как получение данных о кристаллической структуре на атомном уровне (птихография, просвечивающая растровая (ПРЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия с коррекциями аберраций и др.), изучение физических свойств (атомно-силовая микроскопия, силовая микроскопия пьезоотклика, камеры прямой регистрации электронов, детекторы излучения различного типа), и даже проведение *in situ*-экспериментов. Однако получаемые данные, как правило, представляют собой двумерные проекции или информацию о поверхности образца. Для сложных 3D-структур интерпретация полученных данных является затруднительной и иногда приводит к неверным заключениям. В связи с этим для таких систем ключевыми становятся подходы изучения 3D-структуры [11].

Трехмерная FIB-SEM-нанотомография предназначена для изучения структур с характеристическим размером в диапазоне от десятков до сотен нанометров. Таким образом, она занимает нишу между классическими томографическими методами (например, рентгеновскими), работающими в диапазоне от единиц микрометров до миллиметров, и ПЭМ-томографией, обеспечивающей высокое разрешение, но подходящей только для тонких образцов.

Несмотря на широкое использование FIB-SEM-нанотомографии, при исследовании пористых диэлектриков возникает ряд сложностей, требу-

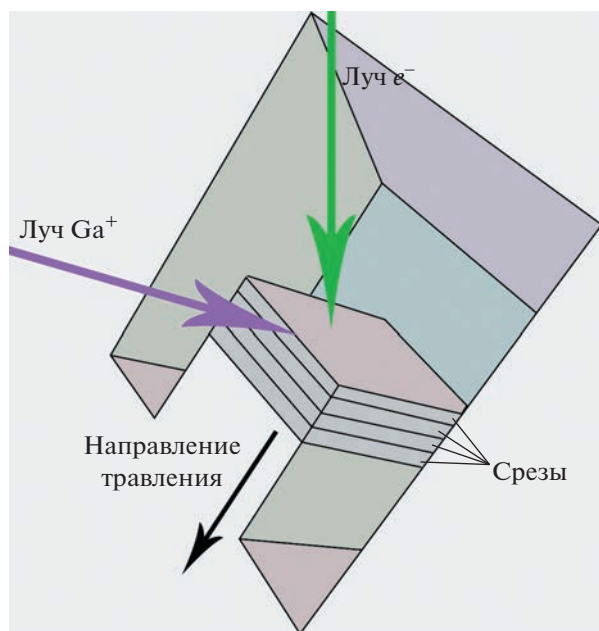


Рис. 1. Схема получения последовательности изображений методом FIB-SEM-нанотомографии [13].

ющих отработки индивидуального подхода. Кроме скопления заряда на поверхности сегнетоэлектриков в процессе реализации FIB-SEM-нанотомографии, возможного перепыления материала в поры, а также артефактов, вызванных неоднородным травлением пористого образца, исследуемые пленки с характеристическим размером пор вплоть до 10–20 нм [12] являются вызовом по разрешению для FIB-SEM-томографии. При использовании методов с более высоким разрешением (например, ПЭМ-томографии) становится невозможным исследование формы и связности пор, так как реконструируемый объем будет слишком мал. Однако в литературе методическая часть решения проблем, возникающих при FIB-SEM-нанотомографии, редко освещается подробно.

В связи с этим данная работа посвящена методике получения 3D-модели пористой структуры пленок PZT.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования стали пористые пленки PZT, полученные методом химического осаждения из растворов при добавлении структурообразующих агентов — порогенов. В качестве порогенов использовали поливинилпирролидон (PVP, 6.6 мас. %) и додециловый эфир полиэтиленгликоля (Brij76, 60 мас. %). Подробнее условия синтеза и структура поперечных срезов пленок описаны в [12].

Для получения экспериментальных данных использовали микроскопы Scios DualBeam (Thermo Fisher Scientific, США) и Helios NanoLab 650 (Thermo Fisher Scientific, США). Дополнительные структурные исследования проводили методами ПЭМ, в частности с использованием широкоугольного кольцевого детектора темного поля в режиме ПРЭМ на микроскопе Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поперечные сечения композиций для исследования в просвечивающем электронном микроскопе готовили с помощью фокусированных ионных пучков в колонне растрового электронного микроскопа Scios DualBeam.

Метод FIB-SEM-нанотомографии состоит из двух основных этапов: получение экспериментальных данных и их обработка для построения 3D-модели. На первом этапе в камере электронно-ионного растрового микроскопа получают наборы последовательных изображений срезов структуры с заданным шагом, так называемых z -стеков (z — ось, вдоль которой осуществляется резка). В данной работе для получения экспериментальных данных использовали микроскоп Scios DualBeam, оснащенный жидкометаллическим галлиевым ионным источником и электронной пушкой с полевой эмиссией. Электронная колонна располагается вертикально, а ионная — под углом 52° к ней (рис. 1). Система координат была выбрана следующим образом: ось x лежит в плоскости получаемых срезов и параллельна подложке (горизонтальная ось получаемых изображений), ось y расположена перпендикулярно подложке (вертикальная ось), а ось z совпадает с направлением резания и перпендикулярна осям x и y . Для получения z -стека образец выставляли в эвцентрическое положение, в котором каждая точка исследуемой области не смещается из своего положения при наклоне образца, и наклоняли таким образом, чтобы плоскость xz была перпендикулярна ионному пучку. Так, ионным пучком может осуществляться послойная резка “области интереса” с заданным шагом, а в электронном пучке проводится наблюдение срезов xy . Процедуру получения z -стеков выполняли с помощью специальной программы Slice&View, которая позволяет автоматически проводить последовательную резку и съемку, а также осуществляет коррекцию дрейфа изображения. Схема процесса показана на рис. 1.

Для предварительной подготовки к послойной резке ионным пучком выбранного участка образца на его поверхность наносили защитный слой (Pt, W, C и др.). Рядом с выбранной областью вытравливали метку для автоматической коррекции дрейфа в плоскости xz , реализуемой от среза к срезу в ионной пушке. Для облегчения удаления материала и уменьшения переосаждения в процессе травления вокруг защищенной области с

помощью FIB вытравливали П-образную канавку (рис. 1).

Средняя часть канавки открывает плоскость xu для наблюдения в электронном пучке, поэтому ее глубина и ширина должны обеспечивать необходимый обзор. Последний этап предварительной подготовки — чистка плоскости xu малым током в ионном пучке для получения качественного изображения структуры интересующего объема. Далее запускается процесс послойной резки и съемки.

Полученные данные обрабатывали с помощью программы Fiji с открытым исходным кодом. В Fiji использовали плагины: StackReg [14] и Template Matching [15] для выравнивания стека; DenoiseEM [16] с фильтром “non-local means” для удаления шума; Nonuniform background removal для выравнивания фона; Trainable Weka Segmentation [17] для сегментации изображений; 3D ImageJ Suite [18] для визуализации и анализа полученных данных; Skeletonize3D и AnalyzeSkeleton для анализа связности пор [19]. Кроме того, часть сегментации и визуализации проводили с применением программы Drishti [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптимизация параметров ионной и электронной пушек для реализации FIB-SEM-нанотомографии пористых пленок PZT. Визуализация мезопористых структур методом FIB-SEM-томографии требует обеспечения малого шага реза для получения достаточного количества срезов на каждую пору. В целом считается оптимальным десять сечений на объект, однако минимальный доступный шаг в автоматизированных программах (например, Auto Slice & View) составляет 3 нм. Поры в исследуемых пленках могут быть визуализированы с таким шагом, но это — на пределе разрешения. Получить данные с меньшим шагом можно вручную, однако в таком случае не будет автоматической коррекции дрейфа изображения, что приведет к получению нестабильного шага резания. В автоматизированных программах коррекция дрейфа по глубине резки (в направлении оси z) осуществляется после каждого среза с помощью специально нанесенной метки (маркера), сравнивая положение которой программа компенсирует сдвиги. Так как размер объектов исследования близок к предельному для используемого метода, крайне важно получить качественный набор данных. В свою очередь, качество z -стека определяется подбором оптимальных параметров резания (ионной пушки) и съемки (электронной пушки).

Параметры травления (напряжение и ток ионного пучка) напрямую влияют на качество получаемого среза и, соответственно, реконструкции.

Основными проблемами при травлении пористых образцов ионным пучком (в частности, ионами галлия) являются переосаждение материала и появление треков под порами (эффект “занавесок”) [11, 21, 22]. Такие треки приводят к трудностям при сегментации объема, так как имеют отчетливый контраст на изображениях, а также вносят искажение в форму пор, вытягивая их в вертикальном направлении. Треки могут быть уменьшены при увеличении ускоряющего напряжения ионного пучка, но тогда увеличиваются переосаждение материала и негативное воздействие на его реальную структуру. В связи с этим провели серию срезов для оптимизации параметров резания.

Для отработки режимов подготовили образец PZT с 60 мас. % порога Br_{17} 76. На поверхность области резания был осажден защитный слой платины с использованием GIS в камере растрового электронно-ионного микроскопа. Вокруг области резания сделали углубления для уменьшения переосаждения материала. Само травление ионным пучком осуществляли с помощью встроенной программы шагающего резания для получения наиболее приближенной к реальности структуре поперечного среза. Были получены срезы при ускоряющих напряжениях ионного пучка в диапазоне от 16 до 30 кВ.

На рис. 2 представлены срезы при различных напряжениях. При 16–20 кВ отчетливо видна пористая структура, но при этом нарушается геометрия из-за разной скорости травления, видны треки под порами (обозначены черными стрелками). При 30 кВ “эффект занавесок” полностью отсутствует, однако материал выглядит менее пористым. На самом деле этот участок образца не является уплотненным, а поры закупориваются в результате воздействия высокоэнергетичного пучка ионов. Чтобы показать это, сразу после 30 кВ был сделан новый тонкий срез при 16 кВ, на котором проявились поры, незаметные ранее в результате перепыления. Оптимальным с точки зрения сохранения структуры и минимизации неравномерного растравливания для данного образца является напряжение 22 кВ, которое в дальнейшем использовали при получении стека изображений для 3D-реконструкции.

Кроме напряжения на качество z -стека влияет сила тока ионного пучка [11]. Чем меньше ток, тем лучше точность и воспроизводимость срезов, что крайне важно при таком малом шаге реза, как 3 нм. Однако при слишком малых токах время травления становится нерационально большим, а также снижается контраст изображения в ионной пушке, что препятствует выполнению коррекции дрейфа по нанесенной метке. В связи с этим использовали ток ~ 6.6 пА, соответствующий второй минимальной по размеру диафрагме в микроскопе.

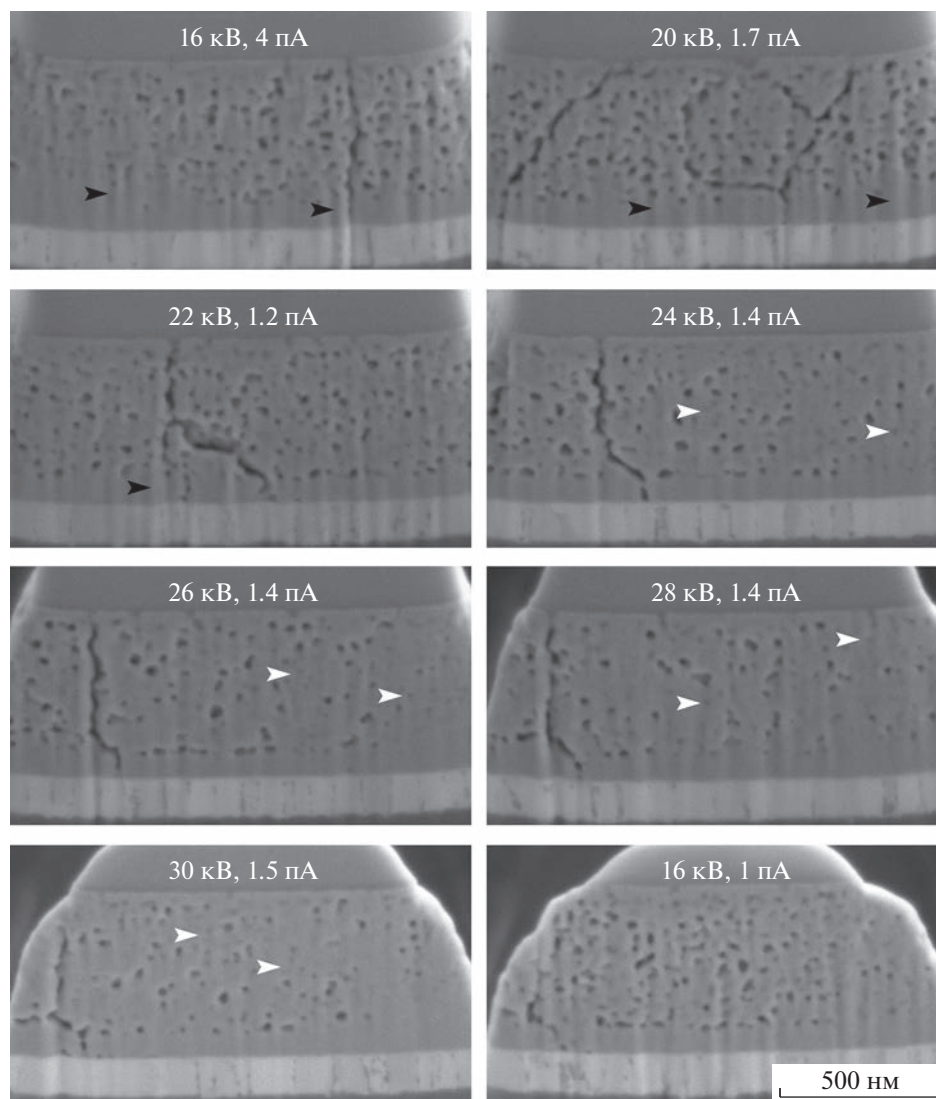


Рис. 2. Серия срезов при разных напряжениях. Последним дано изображение после выполненного среза при 16 кВ, чтобы показать, что малое количество пор в предыдущем срезе при 30 кВ не является особенностью структуры, а зависит именно от параметров резания. Черные стрелки указывают на треки (“эффект занавесок”), а белые – на участки с закупоренными в результате травления порами.

Дальнейшее получение качественного набора данных определяется параметрами съемки в электронном пучке. Сложностью съемки пористых сегнетоэлектриков является плохая проводимость образцов, что приводит к скоплению зарядов на поверхности (особенно вблизи стенок пор), а также малый размер интересующих объектов. При увеличении напряжения глубина проникновения электронов в материал увеличивается, что приводит к увеличению области генерации сигнала и “просвечиванию” нижележащих слоев, а также ухудшению разрешения. Подавление скопления зарядов на поверхности образца достигается подбором оптимального напряжения, при котором количество падающих электронов становится равным количеству уходящих, а

также использованием подходящих детекторов и/или дополнительного напряжения смещения на них [11]. Поиск оптимального режима съемки проводили в диапазоне малых напряжений (1–5 кВ). Для образца PZT + 60 мас. % Вгij76 оптимальными оказались параметры: напряжение – 2 кВ, напряжение смещения – 20 В, сила тока – 25 пА, детектор ETD.

Обработка полученных стеков. Перед непосредственной реконструкцией 3D-объема полученный z-стек требует дополнительной обработки. Среди множества возможных коррекций выделим следующие.

1. Вываривание стека. В полученных данных, как правило, наблюдаются небольшие сдвиги в

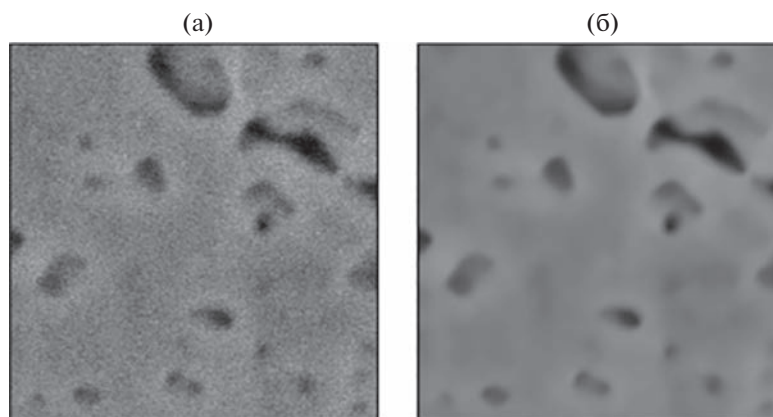


Рис. 3. Применение фильтра “non local means” для уменьшения шума для образца PZT + 60 мас. % Brij: а — фрагмент до фильтрации, б — после.

последовательных изображениях, которые должны быть выровнены до реконструкции объема. В данной работе выравнивание стека проводили с помощью плагинов StackReg [14] и Template Matching [15] в программе Fiji. После выравнивания выделяется “область интереса” и обрезается лишнее.

2. Коррекция размерности по трем осям. Полученный z -стек имеет разные размерности во всех трех направлениях. Размер пикселя в направлении x определяется выбранным разрешением при съемке, однако в направлении y это разрешение искажается за счет геометрии съемки в FIB-SEM-нанотомографии. Так как ионная и электронная колонны расположены в микроскопе под углом 52° , реальный размер пикселя в направлении y составляет:

$$y = \frac{y'}{\sin 52^\circ}, \quad (1)$$

где y' — размер пикселя на изображениях. В направлении z размер вокселя будет соответствовать заданному шагу реза.

3. Выравнивание шума. Наличие значительно шума на изображениях препятствует качественной сегментации, реконструкции и анализу 3D-моделей. Фильтрацию проводили с помощью фильтра “non-local means”, реализованного в плагине DenoiseEM [16] в Fiji. Данный фильтр позволяет значительно уменьшить шум при сохранении четких границ, что крайне важно при визуализации объектов на пределе разрешения. Пример изображения до и после фильтрации представлен на рис. 3.

4. Выравнивание фона. Часто в полученных z -стеках наблюдается неравномерный в пределах одного среза или между последовательными срезами фон, который при последующей сегментации может стать серьезной помехой. Для реше-

ния данной проблемы использовали плагин Non-uniform background removal в Fiji.

После проведения всех необходимых коррекций полученный стек сегментируется, т.е. выделяются объекты, принадлежащие той или иной категории. В пористых пленках выделяемые категории — это поры и матрица. Сегментацию изображения можно проводить простым способом — с использованием пороговых значений пикселей. Однако этим способом не всегда удастся корректно выделить желаемые объекты, особенно при наличии остаточного шума на изображении, похожего контраста в некоторых областях различных фаз, “занавесок” под порами, областей скопления заряда, неравномерного фона. В данной работе пористые пленки сегментировали с помощью плагина Trainable Weka Segmentation [17] в Fiji, в основе которого лежит использование нейросети. В результате получили отдельные z -стеки для каждой категории объектов, представляющие собой набор бинаризованных изображений, где выделенные объекты имели отличное от нуля значение, а все остальные приравнивались к фону (значение 0). Далее стеки визуализировали и анализировали с помощью плагина 3D ImageJ Suite [18] в Fiji и в программе Drishti [20].

Количественные параметры пористой структуры. Основными структурными характеристиками пористых пленок являются площадь поверхности, общая пористость, размер пор. Первые две характеристики достаточно просто извлекаются из любой 3D-модели. Площадь поверхности получили с помощью модуля 3D ImageJ Suite в Fiji. Общая пористость рассчитывается как отношение объема пор V_{pores} к общему объему V_{total} , приведенное к процентам:

$$\eta = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{total}}} \times 100\%. \quad (2)$$

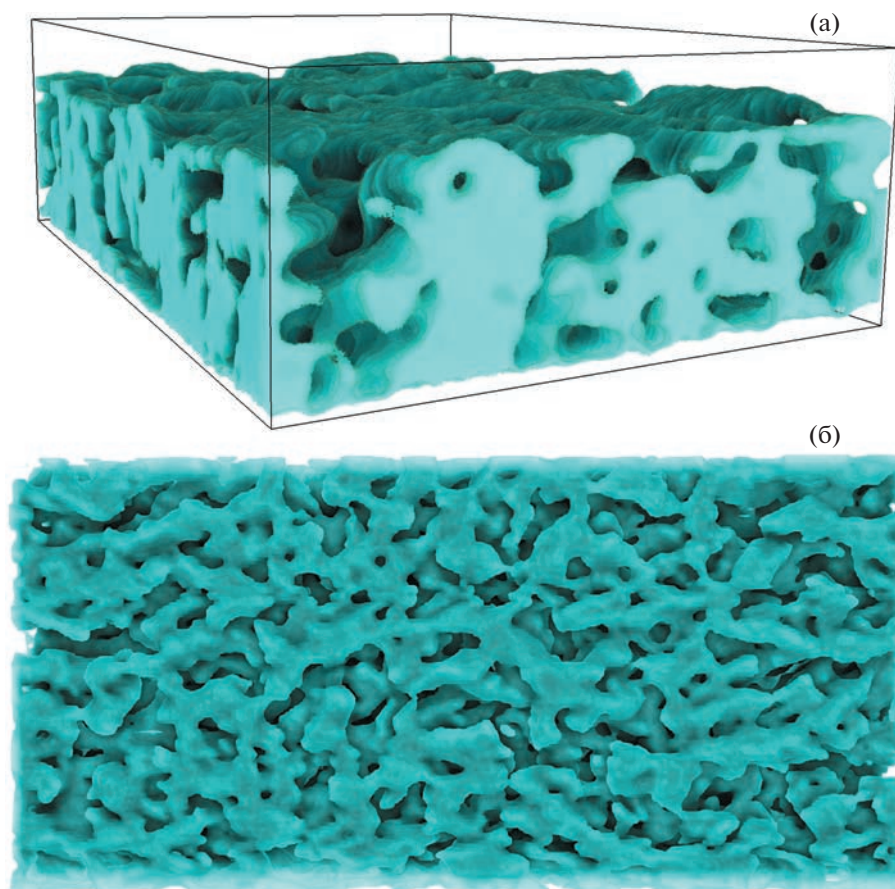


Рис. 4. 3D-реконструкция пленки PZT с добавлением 6.6 мас. % PVP: общий вид (а) и вид сверху (б).

Погрешность значений площади поверхности и объема пор может быть вызвана целым рядом факторов, однако главным источником погрешности является сегментация изображений. На реальных изображениях граница раздела фаз не является резкой, она представлена переходной зоной с шириной, зависящей от качества полученного стека [11]. В процессе сегментации выбранная граница между фазами находится в пределах этой переходной зоны. Погрешность значений объема пор определяли по крайним возможным значениям при сегментации.

Размер пор является более неоднозначной характеристикой структуры. Часто для 3D-моделей адаптируют метод БЭТ (метод Брунауэра—Эммета—Теллера) как наиболее простой для определения размера пор и/или других фаз [23, 24]. При этом используют величины площади поверхности и объема фаз. Однако такой расчет предполагает сферическую форму частиц/пор и потому в общем случае не отображает данные о реальной структуре и подходит только для условного сравнения. В рассматриваемых пористых сегнетоэлектриках форма пор крайне далека от сферической, а истинный размер пор имеет большое значение при создании композитов на основе

данных пленок. С учетом особенностей строения пор их размер оценивали с помощью метода определения локальной толщины для 3D-объектов, описанного в [25], где за локальную толщину в точке p принимался максимальный диаметр сферы, содержащей p и полностью вписанной в структуру. Данный метод реализован в модуле Local Thickness [26] в Fiji.

Анализ 3D-структуры пор в PZT. На рис. 4 представлена 3D-реконструкция пленки PZT с добавлением 6.6 мас. % PVP. В пленке наблюдается кораллоподобная структура с извилистой системой пор и границами зерен. Ввиду этой особенности при вычислении размера пор по методу локальной толщины необходимо прибегнуть к упрощению для определения верхней границы пленки и провести ориентировочную плоскость чуть ниже самых выступающих вершин зерен. Результаты представлены на рис. 5. Размер пор составляет 44–110 нм. Измеренная по подготовленному по такому принципу стеку общая пористость составила 48%. Удельная площадь поверхности, отнесенная к объему, составляет 0.01321 нм^{-1} .

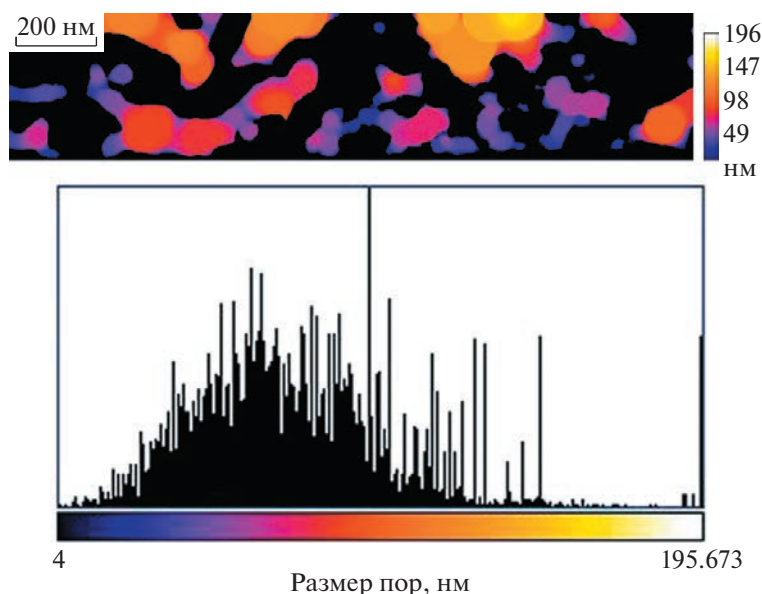


Рис. 5. Анализ размера пор в пленке PZT + 6.6 мас. % PVP, определенный методом локальной толщины.

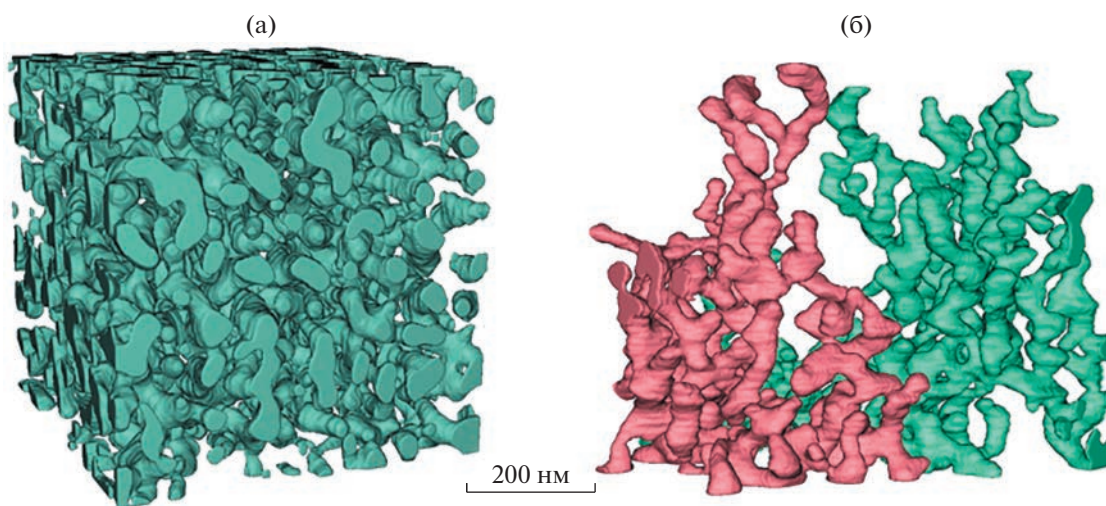


Рис. 6. Общий вид пористой структуры (а) и отдельной поры (б) пленки PZT+ 60 мас. % Brij76.

На рис. 6 представлена 3D-реконструкция пленки PZT с добавлением 60 мас. % Brij 76 области размером $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ мкм}^3$. Средняя пористость пленки составляет $23.3 \pm 3\%$. Для сравнения: пористость, определенная по двумерному изображению, полученному в ПЭМ от этой же пленки, составляет 35% (рис. 7). Существенное завышение пористости при измерении по двумерному изображению связано с тем, что в ПЭМ в формировании изображения участвует одновременно весь объект. Хотя ламель и очень тонкая, она все же имеет конечную толщину, т.е. все поры в исследуемой ламели накладываются друг на друга и таким образом суммируются при под-

счете итоговой пористости. На рис. 6б показаны выделенные поры в данном объеме. Как видим, поры представляют собой переплетенные каналы переменной толщины. Результаты измерений размера пор по методу локальной толщины представлены на рис. 8. Согласно полученным данным размер пор составляет 21–33 нм. Основные характеристики структуры пленок с PVP и Brij представлены в табл. 1.

Отметим, что определенные выше количественные характеристики пористой системы являются очень чувствительными к методике получения данных и их реконструкции. В частности, фильтрация и сегментация могут влиять на получа-

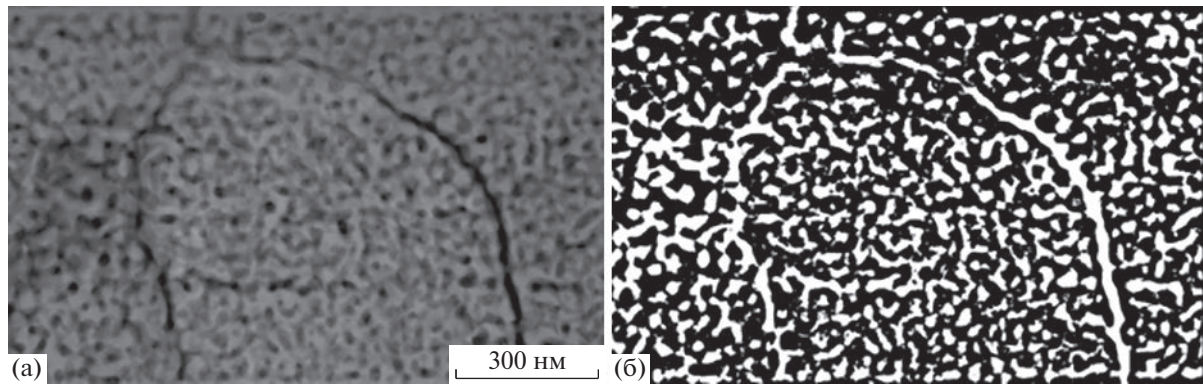


Рис. 7. Определение пористости в пленке PZT + 60 мас. % Brij76 по двумерному изображению: ПРЭМ-изображение (а) и бинаризованное изображение (б).

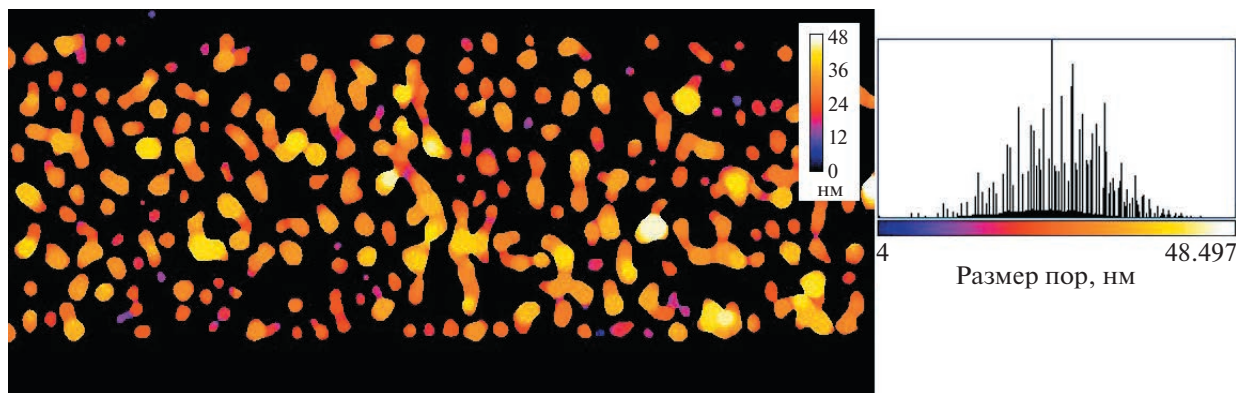


Рис. 8. Анализ размера пор в пленке PZT + 60 мас. % Brij76, определенного методом локальной толщины.

емый размер пор, общую пористость и связность. Однако, как показала практика, при должном аккуратном отношении к каждому этапу реконструкции на этапе обработки данных погрешности редко составляют более 3%.

Интерес вызывает степень влияния самих параметров резки на получаемые количественные данные. Для сравнения дополнительно провели анализ стека изображений пленки PZT + 60 мас. % Brij76, полученного при напряжении ионного пучка 30 кВ. Как было показано ранее (рис. 2), при данном напряжении часть пор становится не

видна из-за перепыления материала. Проведенный анализ показал, что общая пористость данного стека составляет 15.6% (при 23.3% для стека при 22 кВ), при этом определяемая поверхность уменьшается на 26.7%. Средний размер пор при таком подходе составляет 16–30 нм.

Контролируемое использование высоких напряжений может быть полезным при решении определенных задач. Сглаживание пористой структуры в результате высокого напряжения ионного пучка при получении стека можно использовать для визуализации границ зерен, которые, согласно ПЭМ-исследованиям поперечных срезов, являются скоплениями пор. При более низких напряжениях, используемых для визуализации 3D-структуры пор, высокая пористость зерен, сложность формы самих пор, а также их связность мешают четко выделить скопления пор на границах. Однако при напряжении 30 кВ поры внутри зерен, имеющие каналоподобную форму и расположенные преимущественно вдоль подложки, часто попадают тонким сечением в область среза и закупориваются, тогда как крупные пустоты на границах зерен уже отчетливо видны

Таблица 1. Основные структурные характеристики пористых пленок

Образец	Общая пористость, %	Удельная площадь поверхности пор, нм ⁻¹	Размер пор, нм
PZT + PVP	48 ± 3	0.01321	77 ± 33
PZT + Brij 76	23.3 ± 3	0.03747	27 ± 6

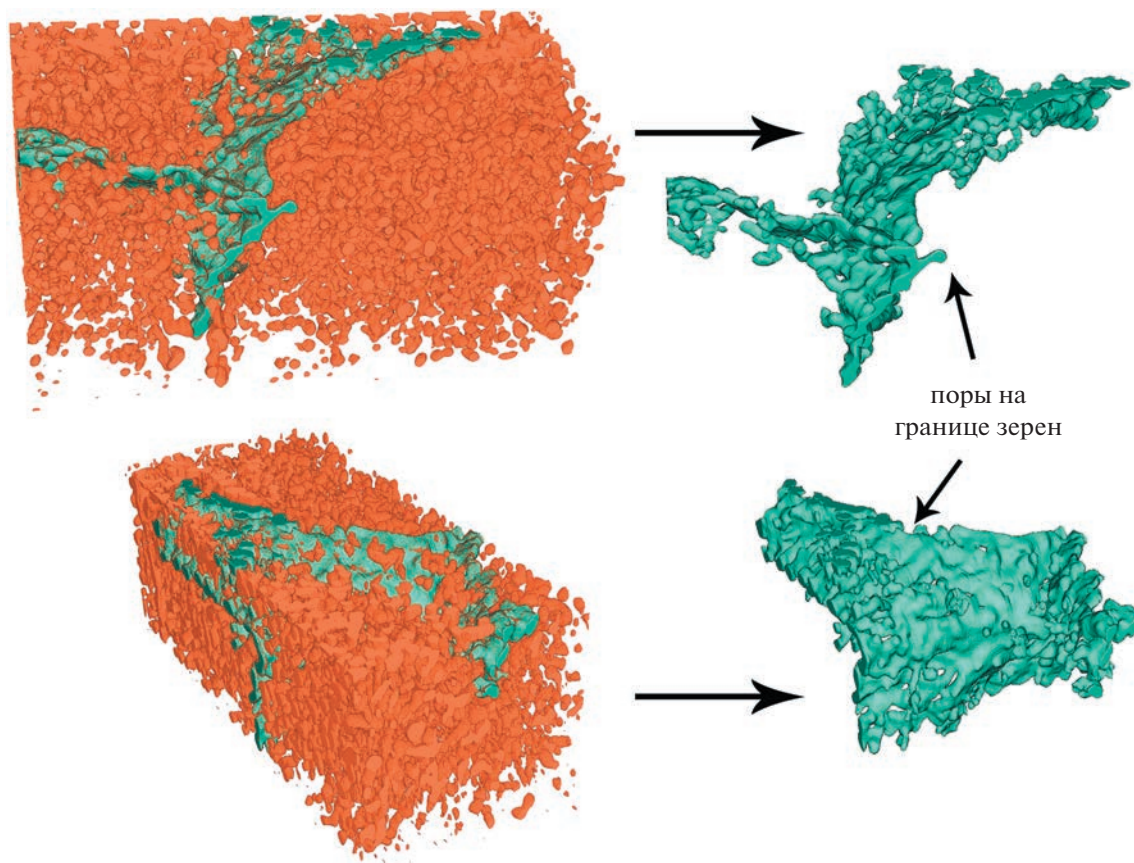


Рис. 9. Визуализация скопления пор на границе зерен в пленке PZT + 60 мас. % Brij 76 с помощью высокого напряжения ионного пучка в процессе FIB-SEM-нанотомографии. Вид в двух ракурсах всех пор и отдельно — границы зерен.

на срезах. Такой подход использовали для визуализации границ зерен в пленке PZT + 60 мас. % Brij 76.

На рис. 9 представлены 3D-модели пор с выделенной границей зерен и граница отдельно в объеме $1458 \times 744 \times 702 \text{ нм}^3$. Видно, что поры на границе зерен сливаются в единую поверхность. Данные области при создании нанокомпозитов будут заполнены наиболее толстым слоем второй фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подробно освещена методика исследования объемной структуры пористых пленок PZT с помощью FIB-SEM-нанотомографии. Проведенные исследования показывают, что при тщательной отработке режимов резания и съемки, а также аккуратном проведении последующей обработки данных FIB-SEM-нанотомография позволяет визуализировать мезопористую структуру диэлектриков. Размер пор полученных пленок составляет 44–110 нм для пленки с порогами PVP и лишь 21–33 нм для пленки с порогами Brij76. Сравнение общей пористости для пленки с порогами

Brij76, полученной по 3D-модели (23.3%) и поперечному срезу в ПЭМ (35%), показывает особую важность томографических методов в исследовании пористых структур. Существенное завышение пористости при измерении по двумерному изображению в ПЭМ связано с наложением пор по всей толщине ламели в едином двумерном изображении. При понимании влияния параметров резки на структуру исследуемого материала, возможно целенаправленное изменение структуры для визуализации определенных особенностей. В частности, при использовании высокого ускоряющего напряжения (30 кВ) возможна визуализация скопления пор на границах зерен в пленке PZT.

Авторы выражают благодарность К.А. Воротилову и Д.С. Серегину (РТУ МИРЭА) за предоставленные пористые пленки.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части пробоподготовки и исследований методами ПЭМ, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (проект № 20-32-90056) в части исследования методом FIB-SEM-нанотомографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozuka H., Takenaka S. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 11. P. 2696.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00516.x>
2. Seregin D., Vorotilov K., Sigov A., Kotova N. // Ferroelectrics. 2015. V. 484. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1059680>
3. Ferreira P., Hou R., Wu A. et al. // Langmuir. 2012. V. 28. № 5. P. 2944.
<https://doi.org/10.1021/la204168w>
4. Castro A., Ferreira P., Rodriguez B.J., Vilarinho P.M. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 5. P. 1035.
5. Justin M., Ghoshal T., Deepak N. et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 8. P. 1458.
<https://doi.org/10.1021/cm303759r>
6. Kim Y., Han H., Kim Y. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 6. P. 2141.
<https://doi.org/10.1021/cm303759r>
7. Levanyuk A.P., Sigov A.S. Defects and structural phase transitions. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988.
<https://doi.org/10.1021/cm303759r>
8. Zhang Y., Roscow J., Lewis R. et al. // Acta Mater. 2018. V. 154. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.007>
9. Mercadelli E., Galassi C. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2020. V. 3010. № C. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.3006248>
10. Stancu V., Buda M., Pintilie L. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. № 5. P. 1516.
11. Holzer L., Indutnyi F., Gasser P. et al. // J. Microsc. 2004. V. 216. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01397.x>
12. Atanova A.V., Zhigalina O., Khmelenin D. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 105. № 1. P. 639.
<https://doi.org/10.1111/jace.18064>
13. Holzer L., Cantoni M. Review of FIB-tomography. Nanofabrication using focused ion and electron beams: Principles and applications. 2012. P. 410.
14. Thévenaz P., Rüttimann U.E., Unser M. // IEEE Trans. Image Process. 1998. V. 7. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1109/83.650848>
15. Tseng Q., Wang I., Duchemin-Pelletier E. et al. // Lab Chip. 2011. V. 11. № 13. P. 2231.
<https://doi.org/10.1039/c0lc00064f>
16. Roels J., Vernailen F., Kremer A. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11. V. 1. P. 771.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14529-0>
17. Arganda-Carreras I., Kaynig V., Rueden C. et al. // Bioinformatics. 2017. V. 33. № 15. P. 2424.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx180>
18. Ollion J., Cochennec J., Loll F. et al. // Bioinformatics. 2013. V. 29. № 14. P. 1840.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btt276>
19. Arganda-Carreras I., Fernández-González R., Muñoz-Barrutia A., Ortiz-De-Solorzano C. // Microsc. Res. Tech. 2010. V. 73. № 11. P. 1019.
<https://doi.org/10.1002/jemt.20829>
20. Hu Y., Limaye A., Lu J. // R. Soc. Open Sci. 2020. V. 7. № 12. P. 201033.
<https://doi.org/10.1098/rsos.201033>
21. Taillon J.A., Pellegrinelli C., Huang Y.L. et al. // Ultramicroscopy. 2018. V. 184. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.07.017>
22. Fager C., Röding M., Olsson A. et al. // Microsc. Microanal. 2020. V. 26. № 4. P. 837.
<https://doi.org/10.1017/S1431927620001592>
23. Taillon J.A. Advanced analytical microscopy at the nanoscale: applications in wide bandgap and solid oxide fuel cell materials. University of Maryland. 2016.
24. Smith J.R., Chen A., Gostovic D. et al. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 1. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.017>
25. Hildebrand T., Rüegsegger P. // J. Microsc. 1997. V. 185. № 1. P. 67.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.1340694.x>
26. Dougherty R., Kunzelmann K.-H. // Microsc. Microanal. 2007. V. 13. № S02. P. 1678.
<https://doi.org/10.1017/S1431927607074430>

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЫСТРО ЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА
СИСТЕМЫ Al–Cu–Fe С ДЕКАГОНАЛЬНЫМИ КВАЗИКРИСТАЛЛАМИ© 2023 г. И. С. Павлов^{1,*}, Н. Д. Бахтеева², А. Л. Головин¹, Е. В. Тодорова²,
Т. Р. Чуева², А. Л. Васильев^{1,3,4}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия⁴Московский физико-технический институт, Москва, Россия

*E-mail: ispav88@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Благодаря низкому удельному весу, высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и высоким трибологическим свойствам многофазные сплавы с повышенным содержанием Al и присутствием квазикристаллических фаз являются перспективными материалами для авиационной и космической промышленности. Методом спиннингования получена лента, представляющая собой сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$. Рентгенофазовый анализ показал наличие в сплаве Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C2/m$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и декагональных квазикристаллов (пр. гр. $P10_3mc$). С помощью сканирующей электронной микроскопии выявлена неоднородность поверхности ленты, просвечивающей электронной микроскопии — наличие Al, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и декагональных квазикристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476123010186, EDN: DQIIFY

ВВЕДЕНИЕ

Структура сплавов, полученных с использованием технологий обработки быстрым затвердеванием из расплава, существенно отличается от структуры материалов, полученных традиционными методами литья. Это сказывается и на механических свойствах: быстро закаленные сплавы отличаются повышенными твердостью и коррозионной стойкостью. Метод спиннингования, при котором скорость охлаждения может достигать 10^6 К/с, позволяет получать сплавы с широким спектром микроструктур — аморфной, нанокристаллической, квазикристаллической, смешанной, а также расширяет интервал растворимости малорастворимых легирующих элементов в твердом растворе алюминия.

Открытие в 1984 г. [1] икосаэдрической квазикристаллической структуры в быстро закаленном сплаве $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ послужило началом активных разработок новых сплавов с квазикристаллическими структурами и изучения их физических и механических свойств. Например, икосаэдрические квазикристаллы были обнаружены в сплавах с элементным составом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ (где M — V, Cr, Mn или Fe) [2–5]. Помимо кристаллов с осью симметрии пятого порядка обнаружены квази-

кристаллы с осями симметрии восьмого, десятого и двенадцатого порядков [6–8]. В этих двумерных (или полигональных) квазикристаллах трансляционная симметрия присутствует вдоль запрещенной оси симметрии и отсутствует в плоскости, нормальной к этой оси. Декагональные квазикристаллы (ДК) ранее наблюдались как в двухкомпонентных Al– M (где M — Mn, Fe, Co, Ni) [7, 9–11], так и в трехкомпонентных сплавах $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ [12], $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}$ [13], $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{13}$ [14, 15]. Согласно [12, 16] параметры кристаллической решетки ДК вдоль периодического направления c в зависимости от химического состава и условий синтеза могут быть разными (0.4, 0.8, 1.2 и 1.6 нм), что указывает на необходимость аттестации типа и параметров кристаллической решетки для сплавов конкретного химического состава.

Одним из наиболее востребованных конструкционных материалов в авиационной и космической технике остаются алюминиевые сплавы, что обусловлено их низким удельным весом и высокой удельной прочностью. В то же время развитие производства композиционных материалов для аэрокосмической техники привлекло особое внимание к алюминиевым сплавам с квазикри-

сталлической фазовой составляющей [17–23]. Композиционные матрицы различного типа (полимерные, металлические, керамические с наполнителем на основе квазикристаллических наночастиц) обладают уникальными свойствами: повышенной твердостью и прочностью, коррозионной стойкостью, необычными тепло- и электропроводностью, высокими трибологическими свойствами при сохранении низкого удельного веса [24–28].

Практическое использование материалов с улучшенными прочностными характеристиками и сниженным удельным весом безусловно перспективно. Получение сплавов с повышенным содержанием алюминия более 80 ат. % с частично квазикристаллической структурой направлено на решение проблемы дальнейшего снижения веса при сохранении и даже улучшении свойств конструкционных композиционных материалов.

Основная задача настоящего исследования – на базе известных композиций системы Al–Cu–Fe с содержанием алюминия ~60–74 ат. % [17, 18, 21, 29], где наблюдали квазикристаллические структуры, разработать сплав с высоким содержанием алюминия (выше 80 ат. %), в котором методом спиннингования можно получить многофазную нанокристаллическую структуру с повышенным содержанием квазикристаллической составляющей и аттестовать последнюю.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал. Методом спиннингования, заключающимся в высокоскоростной закалке на вращающийся медный барабан со скоростью охлаждения 10^6 К/с, получен сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$ в виде ленты шириной 3000 мкм и толщиной 25 мкм.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) в CuK_α -излучении (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр) в диапазоне углов 2θ 30° – 90° с шагом сканирования 0.02° и скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$. Размер пучка, падающего на образец, задавали горизонтальной и вертикальной щелями – 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификацию и оценку количественного состава фаз (RIR метод) выполняли по программе PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

Исследование особенностей поверхностного слоя лент и подготовку для структурного и фазового анализа осуществляли в растровом электронном микроскопе (РЭМ) с фокусированным ионным пучком Scios (ThermoFisher Scientific, США). Затем их исследовали методом просвечивающей (ПЭМ) и растровой просвечивающей (ПРЭМ) электронной микроскопии на микроскопе (ПЭМ/ПРЭМ) Osiris (Thermo Fisher Scien-

tific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США), при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования образцов в РЭМ проводили в режиме регистрации обратно рассеянных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. РФА-спектр сплава представлен на рис. 1. Значения углов, межплоскостных расстояний и относительной интенсивности пиков, отмеченных цифрами на спектре, приведены в табл. 1. Часть пиков идентифицирована как принадлежащая Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, PDF № 00-001-1179), $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C2/m$, PDF № 00-029-0042), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$, PDF № 00-002-1309), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$, PDF № 00-028-0010). Остальные пики интерпретированы как принадлежащие ДК. Несмотря на полное или частичное отсутствие периодичности, дифракционные изображения и спектры РФА, формируемые квазикристаллами, могут быть проиндексированы, хотя для этого требуется большее, чем традиционное, количество индексов [30]. В некоторых системах используют шесть векторов [31–34], но в случае ДК один из шести индексов всегда является линейной комбинацией двух других. Таким образом, для ДК минимальное количество необходимых векторов равно пяти, поэтому для описания квазикристаллов продуктивным оказался подход многомерной кристаллографии [35–37]. Согласно такому подходу ДК является периодическим кристаллом в пятимерном пространстве с пятью базисными векторами $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 5$), расположенными под прямыми углами друг к другу. В этом пространстве определяется декагональная элементарная ячейка $\mathbf{d}_j$ ($j = 1, 2, \dots, 5$). В ее системе любой рефлекс может быть проиндексирован как $\mathbf{h} = \sum_{j=0}^5 h_j \mathbf{d}_j^*$ [38]. Четыре элементарных вектора декагональной ячейки равны между собой $d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = a$, а пятый совпадает с периодическим направлением $d_5 = c$. Проекцией пятимерного кристалла на трехмерное пространство является мозаика Пенроуза [30, 39], согласно которой располагаются атомы ДК. Таким образом, рефлексы, отнесенные к ДК, были проиндексированы в соответствии с системой, описанной в [30]. Параметры пятимерной элементарной ячейки ДК, рассчитанные по спектру РФА, оказались равными $a = 0.45$ и $c = 1.63$ нм. В ряде работ предполагалось, что $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ является кристаллическим аппроксимантом ДК [10, 11, 40], что может косвенно указать на присутствие ДК в образцах.

Растровая электронная микроскопия. Изображение поверхности ленты, полученное методом РЭМ при регистрации обратно рассеянных электронов (рис. 2), свидетельствует о неоднородности микроструктуры ленты. На рис. 2 отчетливо проявляются два типа микроструктуры (обозначены цифрами): 1 – относительно плотная область без пор, 2 – область, состоящая из спекшихся пластинчатых, линейчатых и округлых (указаны стрелками) частиц размером до 2 мкм. Предполагалось, что такие области могут содержать квазикристаллические частицы, поэтому образцы для ПЭМ/ПРЭМ и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭРМ) были подготовлены именно из этих областей. Так как полученные изображения Z-контрастны, вероятно, участки, проявляющие светлый контраст, это интерметаллиды, серый – Al.

Просвечивающая электронная микроскопия. ПРЭМ-изображение, полученное с использованием ВКТД, представлено на рис. 3а. Слой платины был напылен в начале подготовки образца для защиты поверхности. На изображении образца различаются относительно темные и светлые области. Согласно наблюдаемому контрасту и картам распределения элементов, построенных с помощью ЭРМ (рис. 3г–3е), выделены три различных участка. Первый имеет наиболее темный

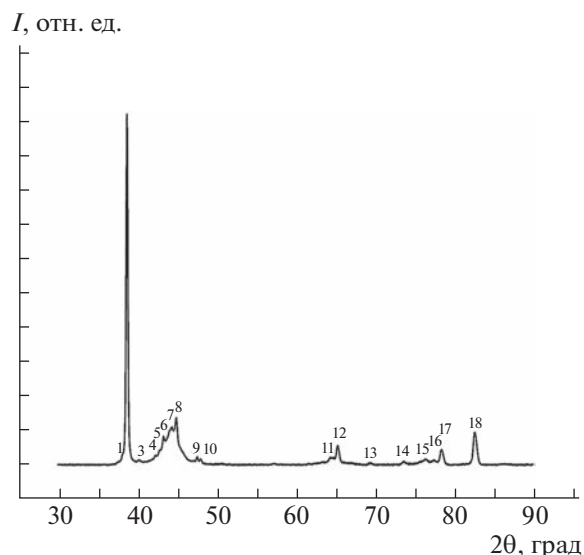


Рис. 1. Спектр РФА сплава $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$. Цифрами отмечены рефлексы, описанные в табл. 1.

контраст (рис. 3а) и содержит преимущественно Al. Второй имеет слабо выраженную на изображении ромбическую огранку (отмечена пунктирными линиями на рис. 3а) и состоит в основном из Al и Fe. Третий участок не имеет кристаллической

Таблица 1. Параметры и результаты расшифровки спектра РФА

Пик спектра	2θ , град	d , нм	I , отн. ед.	Al	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	Al_2Cu	$\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$	ДК
1	38.15	0.236	2.0		330	211		
2	38.69	0.233	100	111				
3	40.36	0.223	0.8				311	
4	42.27	0.214	0.8		$\bar{5}15$		222	
5	42.81	0.211	1.1			112		
6	43.30	0.209	3.3		$\bar{6}23$			
7	44.15	0.205	0.8		025		312	
	44.33	0.204	8.8	200	423			00008
8	44.93	0.202	6.3		040		114	13420
9	47.55	0.191	2.66		333	310		
10	48.00	0.189	1.92		$\bar{5}16$			
11	64.34	0.145	0.8		245			
	64.73	0.144	1.2		$\bar{6}45$			
12	65.31	0.143	4.9	220				
13	69.43	0.135	0.2			420		25525
14	73.61	0.129	0.8		11 0 1	402		
15	76.31	0.125	1.2					15630
16	77.51	0.123	0.9			332		
17	78.41	0.122	4.5	311			530	
18	82.86	0.117	10.6	222				

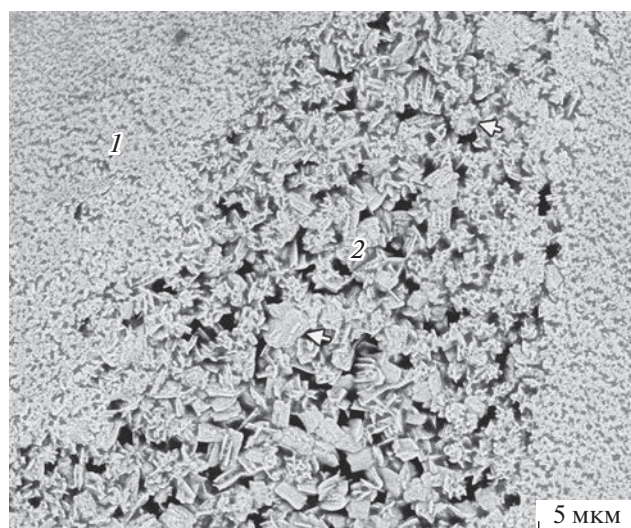


Рис. 2. РЭМ-изображение ленты сплава $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$: 1 – относительно плотная область без пор, 2 – область, состоящая из спекшихся пластинчатых, линейчатых и округлых (указаны стрелками) частиц размером до 2 мкм.

огранки и содержит Al, Fe и Cu. Электронограмма, полученная от участка 1 (рис. 3б), однозначно соответствует гранецентрированному кубическому Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), наблюдаемому в ориентации оси зоны $[101]$. Электронограмма участка 2 (рис. 3в) соответствует интерметаллиду $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C2/m$), наблюдаемому в оси зоны $[010]$.

Электронограммы участка 3 показаны на рис. 4, 5. Электронограмма, представленная на рис. 4, однозначно свидетельствует, что это квазикристаллическая фаза, поскольку наблюдается ось симметрии 10 порядка. Это направление может быть обозначено как $[00001]$. Согласно [38] наиболее яркий рефлекс может быть проиндексирован как (13420) . Отметим, что в режиме регистрации электронной дифракции от выделенной области ось симметрии 10 порядка будет наблюдаться как для ДК, так и для икосаэдрических квазикристаллов из-за центральной симметрии, присущей таким электронограммам. В связи с этим для определения симметрии наблюдаемого квазикристалла были получены электронограммы

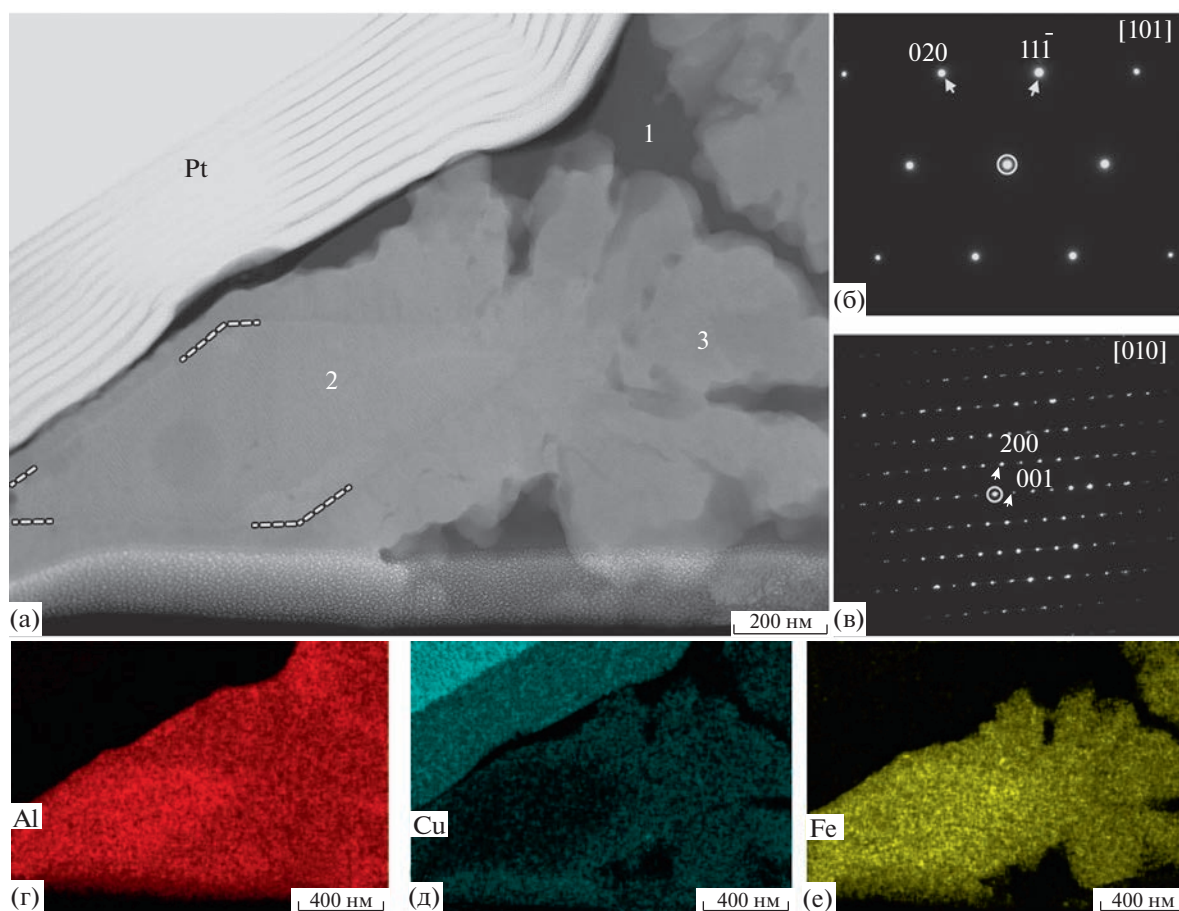


Рис. 3. ПРЭМ-изображение структуры сплава, полученное с использованием ВКТД (а), и электронограммы, полученные от областей 1 (б) и 2 (в); карты распределения элементов ЭРМ: Al (г), Cu (д) и Fe (е).

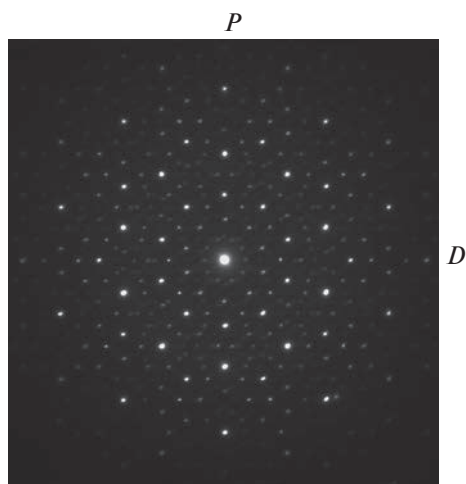


Рис. 4. Электронограмма квазикристаллической фазы в сплаве $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$, наблюдаемая вдоль оси c .

вдоль направлений, расположенных под углами 90° относительно $[00001]$ (рис. 5), отмеченных на рис. 4 буквами D и P . Наличие периодичности вдоль оси c^* вместе с осью симметрии 10 порядка, наблюдаемой на рис. 4, свидетельствуют о том, что квазикристалл является декагональным. Помимо этого, легко заметить, что на обеих электронограммах (рис. 5) рефлексы с $h_5 = \pm 2, \pm 6, \pm 10$, а также нечетные рефлексы на электронограмме P отсутствуют. Такие погасания позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемая структура имеет точечную группу симметрии $10\bar{m}m$ и пятимерную пр. гр. $P10_3mc$ [38].

Результаты ЭРМ всех трех участков приведены в табл. 2. Отметим, что ЭРМ показывает повышенное содержание Cu во всех фазах вследствие ее флуоресценции, так как образец при приготовлении был закреплен на медном полукольце.

Проведенные исследования методами ПЭМ/ПРЭМ и электронной дифракции в основном были акцентированы на поиске квазикристаллической фазы. Как оказалось, она соседствует с фазой-аппроксимантом $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и Al . Фазы Al_2Cu и $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ не наблюдались, что, вероятно, связано с локальностью метода ПЭМ/ПРЭМ и высокой неоднородностью образца.

Таблица 2. Компонентные составы (ат. %) отдельных фазовых составляющих сплава, установленные методом ЭРМ

	Al	Cu	Fe
Al	95.9	4.1	0
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	69.6	8.1	22.3
ДК	65.5	14.5	20

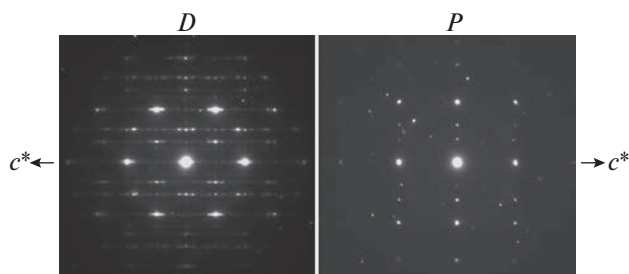


Рис. 5. Электронограммы квазикристаллической фазы в сплаве $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$, полученные вдоль направлений, перпендикулярных оси c .

Таким образом, РФА и ПЭМ показали многофазность и пространственную неоднородность распределения фаз, среди которых обнаружены ДК. Благодаря высокой концентрации Al и наличию квазикристаллической фазы такой материал может обладать уникальными свойствами и быть востребован в авиационной и космической технике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спиннингования получен сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$ в виде ленты с повышенным содержанием Al .

На основании проведенных исследований установлено, что состав сплава после высокоскоростной закалки представляет собой смесь фаз: твердого раствора на основе Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и интерметаллидов четырех типов — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C2/m$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и ДК (пр. гр. $P10_3mc$). Впервые обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза и аттестованы ее кристаллографические параметры в закаленном сплаве с повышенным содержанием алюминия 82 ат. %.

В части электронно-микроскопических исследований, рентгенофазового анализа и описания структур работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”.

В части разработки фазового состава сплава, получения сплава методом спиннингования и анализа полученных результатов работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания 075-00715-22-00 ИМЕТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shechtman D., Blech I., Gratias D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>
2. *Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1505.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L1505>
3. *Audier M., Bréchet Y., De Boissieu M. et al.* // Philos. Mag. B. 1991 V. 63. P. 1375.
<https://doi.org/10.1080/13642819108205568>
4. *Zhang Z., Li N.C., Urban K.* // J. Mater. Res. 1991. V. 6. P. 366.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1991.0366>
5. *Ishimasa T., Fukano Y., Tsuchimori M.* // Philos. Mag. Lett. 1988. V. 58. P. 157.
<https://doi.org/10.1080/09500838808214748>
6. *Wang N., Chen H., Kuo K.H.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1010.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1010>
7. *Bendersky L.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 1461.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1461>
8. *Ishimasa T., Nissen H.U., Fukano Y.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 511.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.511>
9. *Chattopadhyay K., Lele S., Ranganathan S.* // Curr. Sci. 1985. V. 54. P. 895.
10. *Fung K.K., Yang C.Y., Zhou Y.Q. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2060.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2060>
11. *Zou X.D., Fung K.K., Kuo K.H.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 4526.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.4526>
12. *He L.X., Wu Y.K., Kuo K.H.* // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 1284.
<https://doi.org/10.1007/BF00719959>
13. *Singh A., Ranganathan S.* // Acta Met. Mater. 1995. V. 43. P. 3553.
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00025-Q](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00025-Q)
14. *Cheng Y.F., Hui M.J., Li F.H.* // Philos. Mag. Lett. 1991. V. 64. P. 129.
<https://doi.org/10.1080/09500839108214678>
15. *Ebalard S., Spaepen F.* // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 62.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0062>
16. *Menon J., Suryanarayana C.* // Phys. Status Solidi. 1988. V. 107. P. 693.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211070224>
17. *Шалаева В.В., Прекул Е.В., Назарова А.Ф. и др.* // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 657.
18. *Шалаева С.В., Чернышев Е.В., Смирнова Ю.В. и др.* // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 2095.
19. *Кузей А.* Структурно-фазовые превращения в быстрозакаленных алюминиевых сплавах. М.: Белорусская наука, 2011. 399 с.
20. *Неумержицкая Е.Ю.* Дис. “Структура и микротвердость сплавов алюминия с 3d-переходными металлами, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава”... канд. физ.-мат. наук. М.: БГУ, 2006.
21. *Чугунов Л.Л., Осипов Д.Б., Калмыков А.К. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. С. 98.
22. *Menguy N., Audier M., Guyot P. et al.* // Philos. Mag. B. 1993. V. 68. P. 595.
<https://doi.org/10.1080/13642819308220145>
23. *Веклов Ю.Х.* // СОЖ. Сер. Физика. 1997. Т. 4. С. 87.
24. *Leonard H.R., Rommel S., Li M.X. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 788. P. 139487.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139487>
25. *Watson T.J., Gordillo M.A., Cernatescu I. et al.* // Scr. Mater. 2016. V. 123 P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.037>
26. *Watson T.J., Gordillo M.A., Ernst A.T. et al.* // Corros. Sci. 2017. V. 121. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.010>
27. *Watson T.J., Nardi A., Ernst A.T. et al.* // Surf. Coatings Technol. 2017. V. 324. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.049>
28. *Телов А.А., Белоусов С.И., Головкина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 170.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122020254>
29. *Клюева М.В.* Дис. “Особенности синтеза и электронного транспорта монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al–Co–Cu–Fe”... канд. физ.-мат. наук. М.: МИСиС, 2016.
30. *Yamamoto A.* // Acta Cryst. A. 1996. V. 52. P. 509.
<https://doi.org/10.1107/S0108767396000967>
31. *Koopmans B., Schurer P.J., Van der Woude F. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 3005.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.3005>
32. *Fitz Gerald J.D., Withers R.L., Stewart A.M. et al.* // Philos. Mag. B. 1988. V. 58. P. 15.
<https://doi.org/10.1080/13642818808211241>
33. *Thangaraj N., Subbanna G.N., Ranganathan S. et al.* // J. Microsc. 1987. V. 146. P. 287.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1987.tb01351.x>
34. *Singh A., Ranganathan S.* // Philos. Mag. A. Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop. 1996. V. 74. P. 821.
<https://doi.org/10.1080/01418619608242163>
35. *de Wolff P.M.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 777.
<https://doi.org/10.1107/S0567739474010710>
36. *Janner A., Janssen T.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 643.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.643>
37. *Janner A., Janssen T.* // Physica. A. 1979. V. 99. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(79\)90124-9](https://doi.org/10.1016/0378-4371(79)90124-9)
38. *Yamamoto A., Ishihara K.N.* // Acta Cryst. A. 1988. V. 44. P. 707.
<https://doi.org/10.1107/S010876738800296X>
39. *Steurer W.* // Z. Krist. 2004. B. 219. S. 391.
<https://doi.org/10.1524/zkri.219.7.391.35643>
40. *Henley C.L.* // J. Non. Cryst. Solids. 1985. V. 75. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90208-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90208-X)

УДК 532.78:536.65:538.953:544.174:544.2: 54-14/-16: 548.3/5/7

РОСТ, СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИ-ТРЕТБУТИЛА-ПАРА-ТЕРФЕНИЛА

© 2023 г. В. А. Постников^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, А. А. Кулишов¹, Г. А. Юрасик^{1,2},
М. С. Лясникова¹, Т. А. Сорокин¹, М. С. Скоротецкий³, О. В. Боршев³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

*E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Представлены результаты исследования роста кристаллов производного *пара*-терфенила — 4,4"-ди-трет-бутил-*пара*-терфенила (tBu-3P-tBu). Методом спектрофотометрии установлена растворимость соединения в толуоле при 20°C. Впервые методами роста из растворов и парового физического транспорта получены монокристаллы tBu-3P-tBu до 1 см в длину и с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции расшифрована их структура при 85 К в триклинной пр. гр. $P1$ ($Z = 8$). Плоские прямоугольные кристаллы с наилучшими морфологическими характеристиками выращены из пара. На развитой грани таких кристаллов отмечается наличие элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм, соответствующих молекулярным монослоям в ориентации плоскости (001). Установлено наличие полиморфного перехода при 229.2°C и мезоморфной жидкокристаллической фазы выше температуры плавления 255.6°C.

DOI: 10.31857/S0023476123010228, EDN: DQQVUI

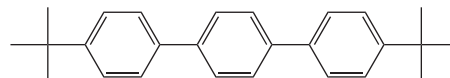
ВВЕДЕНИЕ

Среди органических линейных π -сопряженных молекул одним из наиболее эффективных сцинтилляторов, а также люминесцентным стандартом является *пара*-терфенил (3P) [1–3]. В этой связи производные 3P представляют большой интерес для развития фотонных технологий на базе органических соединений. Группа циано-замещенных соединений на основе 3P в [4] предложена в качестве линейки перспективных материалов для разработки светоизлучающих диодов. Широкая серия алкильных производных *пара*-терфенила, рассматриваемых в виде допантов для жидких и пластиковых сцинтилляторов, представлена в [5, 6]. Здесь наличие разветвленных концевых групп в молекулах позволяет достичь более высокой растворимости в органических растворителях и полимерной матрице, а также приводит к снижению температуры плавления. С другой стороны, наличие массивных разветвленных концевых групп в молекулах во многих случаях создает огромный барьер для получения кристаллов с высокой степенью структурного совершенства, вероятно, по этой причине множество известных производных 3P остается неис-

следованным с точки зрения роста и структуры кристаллов.

В [7] были опубликованы результаты исследования роста и структуры кристаллов триметилсилильного производного 3P — 4,4"-бис(триметилсилил)-*пара*-терфенила — характеризующегося триклинной симметрией $P\bar{1}$ ($Z = 2$) и хорошо кристаллизующегося из растворов в виде пластинок сантиметрового масштаба. В сравнении с исходным *пара*-терфенилом наличие в составе молекулы разветвленных концевых групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ приводит к изменению характера упаковки и разрыхлению структуры кристалла, что влечет за собой снижение плотности, увеличение растворимости и несколько затрагивает оптико-люминесцентные свойства [7].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследований растворимости, роста и структуры кристаллов производного *пара*-терфенила с концевыми третбутильными заместителями — 4,4"-ди-третбутила-*пара*-терфенила (tBu-3P-tBu)



Согласно [6, 8] кристаллические пленки tBu-3P-tBu характеризуются большим стоксовым сдвигом (7932 см^{-1}) и высоким квантовым выходом фотолюминесценции (40%); максимумы в спектрах поглощения и люминесценции 277 и 355 нм соответственно [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Синтез tBu-3P-tBu был осуществлен по схеме [6]. В качестве растворителей использовали толуол (ОСЧ), бензол (ЧДА) и бензиловый спирт (ЧДА), осадителей — изопропанол (ЧДА) и бутанол-1 (ЧДА). В качестве инертного газа-носителя использовали азот марки 6.0 (НИИ КМ, Москва).

Исследование растворимости. Концентрацию насыщенного раствора tBu-3P-tBu в толуоле при 20°C измеряли спектрофотометрическим методом [9]. Оптическую плотность tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции определяли по спектрам поглощения шести растворов с концентрациями от 2.5 до 30 мкМ. При приготовлении растворов для определения масс навесок и растворителя использовали аналитические весы OHAUS Discovery DV215CD (точность измерения $\pm 0.0003\text{ г}$). Насыщенный раствор получали путем фильтрования через политетрафторэтиленовый фильтр (диаметр пор 0.22 мкм) раствора, находящегося в равновесии с кристаллическим осадком после его выдержки в течение суток над выпавшими кристаллами. Насыщенный раствор разбавляли в известное число раз и измеряли его оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения. Разбавление проводили до концентраций, соответствующих линейному участку зависимости оптической плотности от концентрации (оптическая плотность раствора не превышала 0.5 в максимуме поглощения). Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC в стандартных кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Коэффициент экстинкции рассчитывали по данным, полученным для разбавленного раствора с известной массовой концентрацией.

Рост кристаллов. Для получения кристаллических пленок tBu-3P-tBu применили хорошо зарекомендовавший себя метод роста из раствора “растворитель—осадитель” [7, 10], а также медленное изотермическое упаривание растворителя при комнатной температуре. Камеру с подготовленными растворами tBu-3P-tBu выдерживали в термостате при комнатной температуре. По окончании ростового периода с поверхности раствора и со дна ростового сосуда кристаллические пленки извлекали металлической сеточкой. Бензиловый спирт в отличие от остальных растворителей является существенно более вязкой жидкостью, и

его наличие в растворе замедляет темп роста кристаллов, что может способствовать улучшению их морфологического качества [7]. Также монокристаллические пленки tBu-3P-tBu выращивали методом парового физического транспорта (ПФТ) [11]. В установке ПФТ ростовая печь выполнена из двух коаксиальных кварцевых труб с диаметром внутренней трубы 22 мм и длиной 60 см, на которую намотана нагревательная проволока с неоднородной плотностью витков, обеспечивающей градиентное тепловое поле в зоне возгонки и сублимации вещества. Для выращивания кристаллов была использована кварцевая труба с внутренним диаметром 19 мм, через которую в течение эксперимента продувался азот со скоростью 0.4 л/ч. Контроль расхода газа через зону роста осуществляли с помощью контроллера-расходомера EL-FLOW Prestige FG-200CV (Bronkhorst, Нидерланды). Управление тепловым режимом осуществляли с помощью термоконтроллера Термодат-17Е6 (Системы контроля, Пермь), точность поддержания температуры $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Температуру в зоне источника вещества в серии экспериментов варьировали от 200 до 230°C .

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства кристаллов исследовали в диапазоне температур $30\text{--}360^\circ\text{C}$ методом синхронного термического анализа; одновременно измеряли тепловой поток (ДСК) и потерю массы образцом (ТГА) на термоаналитическом комплексе STANetzsche 449 F1. Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона (70 мл/мин) при скорости нагревания 10 К/мин .

Микроскопия. Форму кристаллов и их поверхностную микроморфологию исследовали с помощью оптического конфокального микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) и атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA (NT-MDT, Россия) в контактном режиме (зонды серии frC01 с жесткостью кантилевера 0.03 Н/м , радиусом закругления иглы — не более 25 нм), откалиброванного в горизонтальной плоскости по образцу TGZ1 (NT-MDT). Калибровку измерений по z-координате выполняли по элементарным ступеням на базальной грани кристалла калиевой слюды, сформированным с помощью обработки его “свежего” скола в 50%-ном водном растворе плавиковой кислоты [12]. Полученные топограммы обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion [13]. Толщину пластинчатых кристаллов определяли с помощью микроскопа Olympus LEXTOLS3100 в конфокальном режиме. Политермический микроскопический анализ фазового поведения кристаллических образцов tBu-3P-tBu в ходе нагрева выполнен в режиме *in situ* на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Jenavert в проходящих лучах при скре-

щенных поляризаторах с использованием термостатика Linkam LTS420. Нагрев образцов проводили в потоке азота.

Рентгеновская дифракция. Интенсивности дифракционных отражений от монокристалла tBu-3P-tBu размером не более 0.3 мм измеряли при температуре 85 К на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [14]. Программа Jana2006 [15] использована для поиска и уточнения параметров структурной модели. Координаты атомов углерода найдены методом “charge flipping” по программе Superflip [16] и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Координаты атомов водорода зафиксированы в модели геометрически.

Спектр рентгенодифракционного отражения от поверхности развитой грани наиболее крупных пластинчатых монокристаллов также получен при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Скорость записи 2 град/мин. Предварительно образцы пленок были приклеены на кварцевую подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость. На рис. 1 представлен спектр поглощения tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции в области малых оптических плотностей толуола, имеющий форму функции Гаусса. Коэффициент экстинкции tBu-3P-tBu в максимуме (288 нм) составляет $\epsilon_{\text{max}} = 35800 \pm 500 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Установленная по линейной зависимости оптической плотности растворов концентрация насыщенного раствора составила $6.7 \pm 0.5 \text{ г/л}$, что несколько ниже, чем у пара-терфенила (8.5 г/л) [17].

Рост кристаллов. Характеристики роста кристаллов tBu-3P-tBu из растворов приведены в табл. 1. Из растворов толуола в атмосфере насыщенных паров осадителя — изопропанола формировалось большое количество плоских кристаллов с низким морфологическим качеством (отсутствие правильной формы и огранки, наличие

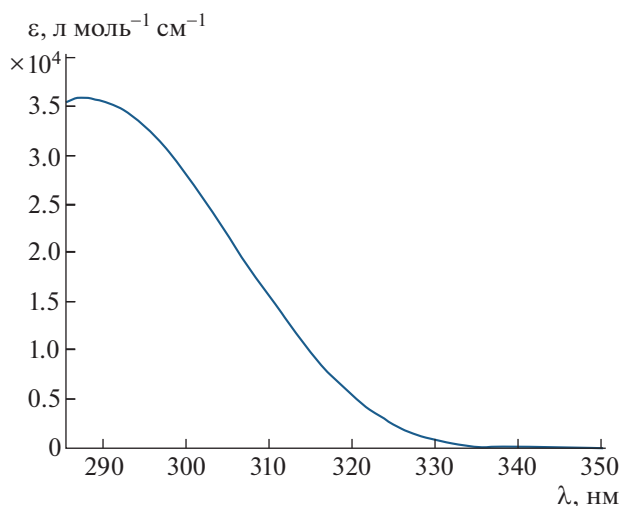


Рис. 1. Спектр поглощения tBu-3P-tBu в толуоле в единицах коэффициента экстинкции.

множественных сростков, трещин и др. дефектов). Как правило, на поверхности раствора формировались агрегаты из сросшихся плоских кристаллов. Например, на рис. 2а представлено несколько таких агрегатов, выращенных в течение 19 сут. Отдельные кристаллы, входящие в сростки, имеют прямоугольную форму, наиболее крупный из них достигает в длину 11 мм (рис. 2а).

При выращивании из комбинированных растворов с добавлением бензилового спирта удалось получить кристаллы с наилучшим морфологическим качеством. Наличие бензилового спирта, с одной стороны, приводит к увеличению вязкости раствора, а с другой — снижает растворимость tBu-3P-tBu. В данных условиях по окончании ростовых экспериментов наряду со сросшимися кристаллами можно было наблюдать кристаллы правильной прямоугольной формы как на границе жидкость—пар, так и на дне ростового сосуда. В качестве примера на рис. 2б приведена группа кристаллов, выращенных в течение двух недель из раствора бензола и бензилового спирта в соотношении 3 : 5 в ходе медленного изотермического упаривания растворителей. В данных условиях получены образцы толщиной до 150 мкм и длиной до 6 мм. На рис. 2в представ-

Таблица 1. Параметры роста из растворов кристаллов tBu-3P-tBu при 22°C

Растворитель	Осадитель	C_n , г/л	T , сут	L_m , мм	H_m , мкм	V_L , мкм/ч
Толуол	Изопропанол	7.3	19	11	65	12
Бензол/бензиловый спирт (1 : 1)	Бутанол-1	3.0	7	2	55	12
Толуол/бензиловый спирт (4 : 5)	Изопропанол	3.0	7	3	48	18
Бензол/бензиловый спирт (3 : 5)	Медленное испарение	2.6	14	5	143	15

Примечание. C_n — начальная концентрация раствора, T — период роста, L_m и H_m — соответственно максимальные длина и толщина кристаллов в опыте, $V_L = H_m/T$ — средняя тангенциальная скорость роста.

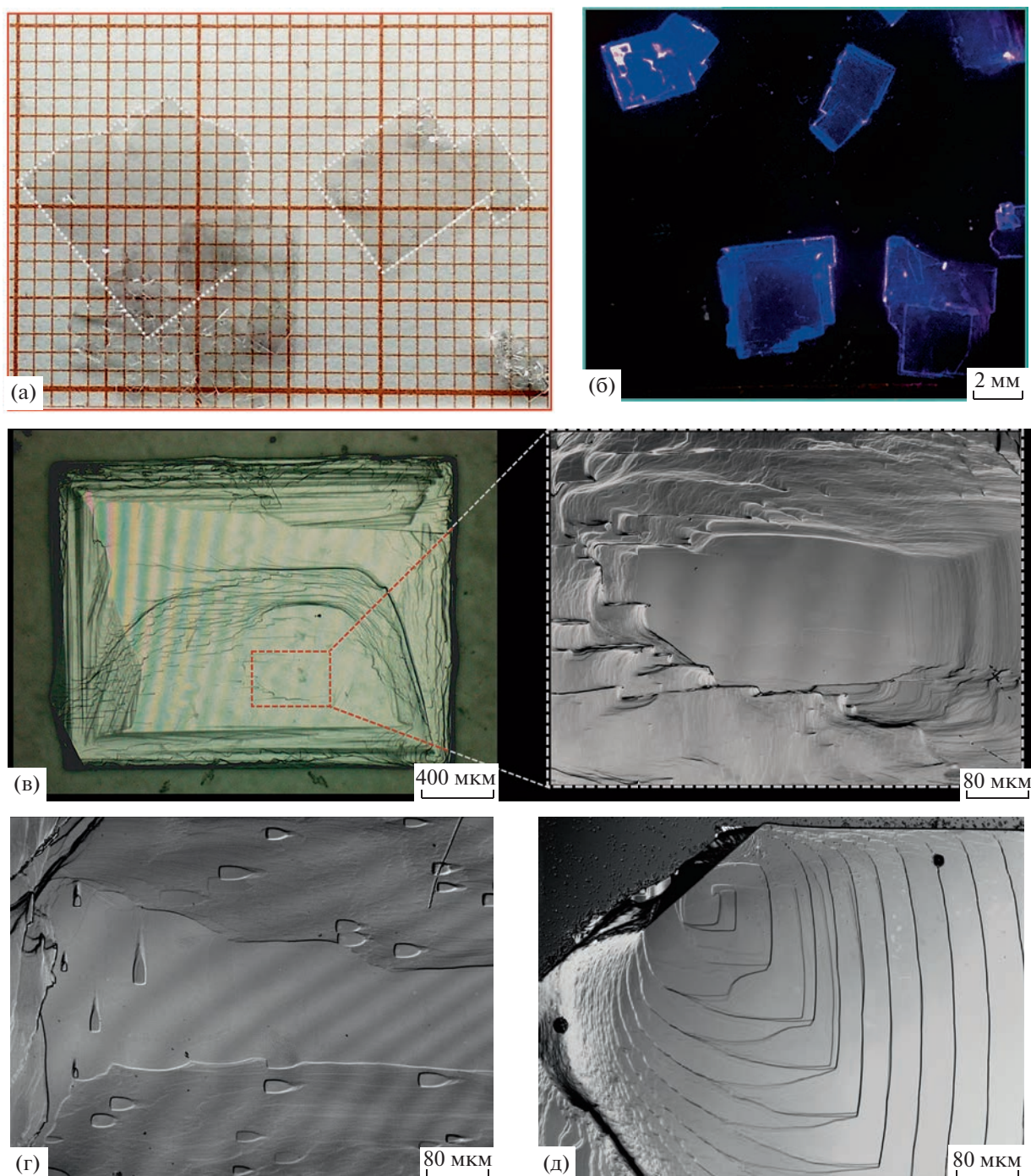


Рис. 2. Кристаллы tBu-3P-tBu, выращенные из растворов толуол–изопропанол (19 сут) (а), бензол–бензиловый спирт (3 : 5) (14 сут) (б); оптическое изображение кристалла прямоугольной формы, выращенного в объеме раствора, и увеличенное конфокальное изображение выделенного на нем участка поверхности (справа) (в); конфокальное изображение участка развитой грани (001) кристалла с островками (г) и участка поверхности (001) с дислокационной спиралью роста (д).

лено оптическое микроизображение в отраженных лучах кристалла толщиной ~ 60 мкм. Форма кристалла близка к усеченной пирамиде с прямоугольным основанием. Поверхностная микроморфология данного кристалла развитая с наличием множества макроступеней роста. На верхней грани кристалла можно наблюдать и участки

с гладкой поверхностью, как, например, представлено на увеличенном конфокальном изображении справа. В данном случае можно видеть гладкое плато размером $\sim 350 \times 200$ мкм.

На многих кристаллах наблюдается множество ориентированных вдоль направления боковых граней продолговатых наростов длиной до 50 мкм

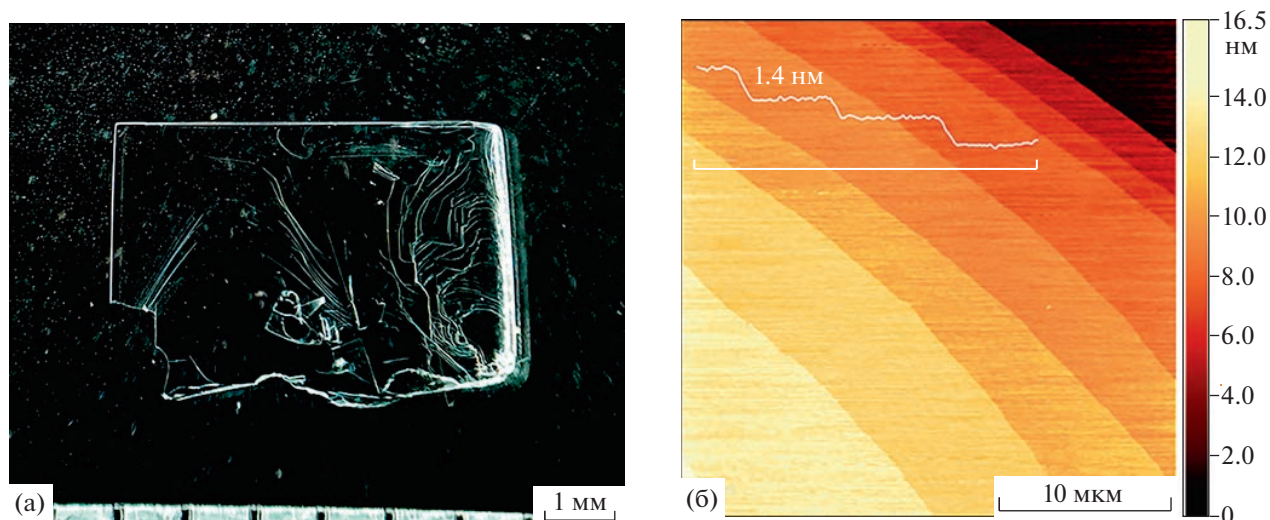


Рис. 3. Кристалл tBu-3P-tBu, выращенный из пара за 72 ч (а), и АСМ-топографическое изображение участка его поверхности (б).

и высотой до 200 нм (рис. 2г). Наличие таких островковых структур, предположительно, может быть связано с осаждением из раствора примесной фазы — более длинных молекул, являющихся побочным продуктом реакции синтеза tBu-3P-tBu. Подобная особенность наблюдалась при исследовании роста кристаллов триметилсилильной производной *пара*-терфенила [7].

На поверхности некоторых кристаллов в конфокальном режиме отчетливо видны дислокационные спирали роста (рис. 2д).

В условиях ПФТ монокристаллы tBu-3P-tBu длиной от 5 до 10 мм можно вырастить в течение 2–3 сут при температуре 230°C в окрестности источника с веществом. На рис. 3а представлен один из наиболее крупных образцов длиной 6 мм и толщиной ~25 мкм, выращенный в течение 72 ч. Полученные в данных условиях кристаллы нередко имеют неправильную форму с округлыми боковыми сторонами, однако поверхность их развитой грани в сравнении с растворными кристаллами менее шероховатая с наличием значительной доли гладких участков. Например, на рис. 3б представлена атомно-силовая топограмма участка поверхности кристалла. На изображении отчетливо видна серия элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм.

ДСК и ТГА. Для исследования поведения вещества при нагреве использовали перекристаллизованный из раствора толуола кристаллический осадок. Кривые ДСК и ТГА образца tBu-3P-tBu с начальной массой 6.2 мг представлены на рис. 4. В процессе нагрева на кривой ДСК при $T_{tr} = 229.2^\circ\text{C}$ сначала наблюдается малый эндотермический пик с тепловым эффектом величиной $\Delta H_{tr} = 4.8$ кДж/моль (молярная масса $M = 342.53$ г/моль), по-видимому, связанный с по-

лиморфным переходом в высокотемпературную кристаллическую фазу. Затем при $T_m = 255.6^\circ\text{C}$ имеет место большой эндотермический пик, характеризующий процесс плавления с молярной энтальпией $\Delta H_m = 46.5$ кДж/моль. После расплавления при текущей скорости нагрева наблюдается интенсивная потеря вещества за счет испарения, так что при перегреве до 360°C и последующем охлаждении остается менее 10% от первоначальной массы образца. В сравнении с фазовым поведением *пара*-терфенила tBu-3P-tBu проявляет более высокую устойчивость к потере вещества при нагреве выше 200°C [7].

Поляризационный политермический фазовый анализ. Ранее параметры плавления tBu-3P-tBu были исследованы методом ДСК [6], установлена температура плавления $T_m = 255^\circ\text{C}$, что согласуется с полученными в настоящей работе результатами. Также в [6] приведены сведения о существовании жидко-кристаллической мезофазы в ин-

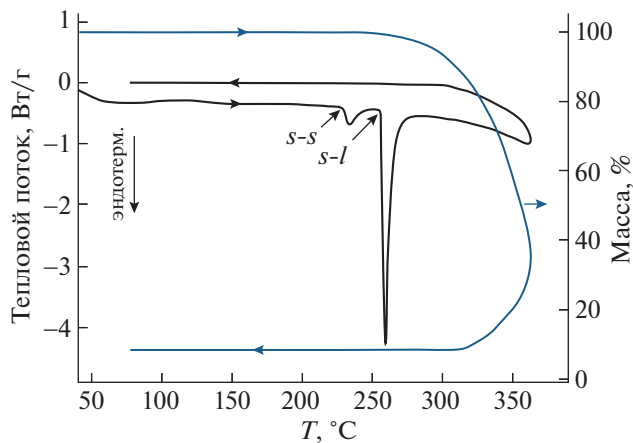


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГА tBu-3P-tBu.

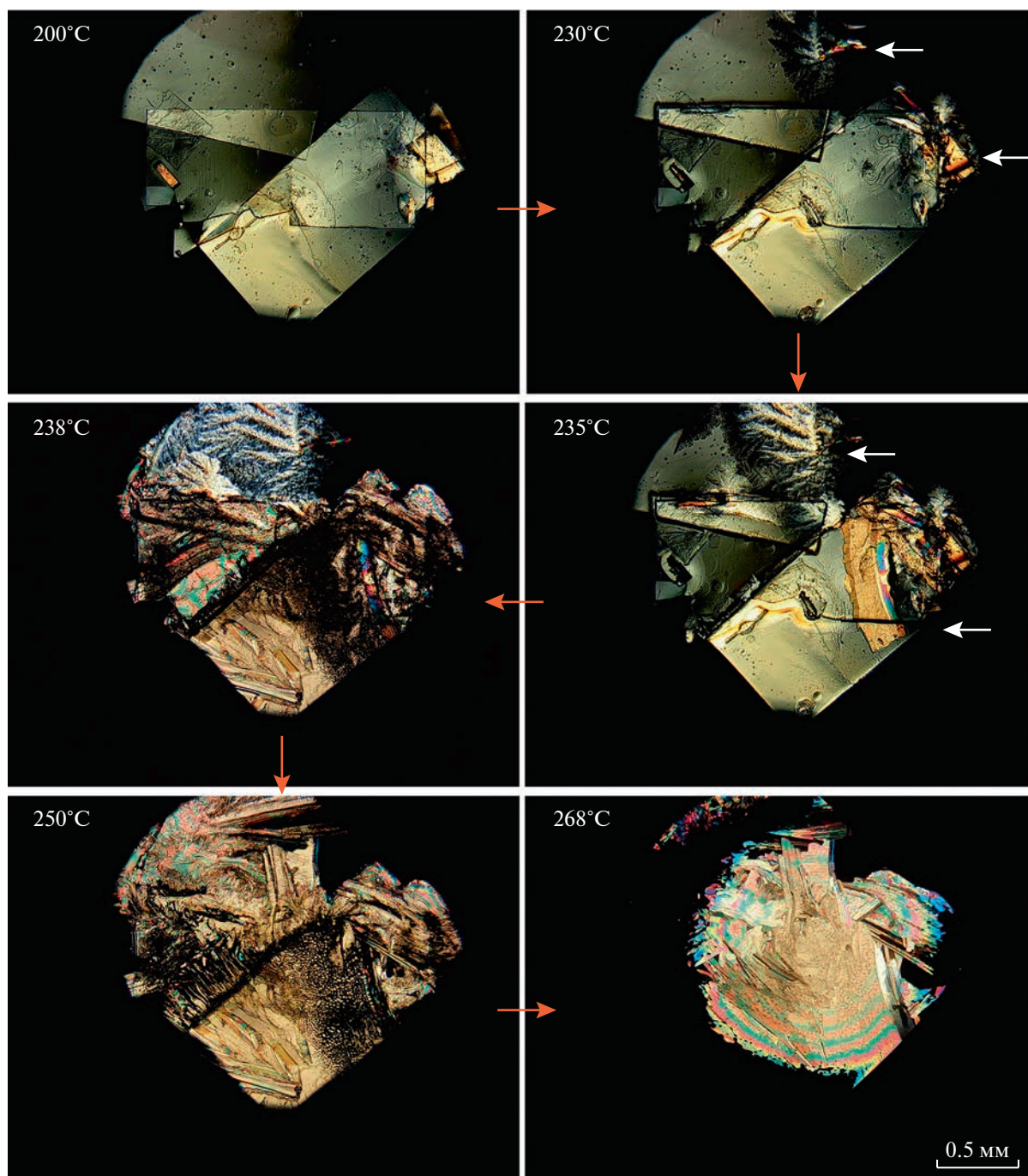


Рис. 5. Ряд последовательных изображений в скрещенных поляризаторах кристалла tBu-3P-tBu, выращенного из раствора, при температурах ниже и выше точки плавления.

тервале температур 245–255°C, т.е. ниже установленной точки плавления. Судя по полученным нами результатам, в фазе нагрева малый пик перед большим пиком плавления в [6] был неверно идентифицирован. Данный эндотермический эффект соответствует полиморфному переходу в высокотемпературную кристаллическую модификацию, а при дальнейшем нагреве при плавлении наблюдается переход в жидкокристаллическую мезофазу.

Для уточнения фазового состояния в области температур, отмеченных в ходе ДСК исследований (рис. 4), использовали метод поляризационного политермического анализа. Рассмотрим ряд последовательных изображений в скрещенных поляризаторах при различных температурах кристаллов tBu-3P-tBu, выращенных из смеси растворов толуола и бензилового спирта (рис. 5). В районе 230°C в кристаллах наблюдается появление новой фазы (более светлая область справа),



Рис. 6. Изменение интенсивности поляризованного света при прохождении через грань (001) монокристалла tBu-3P-tBu при различных положениях относительно скрещенных поляризаторов (при переходе слева направо кристалл поворачивается на 45° по часовой стрелке).

которая растет в направлении, указанном белыми стрелками. При 238°C переход образца в высокотемпературную модификацию практически полностью завершился, что согласуется с данными ДСК (рис. 4). Перед плавлением (238 и 250°C) углы кристаллов округляются. При расплавлении вещество переходит в мезоморфную жидкокристаллическую фазу, о чем свидетельствует наличие характерной цветной текстуры (268°C), при дальнейшем нагреве наблюдается переход в изотропное состояние.

При вращении небольших ($d < 0.5$ мм) монокристаллов tBu-3P-tBu в плоскости предметного столика в скрещенных поляризаторах практически не наблюдается изменения интенсивности поляризованного света, прошедшего через плоскую грань (001) кристаллов (рис. 6). Данный эффект, судя по всему, говорит о наличии циркулярной поляризации света в отличие от кристаллов 3P и его триметилсилильного производного, обнаруживающих линейную поляризацию при просвечивании по нормали к развитой грани.

Кристаллическая структура и морфология кристаллов. Основные кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры (при температуре 85 К) монокристалла tBu-3P-tBu, выращенного из раствора, приведены в табл. 2. При нагреве до комнатной температуры наличия полиморфных переходов не выявлено, но при этом отмечен значительный рост степени беспорядка в ориентации фенильных и третбутильных групп в составе молекулы. Информация об исследованной структуре депонирована в Кембриджском банке данных органических структур (CSD № CCDC2210825).

Уточнение структурных параметров монокристалла tBu-3P-tBu проведено в изотропном приближении тепловых смещений атомов углерода в рамках пр. гр. $P1$ ($Z = 8$). Элементарная ячейка решетки триклинной модификации монокристалла содержит 208 независимых атомов углерода и 244 атома водорода. Модель структуры показана на рис. 7. Кристаллы tBu-3P-tBu сформированы

из плотно упакованных мономолекулярных слоев (монослоев), параллельных плоскости (001), толщина которых $d_{001} = 1.43$ нм. На рис. 7а представлен вид элементарной ячейки кристалла. Ближайшие монослои в направлении [001] не эквивалентны по трансляционной симметрии, а развернуты друг относительно друга приблизи-

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов tBu-3P-tBu

Химическая формула	$C_{26}H_{30}$
Пр. гр.	$P1$
Z	8
T , К	85
a, b, c , Å	11.7661(4), 11.7823(4), 28.800(1)
α, β, γ , град	90.020(3), 95.717(3), 89.973(3)
V , Å ³	3972.8(2)
Излучение; λ , Å	MoK $_{\alpha}$; 0.71069
D_0 , г/см ³	1.1454
Дифрактометр	XcaliburS
Тип сканирования	ω
Размер образца, мм	0.3
θ_{max} , град	38.69
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 18, -50 \leq l \leq 42$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{уср}/c I > 3\sigma(I)$	84872/23234, 0.050/8236
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	833
R/wR	0.056/0.054
S	1.74
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³	-0.37/0.51

Примечание. D_0 — рентгенографическая плотность.

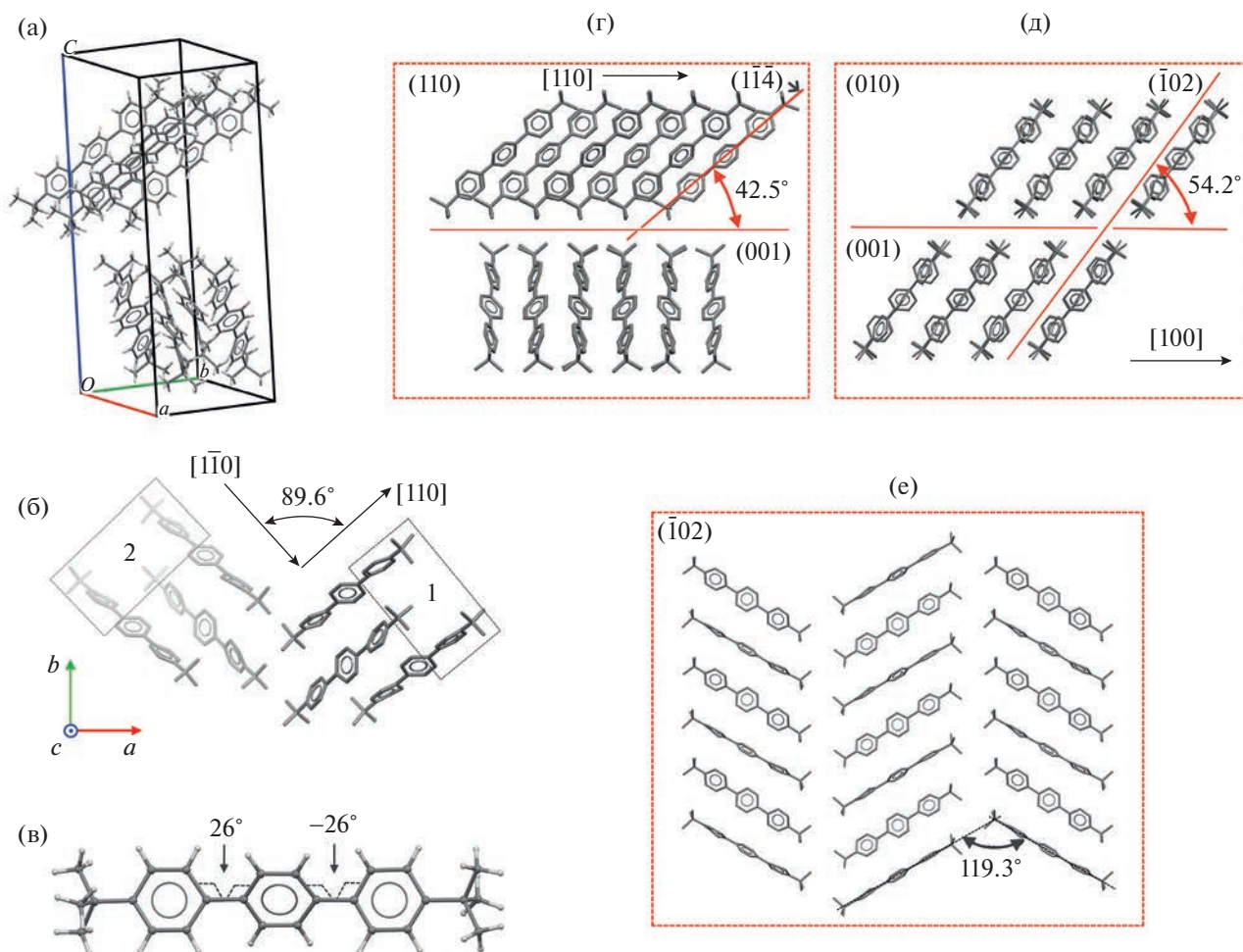


Рис. 7. Структура кристалла tBu-3P-tBu при 85 K: а – вид элементарной ячейки; б – проекция структуры на плоскость (001) (1 и 2 – молекулы в верхнем и нижнем слоях соответственно); в – конформация молекулы в элементарной ячейке с указанием торсионных углов между фенильными группами; проекции структуры на плоскости (110) (г), (010) (д) и (102) (е).

тельно на 90° (рис. 7б). Внутри отдельного монослоя проекции осей молекул на плоскость (001) выстроены в одном направлении: либо вдоль $[110]$, либо $[1\bar{1}0]$ (рис. 7б). Таким образом, плоские кристаллы представляют собой стопку плоскопараллельных слоев толщиной d_{001} в направлении $[001]$ с чередующейся кристаллографической ориентацией. Возвращаясь к результатам атомно-силовой микроскопии, можно заключить, что установленное значение высоты элементарной ступени роста (рис. 3б) соответствует толщине монослоя d_{001} .

Конформация молекулы tBu-3P-tBu в кристалле неплоская (рис. 7в). В значениях торсионных углов φ_{ij} между фенильными группами молекул наблюдается статистический разброс. В рамках элементарной ячейки $\varphi_{ij} = 26^\circ \pm 8^\circ$ (рис. 7в).

Наклон оси молекулы к плоскости монослоя (001) составляет 42.5° . Данный угол определяется из проекции структуры на плоскость (110) как

угол между плоскостями (001) и $(1\bar{1}4)$ (рис. 7г, верхний фрагмент монослоя).

В проекции структуры на плоскость (010) (рис. 7д) можно выделить плоскость $(\bar{1}02)$, относительно которой оси всех молекул в кристалле ориентированы параллельно. Внутри плоскопараллельных монослоев в плоскости $(\bar{1}02)$ молекулы упакованы в “паркетно-елочном” порядке с углом укладки 119.3° (рис. 7е). В плоскости $(\bar{1}02)$ монослои сдвинуты друг относительно друга и угол сдвига, 54.2° , определяется как угол между плоскостями $(\bar{1}02)$ и (001) (рис. 7д).

Совокупность чередующихся монослоев в плоскости (001), развернутых друг относительно друга приблизительно на 90° , представляет тип слоистой структуры, состоящей из двух подсистем плотноупакованных молекулярных слоев. Каждая отдельная подсистема слоев задает определенное направление для линейной поляризации. Таким образом, вся система кристалла поля-

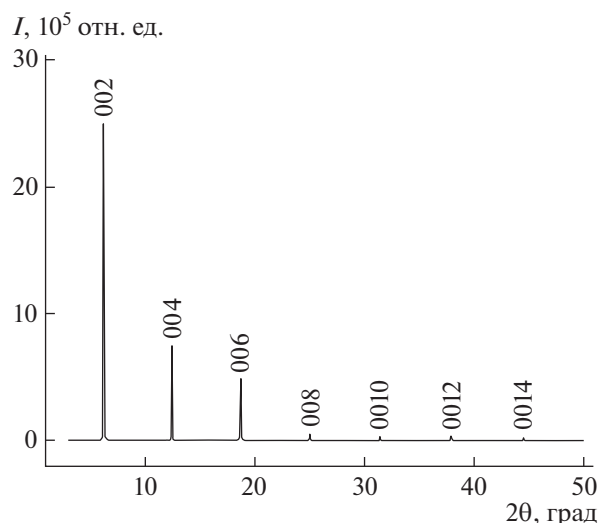


Рис. 8. Спектр рентгенодифракционных отражений от развитой грани выращенного из пара монокристалла tBu-3P-tBu.

ризует свет в двух приблизительно взаимно перпендикулярных направлениях, что, по-видимому, и обуславливает результирующую циркулярную поляризацию света [18]. Ранее наличие циркулярной поляризации света было отмечено при исследованиях линейного тиюфен-фениленового олигомера 5,5'-бис(4-триметилсилил-фенил-1-ил)-2,2'-битиюфена (5,5'-bis(4-trimethylsilyl-phenyl-1-yl)-2,2'-bithiophene), в кристаллах которого наблюдается подобный тип слоистой структуры [19].

Для сравнения строения монокристаллических образцов tBu-3P-tBu, выращенных из раствора и паровой фазы, был выполнен экспресс-анализ их структур на дифрактометре Miniflex 600. Полученные результаты для кристаллов, выращенных разными способами, согласуются.

В качестве примера на рис. 8 приведена дифрактограмма, полученная на отражении от развитой поверхности монокристаллической пленки, выращенной методом ПФТ. Спектр дифракционных рефлексов представляет собой набор узких пиков, положение которых кратно положению первого максимума при $2\theta_0 \approx 6.2^\circ$. Сопоставление с данными монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента показало, что представленная на рис. 8 дифракционная картина соответствует отражению от плоскостей 00/*l* с четными индексами *l*.

На рис. 9а показана реконструкция морфологии кристалла tBu-3P-tBu, выполненная для низкоиндексных граней с помощью программного пакета Mercury (BFDH Morphology) [20]. Согласно данным рентгенодифракционного монокристалльного эксперимента грань (001) в кристалле является наиболее развитой, а среди боковых граней наиболее выражены (100), (010), ($\bar{1}00$) и ($0\bar{1}0$), углы между которыми близки к 90° , что определяет прямоугольную форму проекции на плоскость (001) (рис. 9а). На рис. 9б для сравнения приведено оптическое изображение плоского монокристалла с обозначением индексов граней и значениями углов между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены ключевые особенности роста, структуры и фазового поведения кристаллов третбутильного производного *пара*-терфенила. Растворимость tBu-3P-tBu в толуоле, 6.7 г/л (20°C), несколько ниже, чем у *n*-терфенила (8.5 г/л), а температура плавления и фазовая устойчивость к возгонке вещества заметно выше. Подтверждено наличие полиморфного перехода при 229.2°C , а в ходе плавления при 255.6°C наблюдается переход

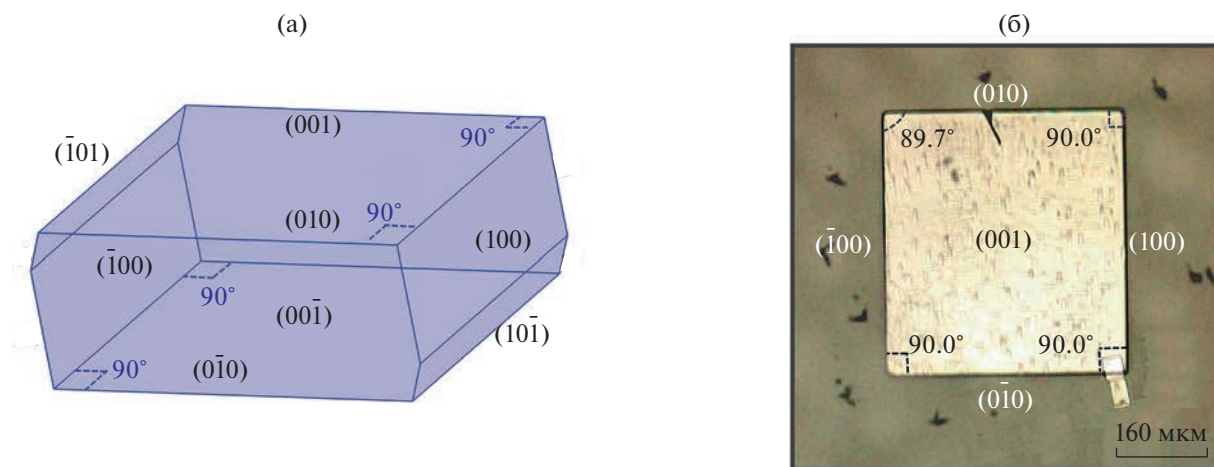


Рис. 9. Морфология кристалла tBu-3P-tBu: а — модельная реконструкция габитуса кристалла; б — оптическое изображение монокристалла (в отраженных лучах) с указанными индексами граней.

в мезоморфную жидкокристаллическую фазу. При выращивании из растворов tBu-3P-tBu склонен к формированию плоских кристаллов прямоугольной формы в масштабе одного сантиметра как на границе раздела жидкость–воздух, так и в объеме раствора. Кристаллическая структура tBu-3P-tBu, установленная при 85 К методом монокристаллической рентгеновской дифракции, является триклинной, пр. гр. $P1$ ($Z = 8$). При нагреве до комнатной температуры полиморфные фазовые переходы не обнаружены, однако наблюдается значительный рост степени беспорядка в ориентации фенильных и третбутильных групп в составе молекулы. В кристаллическом строении tBu-3P-tBu, как и в структуре кристаллов пара-терфенила и его триметилсилильного производного, наблюдается особенность упаковки в виде стопки плотноупакованных монослоев в плоскости (001), что задает 2D-анизотропный мотив роста кристаллов данных соединений. Важной отличительной особенностью кристаллов tBu-3P-tBu является то, что соседние плотноупакованные монослои (001) не эквивалентны по трансляционной симметрии, как у пара-терфенила и его триметилсилильного производного, а повернуты друг относительно друга по азимуту приблизительно на 90° , что определяет существенное различие в оптических свойствах при распространении поляризованного света в направлении, нормальном к развитой грани (001) кристалла (наличие циркулярной поляризации). В кристаллическом состоянии молекулы tBu-3P-tBu характеризуются неплоской конформацией с разбросом значений торсионных углов между фенильными группами в пределах 18° – 34° . При использовании метода ПФТ кристаллы tBu-3P-tBu сантиметрового масштаба с более высоким качеством поверхностной морфологии удастся вырастить значительно быстрее, чем из растворов. Методом атомно-силовой микроскопии на развитой грани (001) выращенного методом ПФТ кристалла tBu-3P-tBu установлено наличие элементарных ступеней роста высотой 1.4 нм, что соответствует толщине монослоев в данной кристаллографической ориентации. Рентгеноструктурный анализ кристаллов, выращенных из растворов и пара, показал их структурную идентичность. Отсутствие центра симметрии у кристаллов tBu-3P-tBu в условиях поляризации во внешнем электрическом поле может обуславливать наличие нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) в рамках опорного исследования родственного соединения для сравнительного анализа роста, структуры и фазового поведения кристаллов новых органических люминофоров на основе дифенилбензотиадиазола с использованием научного оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”

РАН; исследования чистоты и строения синтезированного tBu-3P-tBu проведены в ЦКП “Центр исследования полимеров” в рамках Госзадания от Министерства науки и высшего образования России (тема FFSM-2021-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. Matei C., Hambach F.J., Oberstedt S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2012. V. 676. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.076>
4. Liao H.R., Lin Y.J., Chou Y.M. et al. // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1373.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.006>
5. Gershuni S., Rabinovitz M., Agranat I. et al. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 517.
<https://doi.org/10.1021/j100442a013>
6. Yemam H.A., Mahl A., Tinkham J.S. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 8921.
<https://doi.org/10.1002/chem.201700877>
7. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/s0023476118050247>
8. Pålsson L.O., Nehls B.S., Galbrecht F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 12765.
<https://doi.org/10.1021/jp1028883>
9. Корешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 3. М.: Химия, 1970. 472 с.
10. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 494.
<https://doi.org/10.31857/s0023476121030206>
11. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lysnikova M.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
12. Nagahara L.A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. V. 12. P. 1694.
<https://doi.org/10.1116/1.587265>
13. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion Software: 2.59.
14. Rigaku Oxford Diffraction: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
15. Petríček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
16. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
<https://doi.org/10.1107/S0108767304022433>
17. Ried W., Freitag D. // Angew. Chem. 1968. V. 80. P. 932.
<https://doi.org/10.1002/ange.19680802203>
18. Ландсберг Г.С. Оптика. 7-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2017. 852 с.
19. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A. V. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1021/cg401876a>
20. MercurySoftware: 2021.1.0. CCDC.

УДК 546.161+548.55+544.344.015.3

ВЫРАЩИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ KR_3F_{10} ($R = Tb-Er$) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. III. ХАРАКТЕР ПЛАВЛЕНИЯ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ KHo_3F_{10} И KEr_3F_{10}

© 2023 г. Д. Н. Каримов^{1,*}, И. И. Бучинская^{1,**}, В. В. Гребенев¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: dnkarimov@gmail.com

**E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Кристаллы KR_3F_{10} , $R = Ho, Er$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), выращены методом вертикальной направленной кристаллизации. Экспериментально зафиксирован инконгруэнтный характер плавления этих соединений и определены температуры соответствующих термических эффектов. Обнаружены узкие области гомогенности изученных кристаллов, также характерные для всего ряда изученных KR_3F_{10} . Параметр кубической решетки монотонно уменьшается по длине кристаллов и изменяется в пределах 11.5782(2)–11.5654(5) Å для KHo_3F_{10} и 11.5225(1)–11.5102(4) Å для KEr_3F_{10} . Оптимизированы условия получения из расплава кристаллов KR_3F_{10} оптического качества.

DOI: 10.31857/S0023476123010125, EDN: DOXRLQ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает серию исследований, посвященных изучению условий выращивания кристаллов семейства KR_3F_{10} и опубликованных в журнале “Кристаллография” в 2021 г.

В литературе имеются ограниченные сведения о получении следующих представителей изучаемого семейства – соединений с $R = Er$ и Ho в монокристаллическом виде [1–4]. Кубические кристаллы среди различных редкоземельных (РЗ) соединений представляют особый интерес и имеют широкий круг потенциальных областей применения. Активные среды с высокой концентрацией РЗ-ионов могут использоваться в качестве рабочих элементов в фотонике, необходимы для разработки миниатюрных твердотельных лазеров и люминофоров, в том числе ап-конверсионных, и систем управления лазерным излучением, основанным на магнитооптических эффектах [5, 6]. Кроме этого, такие объекты являются удобными модельными системами в физике кристаллов [3, 7]. Среди всего многообразия фторидных кристаллов семейство KR_3F_{10} обеспечивает максимальную концентрацию РЗ-ионов в рамках структурного типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

В настоящее время соединения KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} получены методами гидро- и сольвотер-

мального синтеза в виде нано- и микрочастиц [1, 8–10]. Информация о выращивании объемных кристаллов KHo_3F_{10} имеется в работах, посвященных исследованию преимущественно магнитных свойств этого соединения [3, 4]. Так, в [4] кристалл получен из расплава методом Бриджмена в запаянной Ni-ампуле, однако детали ростовых экспериментов и состав исходной шихты не приводятся. Мелкокристаллические образцы KEr_3F_{10} для структурных исследований были синтезированы по реакции KCl с ErF_3 при 700–800°C в ампулах Nb или Ta в инертной атмосфере [11].

Поэтому цель настоящего исследования – отработка технологического процесса выращивания соединений KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} направленной кристаллизацией расплава, уточнение характера их плавления и наличия концентрационной нестехиометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реактивов для выращивания кристаллов использовали безводные порошки HoF_3 , ErF_3 (99.99%, LANHIT Ltd.) и гидрофторид KHF_2 , полученный взаимодействием карбоната K_2CO_3 (99.995%, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF.

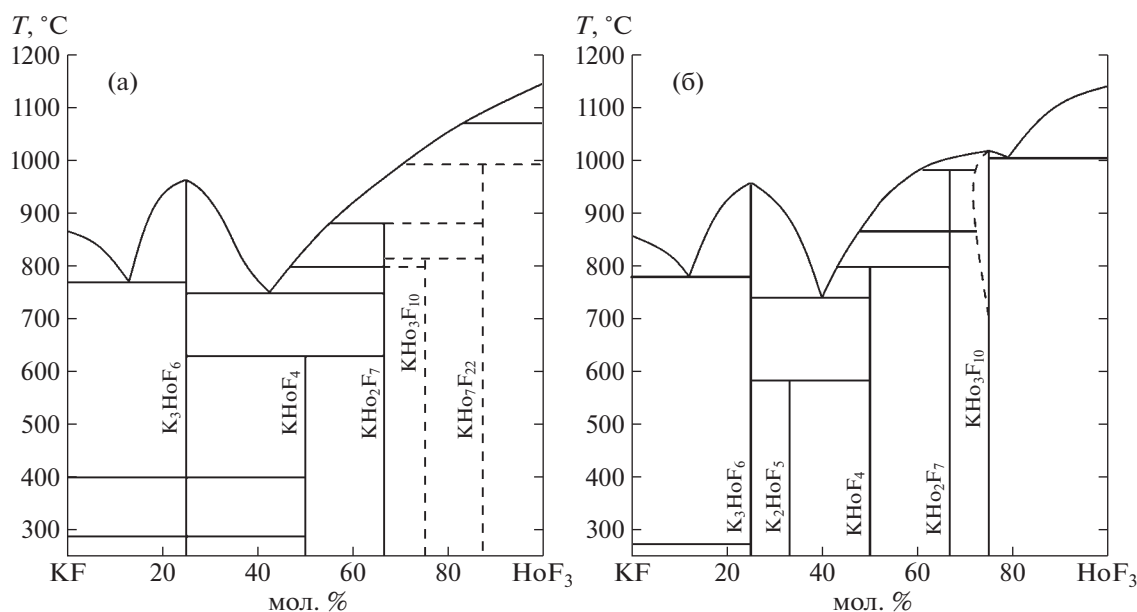


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KF–HoF₃ по данным [13] (а) и [14] (б).

Выращивание кристаллов осуществлялось вертикальной направленной кристаллизацией, методика подробно описана в [12]. Потери на испарение расплава составляли не более 0.5 мас. %. В качестве активной фторирующей атмосферы использовали высокочистый CF₄.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) на CuK α -излучении в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10^\circ$ – 120° . Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017), для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур (пакет программ Jana2006).

Исследование образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили в диапазоне температур 25–1100°C на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 (Germany). Эксперименты проводили в графитовых тиглях в атмосфере азота, масса образцов составляла 100–130 мг, скорость изменения температуры – 15°C/мин. Калибровка чувствительности по теплоте проведена с помощью измерений образца монокристаллического сапфира и последующего расчета кривой чувствительности системы. Экспериментальные данные анализировали в программе обработки данных Netzsch Proteus Thermal Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение KHo₃F₁₀. Диаграмма состояния системы KF–HoF₃ изучена в [13] и представлена в скорректированном виде в обзоре [14]. Предложенные варианты диаграммы состояния показаны на рис. 1. Они радикально различаются в области исследуемого соединения. По данным [13] KHo₃F₁₀ не выходит на расплав и разлагается в твердом состоянии около 800°C. Зафиксированный полиморфный переход для HoF₃ и наличие фазы KHo₇F₂₂, по всей видимости, свидетельствуют о существенном кислородном загрязнении образцов и снижают достоверность этой фазовой диаграммы в целом. В [14] соединению KHo₃F₁₀ приписан конгруэнтный характер плавления при 1018°C [1] и обозначена некоторая область его гомогенности.

Соединение KEr₃F₁₀. Диаграмма состояния системы KF–ErF₃ (рис. 2) изучена в [15] и [16], а также в обобщенном и скорректированном виде представлена в [14]. Аналогично предшественнику соединение KEr₃F₁₀ плавится инконгруэнтно [15, 16], а в [14] на основании дифференциально-термического анализа кристаллических образцов, синтезированных гидротермально, показаны конгруэнтное плавление KEr₃F₁₀ при 1014°C [1] и отсутствие области гомогенности для данного соединения.

Таким образом, вопрос о характере плавления соединений KHo₃F₁₀ и KEr₃F₁₀ остается открытым.

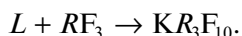
В ходе проведенных экспериментов были выращены кристаллы KHo₃F₁₀ и KEr₃F₁₀ с использо-

ванием исходной шихты как стехиометрического ($KF/RF_3 = 25/75$) состава, так и с избытком фторида калия до 3 мол. % относительно стехиометрического состава.

Основная технологическая проблема при работе с KF , как отмечалось в [12], связана с его гигроскопичностью. Отсутствие кислородного загрязнения кристаллов KR_3F_{10} гарантировалось длительным фторированием расплавов в атмосфере $CF_4 + HF$ и контролировалось визуально по отсутствию в кристаллах характерного выпадения мелкодисперсной второй фазы и соответствующего ей рассеяния.

Из расплавов KR_3F_{10} стехиометрического состава для $R = Ho$ и Er кристаллизуются булы с распределением фаз, характерным для варианта incongruentного плавления, аналогично для случаев выращивания кристаллов с $R = Tb$ и Dy [12]. На начальном этапе формируется двухфазная область, представляющая собой смесь фаз KR_3F_{10} и RF_3 (рис. 3, дифрактограмма 1), которая затем переходит в визуально прозрачные однородные участки кристаллов. Исследование РФА показало, что они являются однофазными (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и соответствуют структурному типу KY_3F_{10} (рис. 3, дифрактограмма 3).

Результаты направленной кристаллизации расплавов KR_3F_{10} стехиометрического состава и РФА подтверждают первичное образование трифторидов RF_3 для $R = Ho$ и Er , т.е. перитектический характер плавления–кристаллизации этих соединений соответствует схеме



Однородные прозрачные кристаллы без образования двухфазной области на начальном этапе кристаллизации удалось получить из шихты, содержащей 27 мол. % KF (рис. 4, 5). Таким образом, для выращивания KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} методом направленной кристаллизации может быть использован доперитектический состав исходной шихты $KF/RF_3 = 27/73$ (мол. %) аналогично ранее проведенным экспериментам по выращиванию кристаллов серии KR_3F_{10} ($R = Tb, Dy$).

Исследуемые кристаллы являются нестехиометрическими фазами и характеризуются по данным РФА значимым изменением параметра кубической решетки a по длине буль: 11.5782(2)–11.5654(5) и 11.5225(1)–11.5102(4) Å для KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} соответственно (рис. 5). Заметное уменьшение параметра решетки по высоте кристалла указывает на обогащение состава этих фаз фторидом калия. Обнаружение наличия области гомогенности этих соединений требует детального структурного исследования их нестехиометрии.

В верхних частях выращенных буль KR_3F_{10} ($R = Ho$ и Er) образуется непрозрачная “шапка”,

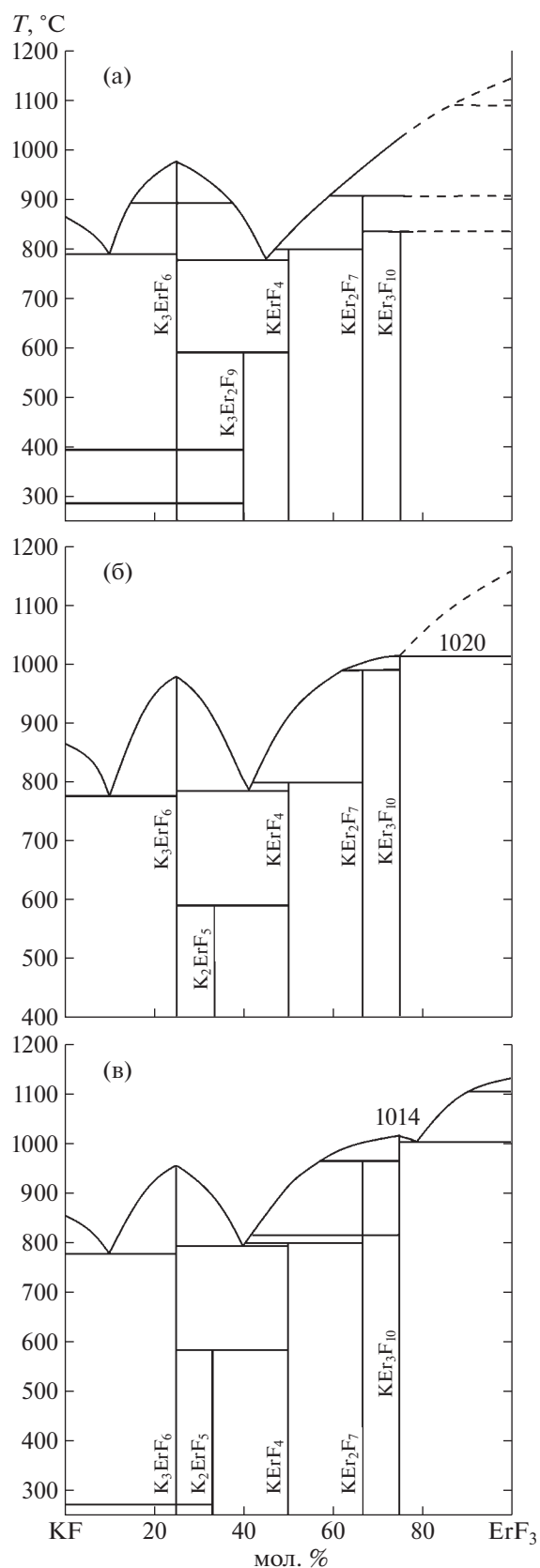


Рис. 2. Варианты фазовой диаграммы системы KF – ErF_3 по данным [15] (а), [16] (б) и [14] (в).

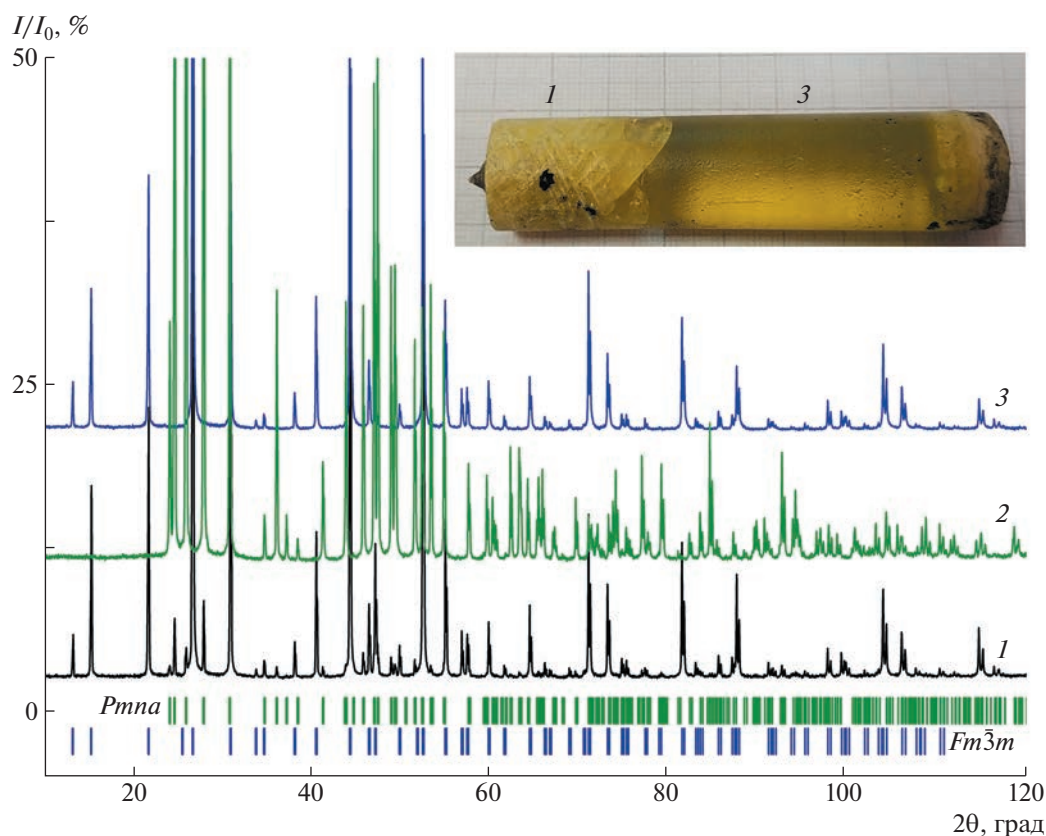


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, вырезанных из нижней (1) и средней (3) частей буллы $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$, полученной направленной кристаллизацией шихты стехиометрического состава, и кристалла HoF_3 (2). Здесь и далее дифрактограммы приведены со сдвигом. Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений HoF_3 (пр. гр. $Pnma$, PDF № 084-0178) и $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5782(2) \text{ \AA}$).

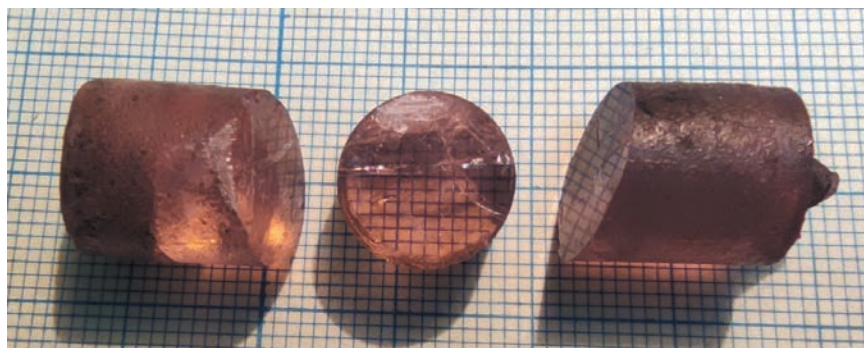


Рис. 4. Внешний вид кристалла $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$, полученного направленной кристаллизацией расплава с избытком KF (состав 27 мол. % KF).

в составе которой детектируется присутствие тригональной KRF_4 [18] и ромбической (псевдоромбической) низкотемпературной K_3RF_6 фаз [16, 17, 19] (рис. 6), что соответствует картине фазовых равновесий в этих системах (рис. 1, 2).

С помощью ДСК определены температуры плавления и кристаллизации фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Ho}$

и Er). Начало плавления происходит при 1018 и 1020°C для $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ соответственно. Затвердевание расплавов наблюдается при температурах 1012 и 964°C для $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ соответственно, т.е. имеет место переохлаждение расплава. Поэтому при выращивании кристаллов целесообразно применять способ их принудительного затравливания.

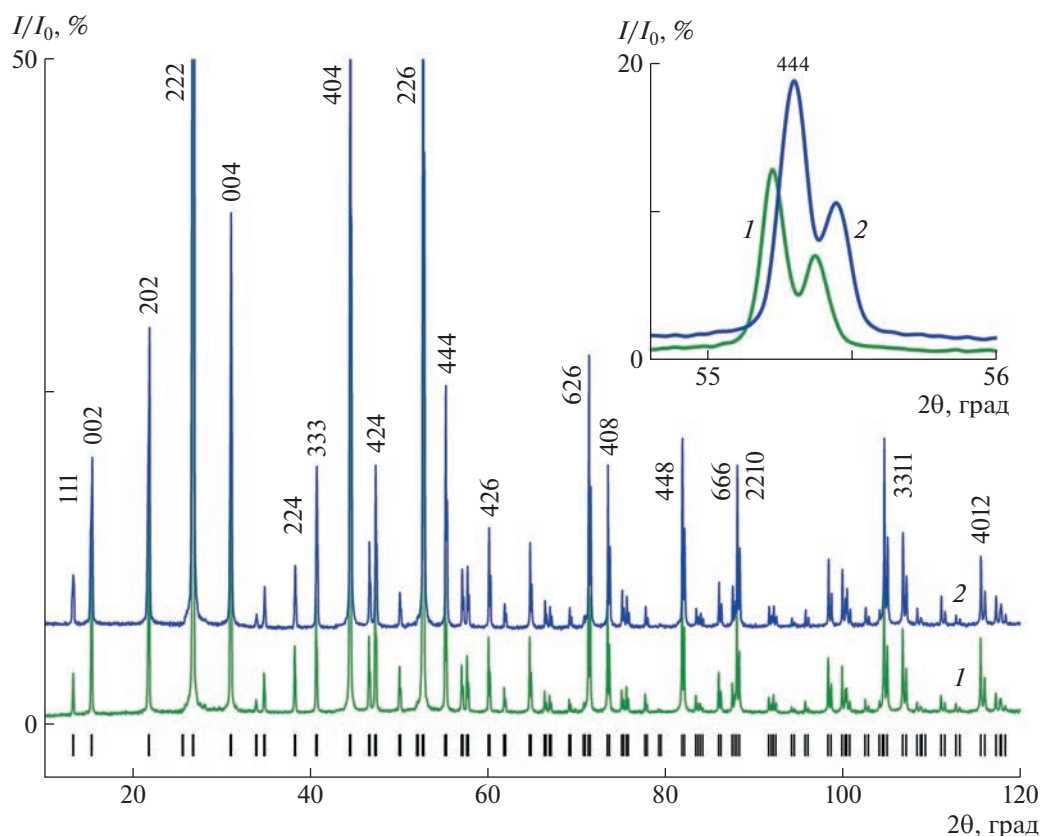


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, вырезанных из нижней (1) и верхней (2) частей кристалла KEr_3F_{10} , полученного кристаллизацией из шихты нестехиометрического состава. Показаны положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5225$ (1) Å. На вставке показан участок дифрактограммы в области брэгговского рефлекса 444.

Наличие переохлаждения косвенно подтверждает возможность существования метастабильных состояний в высокотемпературной обогащенной RF_3 области систем $KF-RF_3$ ($R = Tb-Er$). Поэтому в целом некорректно делать выводы о виде равновесных фазовых диаграмм на основе данных направленной кристаллизации из расплава. Однако однозначно определить характер плавления изучаемых соединений методом ДСК оказалось затруднительно из-за высокой агрессивности фторидов и их склонности к окислению. Прецизионные термические исследования кристаллов KR_3F_{10} ($R = Tb-Er$), а также исследования физических свойств этих объектов в дальнейшем будут продолжены.

Отметим, что кристаллы KR_3F_{10} склонны к хрупкому разрушению вследствие наличия плоскостей идеальной спайности (111), характерной для структуры флюорита (рис. 4). Это обстоятельство требует создания протяженных малоградиентных тепловых зон для послеростового охлаждения кристаллов. Измеренная микротвердость по Виккерсу на плоскости (111) кристалла KEr_3F_{10} составляет $H_V = 2.20 \pm 0.05$ ГПа (нагрузка 0.5 Н),

что существенно превышает твердость кристаллов CaF_2 [20].

ВЫВОДЫ

Экспериментально определены условия для выращивания кристаллов KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Оптимальным можно считать состав исходного расплава 27.0 ± 0.5 мол. % KF и 73.0 ± 0.5 мол. % RF_3 . Обнаружено существование переохлаждения фторидного расплава. Вся группа соединений KR_3F_{10} ($R = Tb, Dy, Ho, Er$) имеет инконгруэнтный характер кристаллизации и заметные области гомогенности, которые требуют детального структурного исследования природы нестехиометрии. Полученная информация представляет большую ценность для технологии выращивания фторидных кристаллов семейства KR_3F_{10} из расплава методами направленной кристаллизации.

В экспериментальной проверке нуждается возможность выращивания из расплава соединения KTm_3F_{10} , так как фазовая диаграмма системы $KF-TmF_3$ изучена очень фрагментарно и постро-

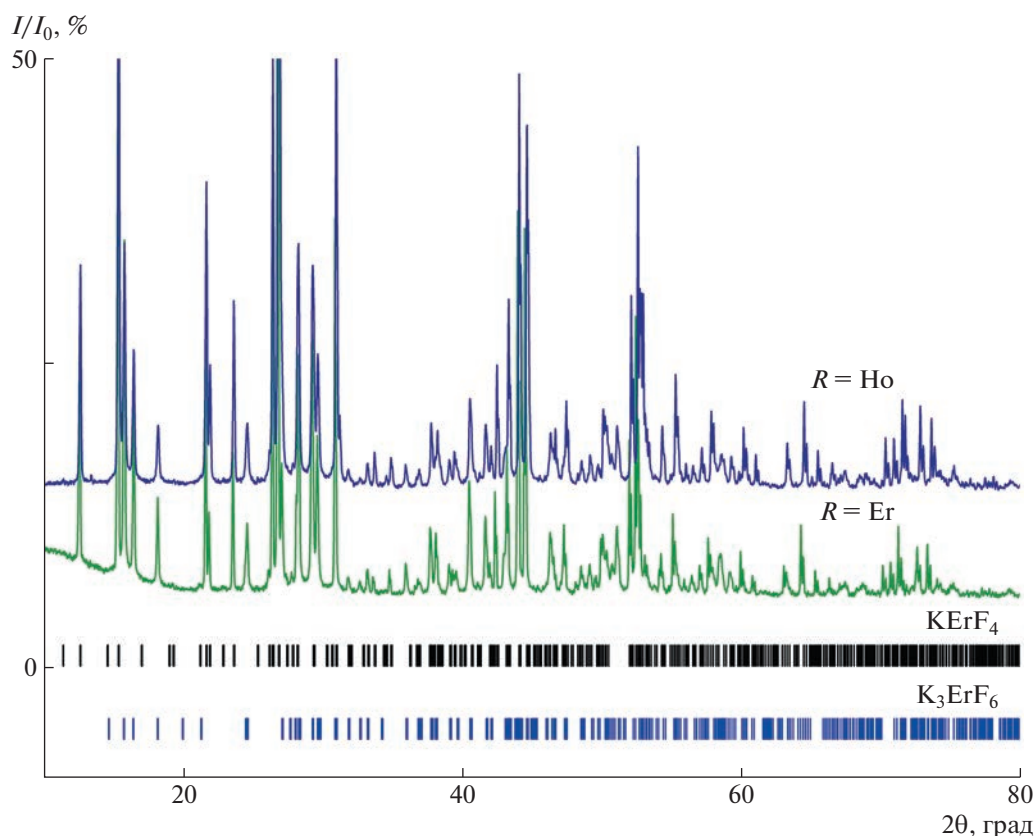


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, вырезанных из верхних непрозрачных частей буль KR_3F_{10} . Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений $KErF_4$ (пр. гр. $P3_1$, $a = 14.0473$ (1), $c = 10.1080$ (1) Å) и K_3ErF_6 (PDF № 074-3440, параметры ромбической ячейки $a = 10.7555$ (1), $b = 6.5598$ (1), $c = 7.2450$ (2) Å).

ена только путем экстраполяции. Попытки получения кристаллов KTm_3F_{10} будут предприняты в дальнейшем. Кроме того, остается нерешенным вопрос о возможностях легирования кристаллов KR_3F_{10} редкоземельными ионами цериевой подгруппы и определения пределов изоморфного вхождения этих ионов в структуру.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайдуков Н.М., Филатова Т.Г., Икрами М.Б., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.
2. Vedrine A., Boutonnet R., Sabatier R., Cousseins J.C. // Bull. Soc. Chim. Fr. Pt. 1. 1975. № 3–4. P. 445.
3. Винокуров А.В., Малкин Б.З., Столов А.Л. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 3. С. 751.
4. Chamberlain S.L., Corruccini L.R. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 4. P. 710. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.08.091>
5. Vasylyev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 12. P. 14460. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
6. Yakovlev A., Balabanov S., Permin D. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 101. P. 109750. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109750>
7. Karimov D., Buchinskaya I., Sorokin N. // Z. Krist. – Cryst. Mater. 2022. V. 237. № 10–12. P. 429. <https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032>
8. Fangtian Y., Shihua H., Qiufeng S. // J. Rare Earths. 2010. V. 28. № 5. P. 676. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60177-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60177-0)
9. Cao C., Guo S., Moon B.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 2–3. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.005>
10. Li Ch., Xu Z., Yang D. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. № 2. P. 670. <https://doi.org/10.1039/c1ce06087b>
11. Müller-Bunz H., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. B. 633. № 15. S. 2619. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700329>
12. Karimov D., Buchinskaya I., Arkharova N. et al. // Crystals. 2021. V. 11. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.3390/cryst11030285>

13. Шаймуратов И.Б., Решетникова Л.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1468.
14. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
15. Решетникова Л.П., Шаймуратов И.Б., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 7. С. 1232.
16. Aleonard S., Labeau M., Le Fur Y., Gorius M.F. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. № 6. P. 605.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90053-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90053-6)
17. Labeau M., Le Fur Y., Aleonard S. // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. № 3. P. 282.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90036-x](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90036-x)
18. Grzechnik A., Khaidukov N., Friese K. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 2. P. 441.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
19. Wani B.N., Rao U.R.K. // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. № 1. P. 199.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1288>
20. Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 902/904,620.187, 622.7.016.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ЗОН ПОВЕРХНОСТИ СТЕЛЫ ИЗ ЯМНОГО СВАТИЛИЩА МОГИЛЬНИКА ПЕСЧАНЫЙ IV

© 2023 г. А. Ю. Лобода^{1,2,*}, П. И. Калинин³, И. Н. Трунькин¹, Р. Д. Светогоров¹, А. М. Антипин⁵,
А. В. Бобыльских⁴, Н. В. Леонова⁴, Е. Ю. Терещенко^{1,2,5,**}, Е. Б. Яцишина^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”—ИРЕА, Москва, Россия

³Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино, Россия

⁴Государственный исторический музей, Москва, Россия

⁵Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

**E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Представлены результаты исследования окрашенных областей поверхности антропоморфной стелы, найденной в с. Ремонтное и датируемой эпохой бронзы. С помощью рентгенофазового анализа и методов электронной микроскопии изучены элементный и фазовый состав образцов. Выявлено, что красный цвет на лицевой поверхности стелы обусловлен красным минеральным пигментом на основе гематита, а темная и зеленая области имеют естественное происхождение, связанное с воздействием окружающей среды на песчаник.

DOI: 10.31857/S0023476123010162, EDN: DPUHCS

ВВЕДЕНИЕ

В 2019 г. Степной археологической экспедицией Государственного исторического музея в Ростовской области был раскопан курган 17 могильника Песчаный IV, в котором обнаружены два захоронения с мегалитическими конструкциями, характерными для ямной культуры Ергеней [1].

В состав одной из таких конструкций входила антропоморфная стела, ее исследованию посвящена данная работа. Согласно реконструкции захоронения, над которым была установлена стела, представляло собой четырехугольную яму, сооруженную на уровне древней поверхности [2]. На стенах ямы сохранились следы от циновок, раскрашенных красным пигментом, дно устлано подстилкой, на которой обнаружены кости ребенка 3.5 лет. Сверху из каменных блоков сложены три яруса кромлеха, в центре которого была установлена антропоморфная стела. Стела найдена упавшей в могильную яму, ее голова при падении откололась [2].

Изначально стела представляла собой плоский каменный блок вытянутой трапецевидной формы со скошенным основанием. Плечи стелы несимметричны, хорошо выделена голова прямо-

угольной формы, на ее лицевой стороне три полукруглых выступа.

На изваянии видны следы грубых сколов и подтесов, в нижней части основания выбито прямоугольное углубление. На центр тулова стелы нанесена красная “точка”, следы красного пигмента также обнаружены на отколоте головы. На правой стороне от плеча к основанию слабо видна полоса в виде темных зигзагов [2].

В задачи исследования входило изучение цветных областей поверхности стелы, визуально прослеженных как на поверхности тулова, так и на отколоте головы изваяния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На поверхности стелы выделяются темные, зеленые и красные участки, которые, предположительно, могли быть искусственно окрашены пигментами. Для исследования с поверхности тулова и головы стелы скальпелем отобрали образцы различных цветов:

— материал стелы (бежево-серый). Тулово (1, 2), голова (3).

— темный (темно-серый). Тулово, лицевая поверхность (4, 5).

- зеленый. Тулово, лицевая поверхность (6, 7).
- красный. Тулово, центр лицевой поверхности (8).
- красный. Голова, лицевая поверхность (9).

Для исследования морфологии и элементного состава использовали двухлучевой растровый электронно-ионный микроскоп **VERSA 3D** (Thermo Fisher Scientific) с кольцевым твердотельным детектором обратно рассеянных электронов (**CBS**), совмещенный с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (**РЭМ/ЭРМ**) – **SDD**-детектором (**EDAX**). Съемка проходила при низком вакууме (70 Па) при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 45 нА. Данные **РЭМ/ЭРМ** о составе усредняли по результатам измерений нескольких точек на каждом образце. Содержание элементов приведено в процентном отношении.

Исследование фазового состава проб проводили методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на экспериментальной станции “**РСА**” Курчатовского источника синхротронного излучения [3]. Для измерения использовали монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ (энергия фотонов $E = 15498 \text{ эВ}$), фокусированное на образце до размера 400 мкм. Регистрацию дифракционных картин осуществляли двумерным позиционно-чувствительным детектором **Rayonix SX165**, размещенным на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно к оси прямого пучка. Время экспозиции составляло 2 мин. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировали к одномерному виду зависимости $I(2\theta)$ (интенсивности рассеяния I в точке дифрактограммы от угла рассеяния θ) с использованием программы **Dionis** [4]. Определение количественного фазового состава проводили методом корундовых чисел [5] с помощью базы данных **PDF4+**.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Элементный состав. По данным **РЭМ/ЭРМ** (табл. 1. Основа: образец 1 области 1, 2, рис. 1а) материал основы состоит из кремния (4.6–43.9%) и кальция (1.2–37.9%) с примесями фосфора (1.3–4.0%) и алюминия (0.8–0.9%). Содержание железа в разных областях съемки колебалось от 0 до 18%, в ряде областей материала основы регистрировались железосодержащие включения (до 60% железа), при расчете среднего состава точки с содержанием железа выше 20% исключались. В элементном составе образцов темного пигмента выявлено присутствие кремния (3.46–36.47%), железа (2.85–4.34%), алюминия (1.5–9.47%), калия (0.67–2.04%), кальция (0–69.15%). Зеленый образец преимущественно состоит из кальция (0–66.67%), кремния (5–55.66%), калия (0.28–9.06%), с примесями алюминия (0.72–1.68%),

фосфора (0.32–1.66%). В составе образцов красного цвета как с тулова, так и с головы стелы преобладает железо (48.28–71.69%), а также присутствует кремний (3.42–11.2%), алюминий (1.4–4.4%) и кальций (1.03–3%) (табл. 1).

Фазовый состав. Образец основы, из которого состоит стела, представляет собой смесь кварца (55–85%) и кальцита (15–40%). В небольших количествах присутствует гетит (2%) (табл. 2, образец 1), что согласуется с данными **РЭМ/ЭРМ**.

В темных образцах 4, 5 помимо кварца (48–57%) и кальцита (0–11%) зафиксированы фазы мусковита (9–11%), альбита (18–25%), клинохлора (1–4%) (табл. 2).

В образцах 6, 7 зеленого цвета выявлены только кварц (92–100%) и кальцит (0–8%) (табл. 2).

Красные образцы 8, 9 с тулова и головы стелы помимо кварца (26–39%) содержат гематит (48–64%), мусковит (2–4%) и альбит (7%) (табл. 2).

Микроморфология по данным РЭМ. Установлено, что материалом стелы является кварцевый песчаник, сцементированный карбонатным материалом. На рис. 1а показаны области с повышенным содержанием кремния (обл. 1 – 43.9 мас. %) и кальция (обл. 2 – 37.9 мас. %).

Темные образцы 4, 5 представляют собой налет силикатных минералов и мелких скоплений кристаллов железа (рис. 1б), покрывающих зерна кварца и кальцита материала стелы. Зеленые образцы 6, 7 состоят преимущественно из зерен кварца и кристаллов кальцита (рис. 1в). Красные образцы 8, 9 – скопление мелких кристаллов (рис. 1г), согласно данным **РЭМ/ЭРМ** и **РФА** – гематита, имеющих тонкоигольчатое строение.

ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении состава цветных областей поверхности следует учитывать, что при отборе приповерхностных образцов нельзя исключить влияние материала основы. В данном случае это кварцевый песчаник, сцементированный карбонатным материалом с примесью различных силикатных и железистых минералов (рис. 1а, табл. 1, 2).

Образцы темного цвета с лицевой части стелы по своему фазовому составу отличаются от песчаника, из которого сделана скульптура, большим содержанием силикатов – слюды, полевого шпата и клинохлора, которые и могут быть причиной темной окраски породы. Согласно **РЭМ**-изображениям образец представляет собой разрозненные скопления мелких кристаллов силикатов на поверхности песчаника.

Маловероятно, что темный цвет обусловлен искусственно нанесенным на стелу пигментом. Песчаник мог иметь более темный оттенок изначально из-за повышенной концентрации сили-

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РЭМ/ЭРМ

Образец	Основа			Темный, тулово (№ 4, 5)	Зеленый, тулово (№ 6, 7)	Красный, тулово (№ 8)	Красный, голова (№ 9)
	№ 1 Область 1	№ 1 Область 2	Среднее (№ 1–3)				
C	5.2	3.2	2.8	10.1	5.5	6.3	2.7
O	45.1	45.5	28.0	29.9	25.3	6.2	9.3
Na	0.1	0.4	0.4	1.0	0.1	0.2	0.8
Mg	0.2	0.6	0.6	1.5	0.1	0.1	0.5
Al	0.9	0.8	5.0	9.5	1.2	1.6	3.3
Si	43.9	4.6	19.4	36.5	54.2	4.4	7.7
P	1.3	4.0	1.8	1.0	1.8	0.4	0.2
S	0.7	0.5	1.7	1.5	3.4	0.4	0.1
Cl	0.0	0.5	0.3	0	0.1	0.1	0.4
K	0.1	0.2	1.5	2.04	0.4	0.4	1.0
Ca	1.2	37.9	31.6	0	2.0	1.1	1.2
Ti	0	0.1	0.2	0.3	0	0.2	0.4
Mn	0	0	0.1	0	0	0.1	0.2
Fe	0.2	0.5	4.6	4.3	0.8	77.7	71.6
Cu	0	0	0.2	0	0.2	0.7	0.6
Cr	0.1	0.3	0.2	0	0.1	0	0
Ni	0	0.9	0.8	0.6	0.3	0.1	0
Sn	0.8	0	0.8	1.5	4.8	0	0

Таблица 2. Данные РФА о минеральном составе образцов

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Основа, %			Темный, тулово, %		Зеленый, тулово, %		Красный, тулово, %	Красный, голова, %
Кварц	55	67	85	48	57	100	92	39	26
Кальцит	40	33	15	11			8		
Гематит								48	64
Мусковит				9	11			4	2
Альбит				18	25			7	7
Клинохлор				4	1				
Гетит	2								

катных минералов. Темный оттенок также мог возникнуть во время экспозиции песчаника на поверхности в результате воздействия агентов выветривания на железосодержащие минералы и первичные силикаты. Такой процесс мог являться аналогом “пустынного загара”, широко распространенного в засушливых областях: в результате попеременного увлажнения и высыхания песчаника происходит усиленное движение капиллярных вод, выносящих на поверхность горной породы соединения железа и марганца, окрашивающие песчаник [6].

Образцы зеленого цвета с лицевой части стелы полностью состоят из кварца и кальцита, что соответствует песчанику стелы. Отсутствие каких-либо других примесей в образце не позволяет говорить о том, что зеленый пигмент является искусственным красителем. Вполне вероятно, что зеленый оттенок является литогенным признаком, унаследованным породой в процессе осадконакопления.

Образцы красного цвета 8, 9 с лицевой поверхности и головы стелы состоят из оксида железа — гематита (Fe_2O_3) и кварца (SiO_2) с небольшими

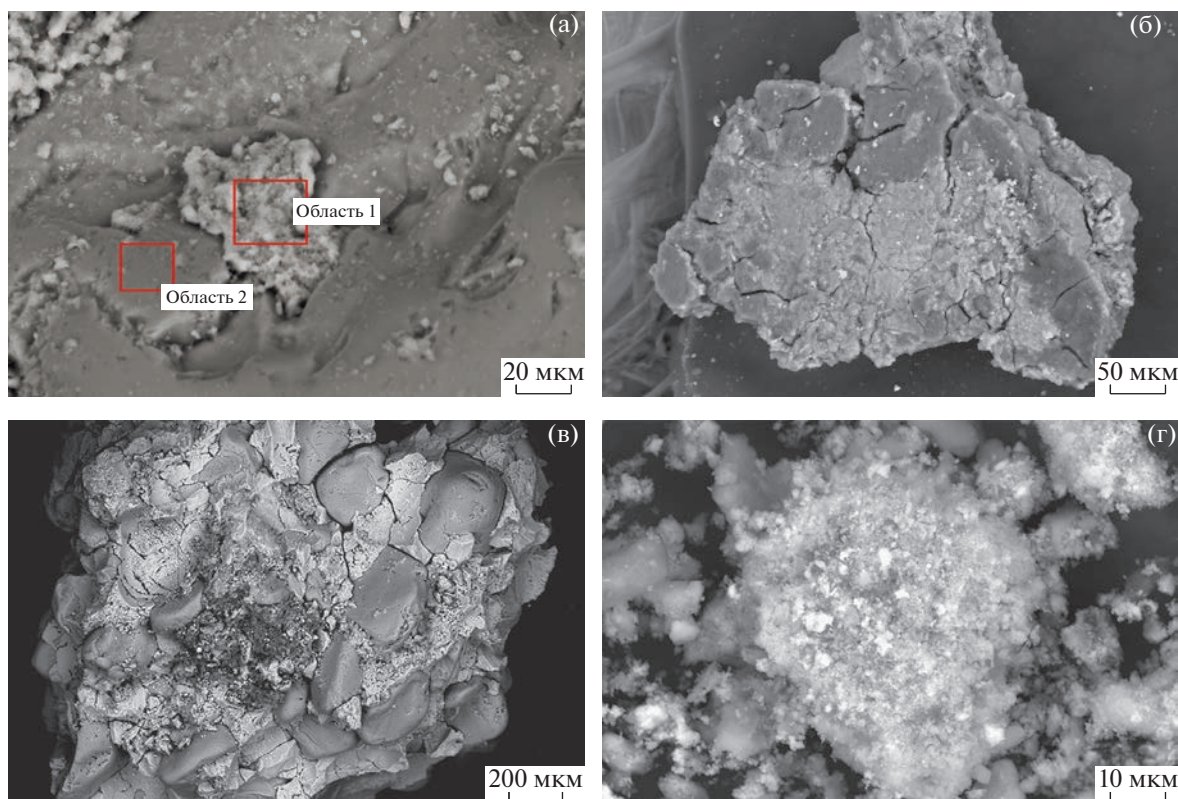


Рис. 1. РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах: а — образец 1, области анализа элементного состава с преобладанием кремния (обл. 1) и кальция (обл. 2); б, в, г — образцы 4, 6, 8 соответственно.

примесями мусковита и альбита, которые, как и кварц, по всей видимости, попали в образец из песчаника. Элементный состав подтверждает, что основным компонентом этих образцов является железо. При РЭМ-исследовании морфологии красных образцов выявлено, что они представляют собой скопление скрытокристаллических форм гематита, полностью покрывающих песчаник в месте нанесения. Значительное количество гематита на поверхности песчаника и однородный химический состав образца являются признаками, указывающими на искусственность красящего вещества. Данное предположение подтверждается тем, что в составе песчаника стелы гематит не обнаружен. В нем присутствует незначительное количество гидроксида железа — гетита, имеющего желтый цвет.

Для плейстоценовых лессовидных суглинков и сформированных на них современных каштановых почв не характерно присутствие гематита в сколь-нибудь значимых количествах. Ожелезнение под влиянием грунтовых вод также можно исключить, так как в районе исследования они залегают достаточно глубоко. В связи с этим можно предположить, что красный пигмент на голове и лицевой поверхности стелы не является природным образованием. Он представляет собой

красный минеральный пигмент на основе гематита [7]. Такие пигменты часто встречаются в погребениях эпохи бронзы в данном регионе [8]. Однородный состав, красный цвет, скрытокристаллическое строение агрегатов, отсутствие крупных, правильной формы кристаллов гематита могут свидетельствовать об их технологическом производстве в результате обжига гидроксида железа (гетита) [7].

Однако остается открытым вопрос об умышленной окраске каменной стелы. Красный пигмент нанесен локально в виде пятна небольшого диаметра на лицевой части стелы. Нельзя исключить, что песчаник, из которого изготовлена стела, оказался окрашен красной охрой в результате ее разрушения и падения в могильную яму, где находился пигмент. Кроме того, окрашивание могло произойти в результате случайного попадания охры на стелу при ее изготовлении или в процессе погребального обряда.

Полученные данные не позволяют говорить об антропогенной природе темного и зеленого красителей. Так как песчаник имеет аллювиальное происхождение, это подразумевает значительную разнородность его минерального состава. Неоднородное распространение силикатных минералов (полевых шпатов, слюд) в песчанике стелы

может приводить к формированию разнообразных цветовых оттенков на поверхности скульптуры. По всей вероятности, исходная плита песчаника долгое время пребывала на открытом воздухе. В результате на ее поверхности сформировался слой “пустынного загара”, обусловивший темные, зеленые и бурые оттенки на некоторых участках стелы. Таким образом, воздействие физического, химического и биологического выветривания привело к преобразованию песчаника, изменению его химического и фазового состава, а также цвета поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы позволяют дополнить существующие представления о традиции декорирования мегалитических комплексов эпохи бронзы, в частности ямной культуры Средних Ергеней, к которой относится изученная антропоморфная стела из Песчаного IV, являющаяся на данный момент самой восточной подобной находкой [2].

Материал исследованной стелы был определен как известковистый кварцевый песчаник с примесью различных силикатных и железистых минералов. Образец красного пигмента на лицевой поверхности стелы по химическому составу представляет собой искусственную охру на основе оксида железа — гематита. Возможны две гипотезы появления этого пятна на поверхности стелы — намеренное нанесение охры на изделие и случайное попадание пигмента на стелу из погребения или в процессе строительства кургана. Темная и зеленая области не являются искусственно нанесенным красителем. Зеленый и темный оттенки песчаника могли сформироваться под воздействием процессов выветривания во

время экспозиции плиты песчаника на дневной поверхности, являясь аналогом так называемого “пустынного загара”, покрывающего горные породы в жарком климате.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (в части рентгенодифракционных лабораторных исследований) и тематического плана НИЦ КИ (в части электронно-микроскопических и синхротронных исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишлина Н.И. // Известия Самарского научного центра РАН. Археология и этнография. 2014. Т. 16. № 3. С. 285.
2. Шишлина Н.И., Леонова Н.В., Калинин П.И. и др. // Труды VI (XXII) Всероссийского археологического съезда в Самаре. СГСПУ. 2020. С. 358.
3. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Crystal Research and Technologies. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
4. Светогоров Р.Д. “Dionis — Diffraction Open Integration Software”, свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
5. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
6. Геологический словарь / Ред. Паффенгольц К.Н. и др. М.: Недра, 1978. Т. 2. 455 с.
7. Калинин П.И., Трифонов В.А., Шишлина Н.И. и др. // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 4. История. Регионоведение. Международные отношения. 2018. Т. 23. № 3. С. 82. <https://doi.org/10.15688/jvolsu4.2018.3.7>
8. Шишлина Н.И. Северо-западный Прикаспий в эпоху бронзы (V—III тысячелетия до н.э.). Труды Государственного исторического музея. Вып. 165. Москва. 2007. 399 с.

КОМПЛЕКС АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ДИФРАКЦИОННОГО КАРТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. И. А. Каратеев^{1,*}, А. В. Овчаров¹, К. Г. Каратеева¹,
Н. Н. Преснякова¹, Р. А. Камышинский²

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: iakaratyev@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2022 г.

После доработки 26.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Представлены результаты разработки программного комплекса для автоматизированного ориентационного картирования на основе дифракционных данных. Экспериментальный модуль комплекса отвечает за взаимодействие с микроскопом и получение дифракционных карт. Аналитический модуль в автоматическом режиме проводит обработку и расшифровку дифракционных картин, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Анализ тестовых данных показал, что результаты расшифровки находятся в соответствии с модельными данными.

DOI: 10.31857/S0023476123010113, EDN: DOOODF

ВВЕДЕНИЕ

Современные задачи материаловедения, в частности исследования микроструктуры облученных, полупроводниковых и композитных материалов, требуют от электронной микроскопии не только высокого пространственного разрешения и широкого спектра аналитических возможностей, но и количественного анализа для статистической достоверности получаемых результатов [1, 2], что, в свою очередь, приводит к необходимости обработки большого объема данных [3].

Одним из методов получения статистически достоверных данных о кристаллографических фазах и их взаимных ориентациях в образце является метод дифракционного картирования. Особо широкое распространение метод получил в растровой электронной микроскопии (РЭМ), где для картирования используется дифракция отраженных электронов (ДОЭ) [4, 5]. Однако дифракционное картирование в РЭМ обладает несколькими существенными недостатками, в частности необходима прецизионная подготовка поверхности образца [6], которая во избежание затемнения детектора должна иметь минимальную шероховатость и при этом быть неповрежденной для максимизации сигнала ДОЭ, формирующегося в поверхностном слое материала (~50 нм) [7–9]. Вместе с тем картины ДОЭ обладают малым соотношением сигнал/шум [10], поскольку ди-

фрагированные электроны составляют лишь малую часть от всех электронов [10], вылетающих из образца. Частично эта проблема решается увеличением тока пучка или времени экспозиции [10], однако чувствительные образцы могут повреждаться высокоинтенсивным электронным пучком [11], что ограничивает применимость такого подхода. Также отметим, что с уменьшением размера зерен в материале качество картин ДОЭ существенно снижается, поэтому обычно ДОЭ не применяется для исследования материалов с размером зерен менее 100 нм [12].

По сравнению с картированием в РЭМ дифракционное картирование с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) имеет ряд существенных преимуществ. Так, практически с любого образца, приготовленного для ПЭМ, можно получить дифракционные данные даже в тех случаях, когда прямое наблюдение кристаллической решетки невозможно (например, на толстых участках образца). Данные электронной дифракции, получаемые в ПЭМ, обладают более высоким соотношением сигнал/шум по сравнению с ДОЭ. Это позволяет минимизировать ток пучка и время экспозиции [13], что делает возможным проведение исследований чувствительных образцов [14]. Использование ПЭМ в режиме нанопробы пучка (ТЕМ-nanoprobe) или просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) в режиме микропробы пучка

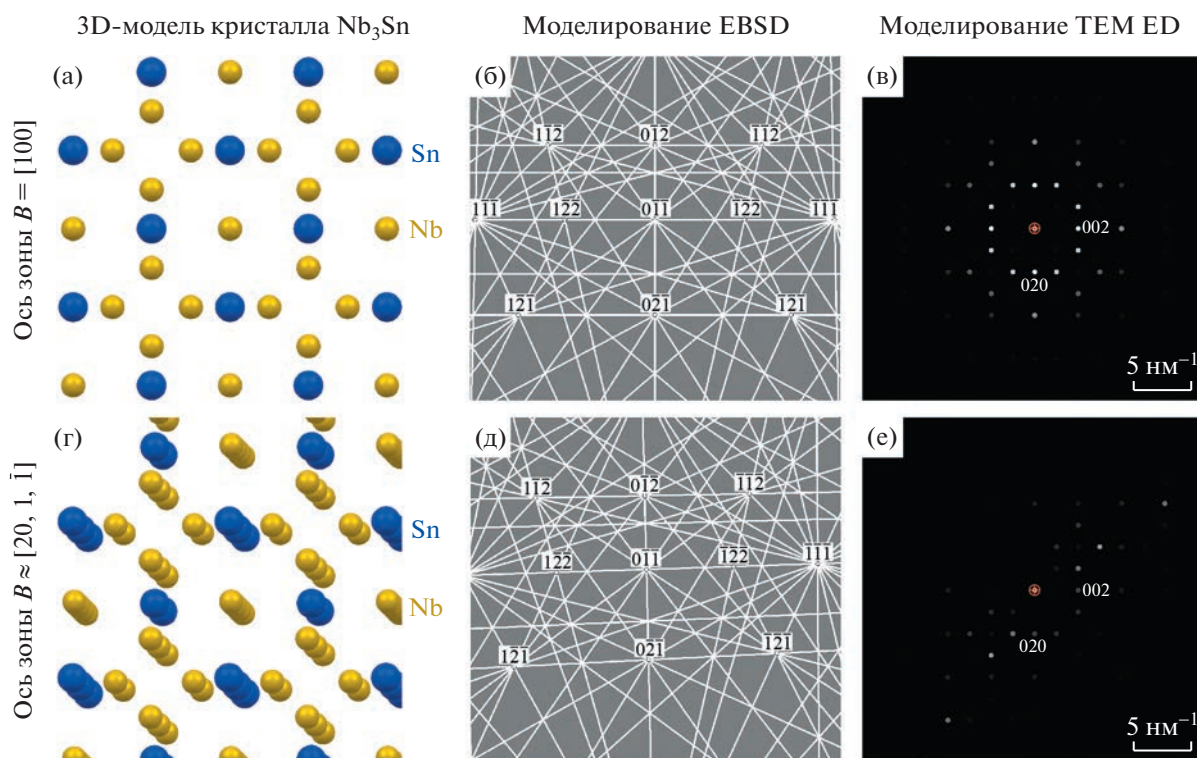


Рис. 1. Эволюция дифракционной картины для ДОЭ и ПЭМ при повороте кристалла: а, г — трехмерная модель кристалла Nb_3Sn ; б, д — ДОЭ-дифрактограммы, в, е — ПЭМ-дифрактограммы, соответствующие кристаллу в приведенных ориентациях.

($\mu\text{Probe-STEM}$) позволяет получать дифракционные картины от областей размером менее 2 нм [15].

Однако, несмотря на более высокое пространственное разрешение и лучшее качество экспериментальных данных, метод дифракционного картирования в ПЭМ не получил широкого распространения. Это связано с тем, что, во-первых, лишь небольшая часть дифракционных картин, соответствующая низкоиндексным осям зон, подходит для расшифровки без использования специализированного программного обеспечения (ПО). На рис. 1 на примере кристалла Nb_3Sn ($Pm\bar{3}n$, $a = 5.29 \text{ \AA}$) показано изменение дифракционных картин для ДОЭ и ПЭМ при повороте кристалла на $\sim 7^\circ$. Как видно, ДОЭ-дифракционная картина остается узнаваемой и меняется незначительно в отличие от дифракционной картины в ПЭМ.

Во-вторых, в электронную дифракцию делают существенный вклад динамические эффекты [16], что отличает ее от рентгеновской. В частности, динамические эффекты проявляются в том, что интенсивность дифракционных пиков зависит от толщины образца [16], а поскольку специфика подготовки образцов для ПЭМ-исследований часто приводит к неравномерной толщине образца,

расшифровка картин электронной дифракции существенно усложняется.

Для подавления динамических эффектов был разработан метод прецессии электронного пучка [17]. Он заключается в следующем: электронный пучок, освещающий образец, отклоняется от оптической оси на некоторый угол, одновременно с этим смещение нулевого дифракционного пика компенсируется сдвигом всей дифракционной картины. На такой дифракционной картине также присутствуют динамические эффекты, однако, если начать вращать отклоненный электронный пучок вокруг оптической оси (прецессия электронного пучка), то данные эффекты будут усредняться, что приведет к их подавлению. В большинстве случаев для существенного подавления динамических эффектов достаточно угла прецессии 1° – 2° [18].

Таким образом, основными препятствиями для повсеместного внедрения метода дифракционного картирования в ПЭМ являются сложность идентификации дифракционных картин для кристаллов произвольной ориентации и наличие динамических эффектов. Разработка программного комплекса для автоматизированного ориентационного картирования на основе дифракционных данных, включающего в себя аналитический и экспериментальный модули, позволит автомати-



Рис. 2. Интерфейс экспериментального модуля, подписаны ключевые блоки интерфейса.

зировать получение и расшифровку дифракционных картин полифазных систем, одновременно снизив предел минимального размера исследуемого объекта до 10 нм (против эффективного предела ДОЭ в ~100 нм).

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДИФРАКЦИОННОГО КАРТИРОВАНИЯ

Разработанный программный комплекс состоит из двух независимых частей: экспериментального и аналитического модулей.

Экспериментальный модуль обеспечивает взаимодействие с ПО микроскопа и дает возможность проводить эксперименты по дифракционному картированию. Применение отдельной программы позволяет использовать дифракционное картирование в различных режимах работы микроскопа (сейчас доступно картирование только в режиме ПРЭМ) без ограничений, накладываемых форматом файлов, используемых для сохранения данных, а также реализует прецессию электронного пучка для подавления динамических эффектов на картинах электронной дифракции.

Аналитический модуль выполняет автоматизированную обработку и расшифровку экспериментальных данных. По мере расшифровки дифракционной карты информация о фазах и ориентациях кристаллов для каждой точки карты записывается в файл для дальнейшей обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ

Экспериментальный модуль призван решить целый ряд задач. С одной стороны, он устраняет ограничения, накладываемые стандартным ПО микроскопа на проведение экспериментов по дифракционному картированию (например, на некоторых микроскопах невозможно снять дифрак-

ционные карты размером более 100×100 точек). С другой стороны, экспериментальный модуль реализует ряд методик, улучшающих качество экспериментальных данных, таких как прецессия электронного пучка, подавляющая динамические эффекты на картинах электронной дифракции, и последовательная съемка нескольких дифракционных картин от одной области с их последующим усреднением с целью повышения соотношения сигнал/шум. Интерфейс разработанного экспериментального модуля приведен на рис. 2.

Экспериментальный модуль подразумевает взаимодействие с микроскопом, однако разработка стороннего ПО непосредственно на управляющем компьютере микроскопа практически невозможна. Поэтому на компьютеры разработчиков устанавливали комплект ПО микроскопа в режиме моделирования.

На первом этапе был разработан прототип ПО, который устанавливал связь с микроскопом, получал от него экспериментальные параметры, а также ПЭМ/ПРЭМ-изображения. При реализации прецессии электронного пучка был обнаружен ряд существенных ограничений на программное взаимодействие с микроскопом (TEMScripting), наложенных производителем ПО и делающих реализацию "чистой" прецессии практически невозможной. TEMScripting представляет собой последовательный набор команд без возможности их параллельного выполнения. Это делает невозможным получение изображения одновременно с прецессией электронного пучка. Данное ограничение удалось обойти благодаря возможностям ПО ESVision (TIA), которое предоставляет доступ к получению изображений и при этом не зависит от TEMScripting.

Более существенным ограничением оказалась задержка передачи команд TEMScripting на ре-

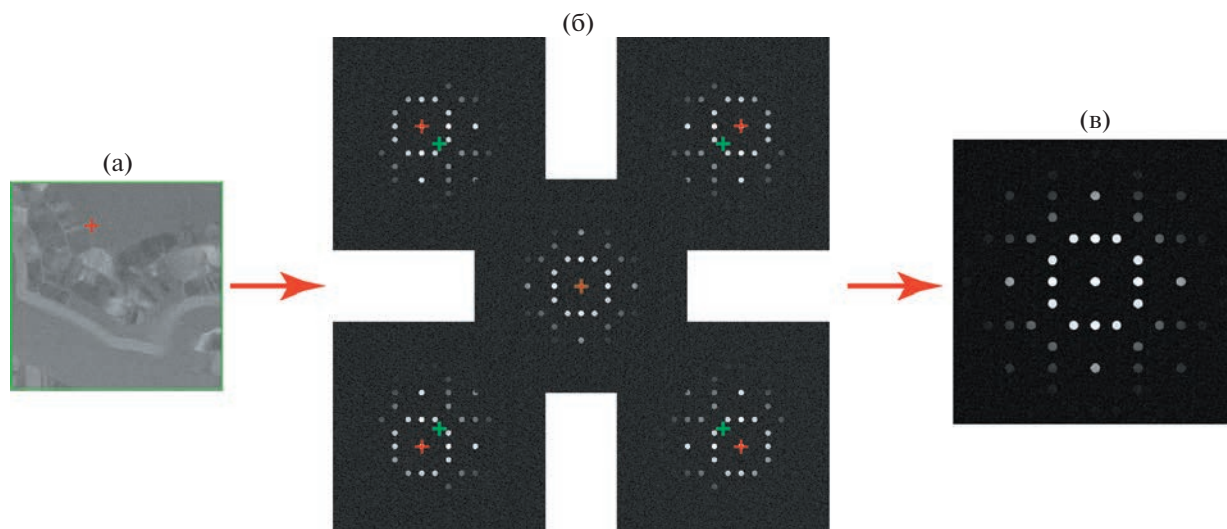


Рис. 3. Схема получения конечной дифрактограммы в режиме псевдопрецессии: а — область картирования с обозначенной текущей позицией; б — для каждой точки снимается набор дифракционных картин с различными углами наклона; в — для получения финального изображения дифракционные картины выравняются друг относительно друга и складываются.

альный микроскоп. При использовании ПО микроскопа в режиме моделирования задержка при передаче команды составляет ~ 1 мс, что позволяет за время экспозиции дифракционной картины (~ 40 мс) осуществить наклон пучка около 40 раз, существенно подавляя динамические эффекты. Однако тесты на реальном оборудовании показали, что задержка при передаче команды TEM-Scripting микроскопу составляет 20–30 мс, делая реализацию прецессии электронного пучка невозможной — время экспозиции становится сравнимо со временем наклона пучка. При изучении альтернативных вариантов установлено, что панели управления микроскопом позволяют наклонять пучок/сдвигать дифракционную картину практически без задержек. Таким образом, моделирование панелей микроскопа является одной из возможностей реализации программной прецессии электронного пучка, однако данный способ очень сложен.

Учитывая описанные выше ограничения, было принято решение реализовать псевдопрецессию электронного пучка. В экспериментальном модуле при выполнении дифракционного картирования пользователь может применять опции усреднения нескольких дифракционных картин, а также дополнительно активировать прецессию и задавать ее угол. Тогда для каждой точки дифракционной карты будет снят набор дифракционных картин с различным наклоном пучка. Затем с помощью взаимной корреляции происходит определение сдвигов дифракционных картин друг относительно друга, их выравнивание с последующим суммированием и получение конечного изображения (рис. 3).

Финальный алгоритм работы пользователя выглядит следующим образом:

- микроскоп переводится в необходимый режим работы (на данный момент поддерживается работа в ПРЭМ в режиме микропробы — μ Probe-STEM);
- проводится съемка области образца;
- выбирается область картирования и подбираются условия съемки (время экспозиции, количество дифрактограмм, использование прецессии);
- выбирается файл для сохранения карты и проводится запуск эксперимента.

Перед началом эксперимента пользователь указывает выходной формат дифракционной карты. В зависимости от выбранного формата в файл будут записываться либо непосредственно дифракционные картины (.ser), либо только информация об обнаруженных дифракционных пиках (.cdm) [19]. Для этого дифракционные картины подвергаются обработке: проводится детектирование дифракционных пиков, вычисление их положения и интенсивности. Последний вариант записи данных позволяет существенно уменьшить занимаемый дифракционной картой объем.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ

На рис. 4 представлена схема программной архитектуры разработанного аналитического модуля, который состоит из различных подмодулей (далее для упрощения — модулей). Модульная архитектура обеспечивает большую гибкость программы — новые возможности могут быть относительно легко добавлены в существующее ПО.

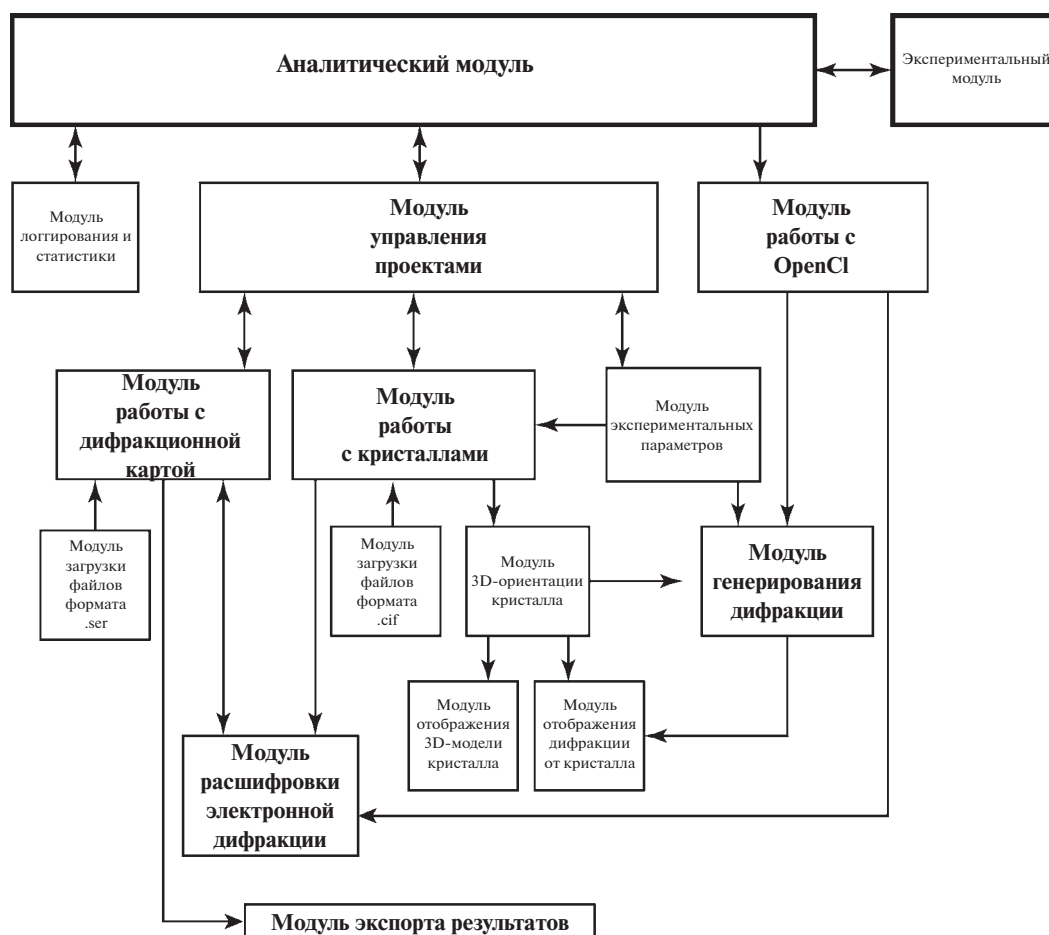


Рис. 4. Схема программной архитектуры аналитического модуля.

Задачи, выполняемые отдельными модулями, показаны далее в рамках описания работы с аналитическим модулем.

Работа с программой начинается с создания проекта – набора файлов, содержащих настройки, в которых сохраняется актуальное состояние проекта: пути к различным файлам – дифракционной карте и файлам с кристаллографической информацией, экспериментальные параметры, текущее состояние расшифровки и т.д. За сохранение, загрузку и поддержание этих параметров в актуальном состоянии отвечает *модуль управления проектами*.

Затем пользователю необходимо задать экспериментальные параметры, влияющие на моделирование дифракционных картин, такие как ускоряющее напряжение, толщина образца, размер области генерирования дифракции (аналог длины камеры), разрешение моделируемой дифрактограммы и др. Благодаря *модулю экспериментальных параметров* при изменении любого из описанных выше параметров происходит автоматическое обновление моделируемой дифракционной картины.

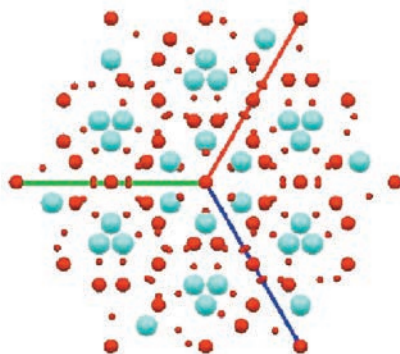
На следующем этапе с помощью *модуля работы с кристаллами* [20] пользователь загружает в программу файлы с кристаллографической информацией (на данный момент поддерживаются файлы формата .cif), содержащие фазы, которые, предположительно, находятся в исследуемом образце. Пользователь может изучить параметры и трехмерную структуру загруженных кристаллографических фаз с помощью *модуля трехмерной ориентации кристалла* [21]. Модуль позволяет настроить параметры отображения модели: количество элементарных ячеек, радиус и цвет отображаемых атомов. Также модуль обеспечивает возможность взаимодействия пользователя с трехмерной моделью кристалла, позволяя задавать его предпочтительную ориентацию. Данные об ориентации кристалла передаются в *модуль генерирования дифракции* [22], что позволяет одновременно демонстрировать пользователю не только трехмерную модель кристалла, но и соответствующую смоделированную дифракционную картину (рис. 5).

Далее необходимо добавить в программу дифракционную карту. Поскольку дифракционные

Настройки отображения кристалла



3D-модель кристалла



Расчетная дифракционная картина



Рис. 5. Пользовательский интерфейс аналитического модуля, вкладка просмотра параметров кристалла.

карты могут содержать тысячи (или даже десятки тысяч) дифракционных картин и занимать десятки гигабайт дискового пространства, то загружать их в программу целиком нецелесообразно. *Модуль работы с дифракционной картой* [23, 24] обеспечивает загрузку дифракционных картин по требованию, оптимизируя использование ресурсов оперативной памяти.

На следующем шаге пользователь указывает файл, в который должны сохраняться результаты расшифровки дифракционной карты, и запускает процесс расшифровки. Непосредственно перед расшифровкой аналитический модуль выполняет несколько вспомогательных задач. Во-первых, блокируются изменения критичных параметров, таких как условия эксперимента, список файлов с кристаллографической информацией и дифракционная карта. Во-вторых, для каждой кристаллографической фазы проводится моделирование всех возможных дифракционных картин (в кинематическом приближении) с определенным угловым разрешением (1° – 2°) и их численное описание — для каждого дифракционного пика определяются положение и интенсивность. Среди всех дифракционных пиков выбирается набор самых интенсивных, которые будут характеризовать дифракционную картину для данной ориентации кристалла.

Далее начинается непосредственно процесс расшифровки [25]: из загруженной дифракционной карты считывается первая дифракционная картина и передается в *модуль расшифровки элек-*

тронной дифракции. В этом модуле экспериментальная дифракционная картина подвергается обработке и анализу, в результате которых определяются положение и интенсивность дифракционных пиков, обнаруженных на изображении [26]. Затем набор наиболее интенсивных пиков на экспериментальной дифракционной картине сравнивается с пиками смоделированных картин для каждой фазы и ориентации. Результатом сравнения интенсивностей пиков и их положения является число, характеризующее схожесть дифракционных картин. Дифракционная картина, показывающая наилучшую схожесть, полагается результатом расшифровки данной точки. Описанная выше процедура занимает значительное время: несмотря на то что сравнение экспериментальной и смоделированной дифрактограмм проводится быстро (порядка 20 мкс), количество необходимых сравнений очень велико и составляет ~20 000 000 для каждой фазы при шаге моделирования в 1° . Простая оценка показывает, что для сравнения одной экспериментальной дифрактограммы со всеми модельными дифрактограммами от одной фазы потребуется более 10 мин. Соответственно, для расшифровки карты размером 100×100 точек потребуется около 10 нед непрерывных вычислений.

Однако задача сравнения дифракционных картин может быть оптимизирована с использованием параллельных вычислений, так как сравнение дифракционных картин проводится независимо. Параллельные вычисления обеспечива-

ются с помощью *модуля работы с OpenCL*. OpenCL – открытая библиотека, обеспечивающая поддержку параллельных вычислений на центральных (ЦП) и графических процессорах (ГП). *Модуль работы с OpenCL* определяет доступные на компьютере пользователя вычислительные устройства (ЦП и ГП), проводит инициализацию OpenCL и определяет оптимальные параметры для всех этапов вычислений, основываясь на производительности устройств. Перенос процедуры расшифровки на ГП (NVIDIA GeForce GTX 980) позволил сократить время, необходимое для расшифровки одной точки дифракционной карты, до 1 с на фазу. Достигнутая скорость работы является приемлемой, но все еще может быть повышена путем оптимизации алгоритмов сравнения и использования более современных ГП.

Полученные результаты расшифровки передаются в *модуль экспорта результатов*, обеспечивающий сохранение результатов в файл в корректном формате, после чего процесс расшифровки переходит к следующей точке. На рис. 6 приведена упрощенная схема рабочего процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ПРОГРАММЫ

Для проверки результатов расшифровки необходимо сравнить результаты работы аналитического модуля с реальной фазой и ориентацией картируемых кристаллов. Основными способами такого сравнения являются ручная расшифровка дифракционной карты от реального образца (крайне трудоемкая процедура), либо искусственное моделирование дифракционной карты, при которой фаза и ориентация кристаллов заранее известны.

Для оценки качества расшифровки данных аналитическим модулем и оптимизации скорости его работы была разработана дополнительная программа, позволяющая проводить имитационные эксперименты по дифракционному картированию. Ее интерфейс представлен на рис. 7.

Программа проведения имитационных экспериментов позволяет пользователю самостоятельно создать набор зерен, каждое из которых может иметь свою фазу и ориентацию, задать параметры проведения эксперимента и размер дифракционной карты. Результатом работы программы являются два файла – дифракционная карта и файл, содержащий информацию о реальных фазах и ориентациях зерен для каждой точки карты. Таким образом, может быть выполнена проверка результатов расшифровки дифракционной карты.

В качестве первого тестового объекта выбрана однофазная система, состоящая из зерен кремния (Si , $Fd\bar{3}m$, $a = 5.43 \text{ \AA}$) в различной ориентации. Исследуемая система представлена на рис. 8а.

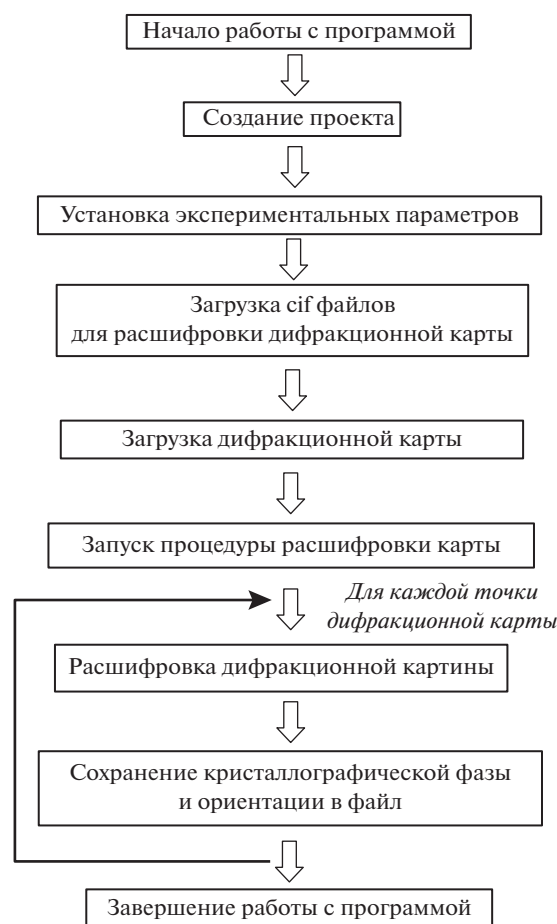


Рис. 6. Упрощенная схема работы аналитического комплекса.

Зерна кремния обозначены различными цветами, квадрат соответствует области дифракционного картирования. Затем сгенерированная дифракционная карта расшифровывалась аналитическим модулем. Для проверки результатов расшифровки по данным, полученным в результате работы аналитического модуля, и модельным данным были построены обратные полюсные фигуры (рис. 8б, 8в). Видно, что результаты расшифровки дифракционной карты хорошо согласуются с заданной ориентацией зерен. Наиболее хорошо совпадают данные вблизи низкоиндексных осей зон, так как они содержат большое количество высокоинтенсивных дифракционных пиков, которые программа использует для расшифровки. Вдали от низкоиндексных осей зон количество дифракционных пиков, участвующих в анализе, мало, что приводит к ухудшению качества расшифровки, однако ее результаты по-прежнему остаются близкими к реальным данным.

В качестве второго модельного объекта выбрана полифазная система, содержащая фазы $\alpha\text{-Fe}$ ($Im\bar{3}m$, $a = 2.87 \text{ \AA}$), $\gamma\text{-Fe}$ ($Fm\bar{3}m$, $a = 3.65 \text{ \AA}$) и це-

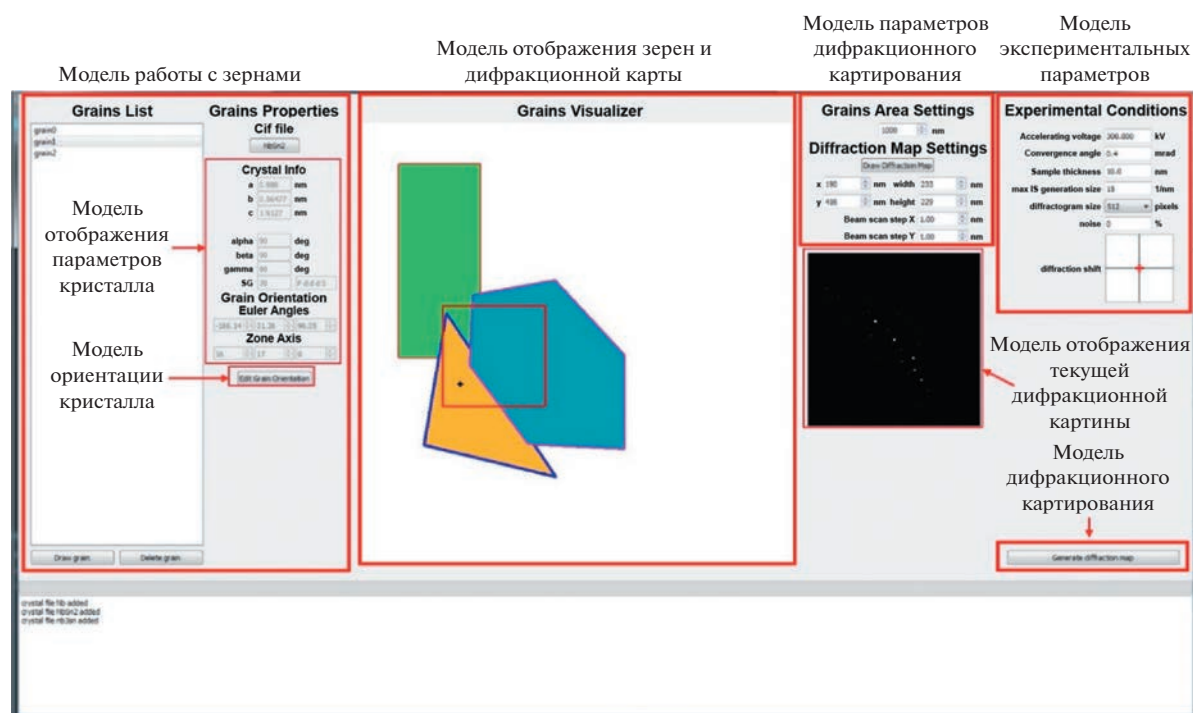


Рис. 7. Интерфейс программы проведения имитационных экспериментов.

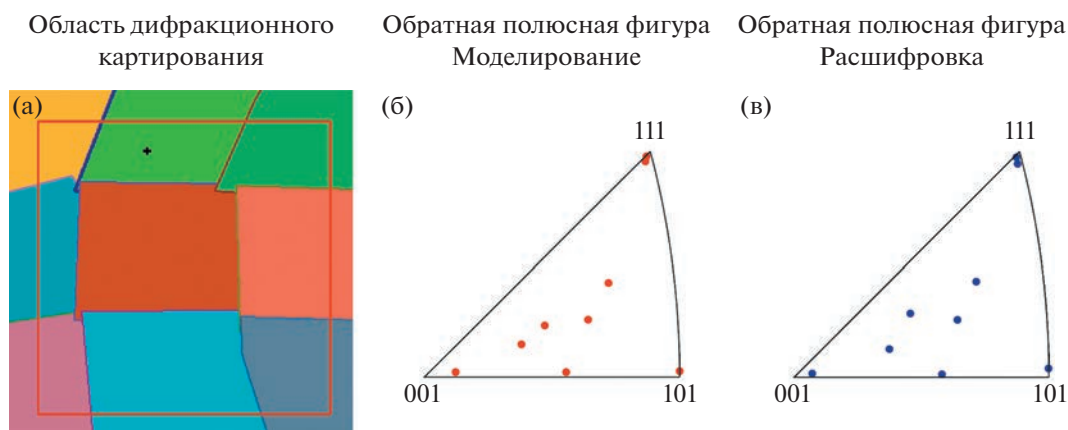


Рис. 8. Смоделированная однофазная система, состоящая из зерен кремния в различных ориентациях (а); обратная полюсная фигура с результатами модельных данных (реальная ориентация зерен) (б); обратная полюсная фигура с результатами проведенной расшифровки (в).

ментит Fe_3C ($Pbnm$, $a = 4.52$, $b = 5.08$, $c = 6.73$ Å). На рис. 9а–9г приведены фазовая карта и обратные полюсные фигуры для каждой из фаз, построенные по модельным данным. Аналогичные карта и обратные полюсные фигуры построены по результатам расшифровки (рис. 9д–9з). На фазовой карте отчетливо видно, что все три фазы хорошо разделяются аналитическим комплексом. Обратные полюсные фигуры, построенные по расшифрованным данным, также близки к модельным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты разработки программного комплекса дифракционного картирования в ПЭМ. Экспериментальный модуль отвечает за взаимодействие с микроскопом и позволяет получать дифракционные карты произвольных размеров, а также предоставляет возможности по улучшению качества дифракционных картин с помощью усреднения и псевдопрецессии электронного пучка. Аналитический модуль позволяет определять фазу и ориентацию

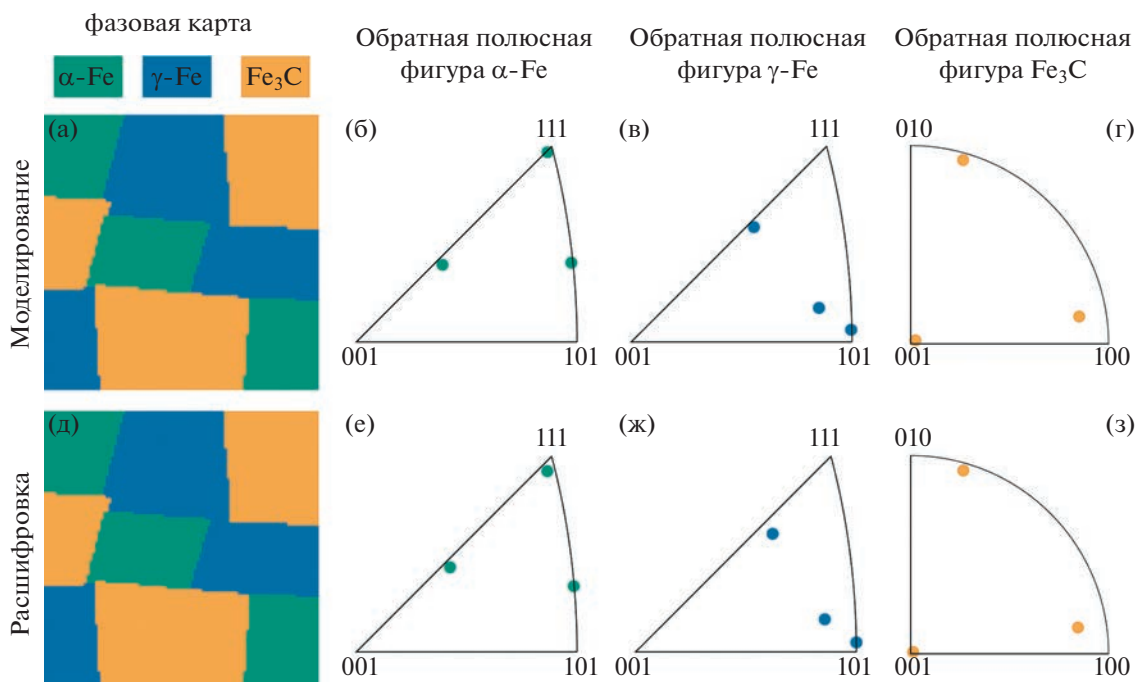


Рис. 9. Смоделированная полифазная система, содержащая фазы α - и γ -железа и цементит (Fe_3C): фазовая карта и обратные полюсные фигуры для каждой из фаз, построенные по модельным данным (а–г) и по результатам расшифровки (д–з).

кристаллов в каждой точке дифракционной карты в автоматическом режиме. На текущий момент скорость расшифровки для однофазной системы составляет около 1 с на точку и еще может быть оптимизирована. Тестирование на модельных системах показывает, что результаты расшифровки аналитическим модулем находятся в соответствии с модельными данными, однако вдали от низкоиндексных осей зон точность снижается. Повысить точность расшифровки высокоиндексных осей зон можно с помощью использования более совершенных алгоритмов.

В качестве дальнейшего развития комплекса рассматривается полная интеграция экспериментального и аналитического модулей, что позволит расшифровывать дифракционные карты непосредственно во время проведения эксперимента.

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dethloff C., Gaganidze E., Aktaa J. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. № 1–3. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.078>
2. Ho H., Zhu J., Kulovits A. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 19. P. 193510. <https://doi.org/10.1063/1.4902082>
3. Jesse S., Chi M., Belianinov A. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26348. <https://doi.org/10.1038/srep26348>
4. Adams B.L., Dingley D.J., Kunze K., Wright S.I. // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 157–162. P. 31. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.157-162.31>
5. Baek M.-S., Kim K.-S., Park T.-W. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 785. P. 139375. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139375>
6. Nowell M.M., Witt R.A., True B. // Microsc. Microanal. 2005. V. 11. № S02. P. 504. <https://doi.org/10.1017/s143192760550672x>
7. Dingley D.J. // J. Microsc. 2004. V. 213. P. 214. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01321.x>
8. Bhattacharyya A., Eades J.A. // Scanning. 2009. V. 31. P. 114. <https://doi.org/10.1002/sca.20150>
9. Wisniewski W., Rüssel C. // Scanning. 2016. V. 38. № 2. P. 164. <https://doi.org/10.1002/sca.21251>
10. Nolze G., Hielscher R., Winkelmann A. // Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52. № 1. P. 1600252. <https://doi.org/10.1002/crat.201600252>
11. Sun H., Adhyaksa G.W.P., Garnett E.C. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. P. 2000364. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000364>
12. Humphreys F.J. // Scr. Mater. 2004. V. 51. № 8. P. 771. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.016>
13. Migunov V., Ryll H., Zhuge X. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 14516. <https://doi.org/10.1038/srep14516>
14. Kodjikian S., Klein H. // Ultramicroscopy. 2019. V. 200. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.02.010>

15. *Ward M.R., Boyes E.D., Gai P.L.* // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 522. P. 012068.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/522/1/012068>
16. *Williams D.B., Carter C.B.* Transmission electron microscopy. 2nd ed. Boston, MA: Springer US, 2009. 775 p.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>
17. *Avilov A., Kuligin K., Nicolopoulos S. et al.* // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. № 6–7. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.09.006>
18. *Ciston J., Deng B. Marks L.D. et al.* // Ultramicroscopy. 2008. V. 108. № 6. P. 514.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.08.004>
19. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль чтения и записи дифракционных карт формата *cdm*”: А.с. 2022611590. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2022610617; заявл. 19.01.2022; опубл. 27.01.2022, бюл. № 2. 0.035 Мб.
20. *Каратеев И.А.* программа для ЭВМ “Программа межмодульного трансфера кристаллографической информации формата *.cif*”: А. с. 2019664803. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2019663532; заявл. 29.10.2019; опубл. 13.11.2019, бюл. № 11. 0.018 Мб.
21. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Модуль визуализации трехмерной структуры кристалла”: А. с. 2020613147. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2020612059; заявл. 27.02.2020; опубл. 11.03.2020, бюл. № 3. 0.035 Мб.
22. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль расчета картин электронной дифракции в кинематическом приближении”: А. с. 2021611215. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2020668052; заявл. 30.12.2020; опубл. 25.01.2021, бюл. № 2. 0.029 Мб.
23. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль считывания и записи файлов формата *ser*”: А. с. 2021611214. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2020668050; заявл. 30.12.2020; опубл. 25.01.2021, бюл. № 2. 0.066 Мб.
24. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль считывания и визуализации дифракционных карт”: А. с. 2021611216. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2020668048; заявл. 30.12.2020; опубл. 25.01.2021, бюл. № 2. 0.032 Мб.
25. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль расшифровки дифракционных карт”: А. с. 2022611673. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2022610586; заявл. 19.01.2022; опубл. 31.01.2022, бюл. № 2. 0.041 Мб.
26. *Каратеев И.А.* Программа для ЭВМ “Программный модуль поиска и численного описания дифракционных пиков на картинах электронной дифракции”: А. с. 2022611591. Правообладатель ФГБУ НИЦ “Курчатовский институт”. № 2022610619; заявл. 19.01.2022; опубл. 27.01.2022, бюл. № 2. 0.052 Мб.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ КАРБИДОВ БОРА

© 2023 г. И. С. Павлов^{1,*}, В. И. Бондаренко¹, А. Л. Васильев^{1,2,3}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

³Московский физико-технический институт, Москва, Россия

*E-mail: ispav88@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Интегрированный дифференциальный фазовый контраст является перспективным методом просвечивающей растровой электронной микроскопии. Среди его преимуществ можно выделить хорошую чувствительность к легким элементам, близкую к линейной, связь между формируемым контрастом изображений и атомными номерами Z -атомов, содержащихся в образце, шумоподавление и многое другое. С помощью моделирования и математической обработки проанализированы перспективы применения метода для исследования кристаллической структуры материалов, состоящих из легких атомов, на примере политипов карбида бора. Показано, что чувствительность метода позволяет отличить колонки атомов бора от колонок, состоящих из углерода. Сформулированы рекомендации по использованию этого метода для анализа структур, состоящих из легких элементов.

DOI: 10.31857/S0023476123010198, EDN: DQLRAY

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие приборной базы привело к повсеместному использованию современных методов высокоразрешающей (ВР) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) в материаловедении, химии физике, биологии, геологии и даже в археологии. Использование ВР ПЭМ и ПРЭМ позволяет относительно легко определять кристаллическую структуру материалов и дефектов кристаллической решетки на атомном уровне в различных материалах. В то же время из-за сильной зависимости изображения от толщины образца, дефокусировки, ускоряющего напряжения и множества других параметров интерпретация изображений, полученных в режиме ВРПЭМ, как правило, требует компьютерного моделирования [1]. При использовании ВРПЭМ с регистрацией рассеянных электронов высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) контраст от атомных колонок однозначно соответствует положению атомов, причем контраст главным образом зависит от зарядового числа атомов образца как $\sim Z^{1.6-2}$ [2]. После появления корректоров сферической абберрации осветительной системы электронных микроскопов [3] этот метод стал широко применяться в

исследованиях кристаллических материалов [4–7]. Однако ВКТД ВРПЭМ обладает некоторыми ограничениями при исследовании материалов, содержащих атомы с низким Z [8]. Во-первых, такие элементы слабо рассеивают падающие на образец электроны на большие углы, а это приводит к низкому соотношению сигнал/шум. Во-вторых, легкие атомы могут быть не видны на фоне тяжелых из-за нелинейной зависимости контраста от Z .

Метод интегрированного дифференциального фазового контраста (идФК) ПРЭМ был предложен в 1974 г. [9], но его применение стало возможно только после создания многосегментного светлопольного детектора [10]. Проходя через образец, сходящийся электронный пучок рассеивается электромагнитным полем атомов образца, что приводит к возникновению фазовых сдвигов у проходящих волн. Как было показано в [2, 11, 12], для тонкого немагнитного образца отклонение центра масс (ЦМ) изображения, формирующегося на светлопольном детекторе, расположенном в фокальной плоскости проекционной линзы (режимо дифракции в сходящемся пучке), линейно связано с фазовым сдвигом. Метод идФК ПРЭМ является хорошим приближением метода ЦМ, а контраст формирующихся таким образом изб-

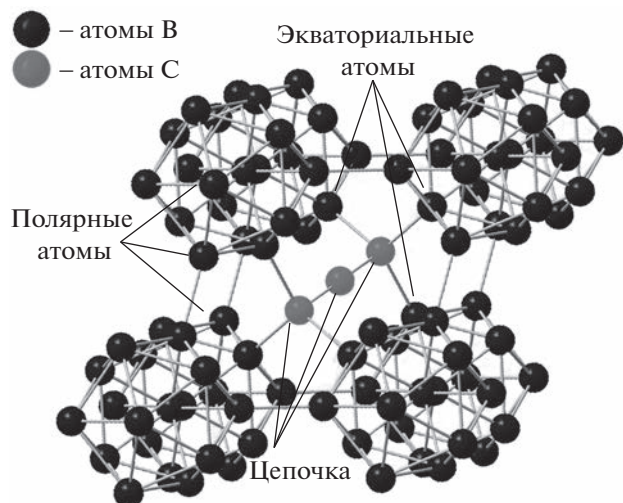


Рис. 1. Элементарная ячейка карбида бора (B_{12})(CCC).

ражений практически линейно связан с зарядовым числом Z наблюдаемых атомов [8, 9, 11, 13]. В результате легкие элементы дают относительно интенсивный сигнал, поскольку электроны регистрируются в диапазоне малых углов рассеяния (в пределах 24 мрад), причем амплитуда сигнала сравнима с амплитудой сигнала от колонок тяжелых атомов. Таким образом, метод иДФК ПРЭМ позволяет исследовать кристаллические образцы, содержащие легкие элементы.

Карбид бора (B_4C) — материал с низкой плотностью (2510 кг/м^3), третьей после алмаза и нитрида бора твердостью ($\sim 30 \text{ ГПа}$), высокими теплопроводностью ($\sim 40 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при комнатной температуре) и электропроводностью ($\sim 300 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при комнатной температуре) [14–19]. Помимо этого, материал отличается высокой температурой плавления (2447°C), температурной стабильностью и большим сечением захвата нейтронов ($\sim 400 \text{ барн}$) [20–23]. Эти свойства определяют сферы его использования в науке и технике. Кристаллическая структура B_4C впервые была определена независимо Ждановым в 1941 г. [24] и Кларком в 1943 г. [25] методами рентгеноструктурного анализа. Согласно их результатам 12 атомов бора формируют икосаэдры (B_{12}), расположенные в вершинах ромбоэдрической элементарной ячейки, а три атома углерода образуют цепочку (CCC), расположенную вдоль оси симметрии третьего порядка (рис. 1). Икосаэдры связаны между собой через атомы бора в полярном положении (B^p), а крайние атомы цепочки ковалентно связаны с тремя экваториальными атомами разных икосаэдров (B^e). Такая элементарная ячейка имеет пр. гр. $R\bar{3}m$ с параметрами $a = 5.19 \text{ \AA}$ и $\alpha = 66.18^\circ$. Материал сохраняет стабильность в широком интервале концентраций ($\sim 8\text{--}20\%$) уг-

лерода [26, 27] и обладает множеством политипов [28–39], определение структуры которых всегда являлось сложной задачей и вызывало множество противоречий. В ранее проведенных исследованиях методами ВРПРЭМ не удалось получить изображений, где была бы видна трехатомная цепочка. Вместо этого на изображениях наблюдались исключительно икосаэдры, отдельные атомы которых различить невозможно [40].

Исследования B_4C методом иДФК ПРЭМ, согласно имеющимся данным, ранее не проводились. Настоящая работа посвящена оценке возможности определения точечных дефектов замещения в материале, содержащем исключительно атомы В и С, методом иДФК ПРЭМ на примере ромбоэдрического B_4C .

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДЫ

Моделирование изображений выполнено в программе Dr.Probe для детектора, разделенного на четыре 90° -ных сегмента. Использованы следующие параметры электронного микроскопа: ускоряющее напряжение — 300 кВ , коэффициенты сферической аберрации C_s и C_5 10 мкм и -1.25 мм соответственно, угол сходимости электронного пучка — 18 мрад . Эти значения часто используются при исследованиях в современных ПРЭМ с корректором сферической аберрации осветительной системы. В расчетах использованы значения внутреннего и внешнего радиусов детектора, равные 6 и 24 мрад соответственно. Значения дефокусировки выбирали в широких пределах от 15.4 нм до -25.4 нм .

Математическую обработку с целью получения iDPC-изображений и расчет полных интенсивностей рассеяния электронов отдельных атомных колонок выполняли по специально написанным программам, которые будут опубликованы отдельно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [28–39] выделены шесть различных политипов карбида бора: $B_{12}(\text{CCC})$, $B_{12}(\text{CBC})$, $B_{12}(\text{CBV})$, $B_{11}\text{C}(\text{CBC})$, $B_{11}\text{C}(\text{CBV})$ и $B_{11}\text{C}(\text{BBV})$, для которых выполнено моделирование вдоль направлений электронного пучка параллельно $[001]$ кристалла B_4C .

Для выбора оптимальных значений параметров толщины образца и дефокусировки было выполнено моделирование с шагом 7 нм для толщины (горизонтальная ось на рис. 2) и 10 нм для дефокусировки (вертикальная ось на рис. 2). Эти параметры оказывают сильное влияние на изображения (рис. 2), что необходимо учитывать при количественном анализе. Согласно результатам моделирования наилучшее соответствие между

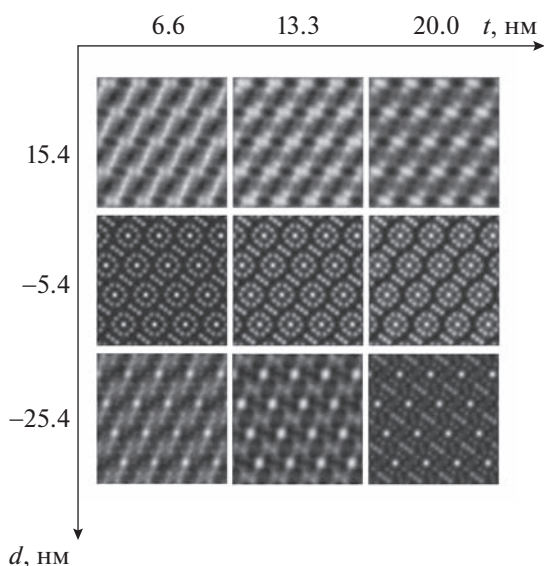


Рис. 2. Результаты моделирования иДФК-изображений структуры $V_{12}(\text{СВС})$ для различных значений толщины (горизонтальная ось) и дефокусировки (вертикальная ось).

изображениями $V_4\text{C}$ и его теоретической структурой достигается при дефокусировке, равной -5.4 нм. Для этого значения были построены профили интенсивности вдоль атомов цепочки (рис. 3). При минимальной толщине (6.6 нм) атом бора в центре цепочки проявляет наименьшую интенсивность. Однако с увеличением толщины интенсивность, связанная с атомом бора, увеличивается на 28%, и разница между атомами углерода и бора становится незаметной. Такой эффект связан с жесткими требованиями метода иДФК к толщине образца, так как близкая к линейной зависимость от Z сохраняется только при малых толщинах [2, 11, 12]. Дальнейшее моделирование выполнено для толщин 6.6 нм и дефокусировки -5.4 нм.

На рис. 4 в верхней части каждого изображения показаны элементарные ячейки $V_{12}(\text{ССС})$, $V_{12}(\text{СВС})$, $V_{12}(\text{СВВ})$, $V_{11}\text{C}(\text{СВС})$, $V_{11}\text{C}(\text{СВВ})$ и $V_{11}\text{C}(\text{ВВВ})$ вдоль кристаллографического направления $[001]$, а в нижней — соответствующие таким структурам моделированные иДФК-изображения. Атомы бора обозначены черными сферами, углерода — серыми сферами и стрелками. В выбранной ориентации относительно высокая яркость полярных атомов, расположенных в центре плоских проекций икосаэдров, связана с тем, что эти колонки являются наиболее плотными и содержат в 2 раза больше атомов, чем остальные колонки. На первый взгляд, разница контраста между различными структурами практически незаметна.

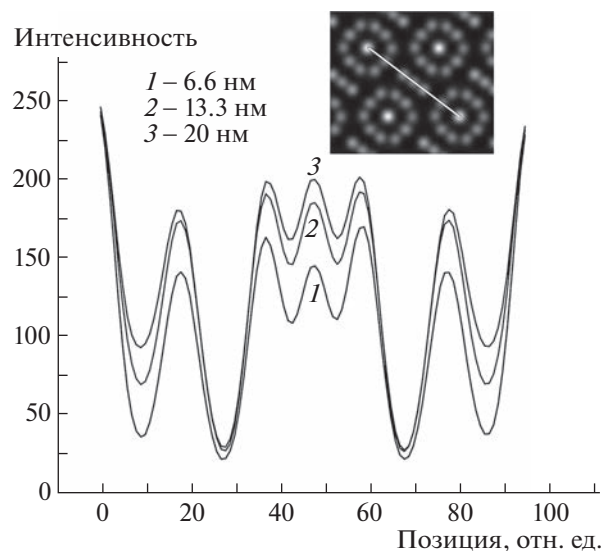


Рис. 3. Профили интенсивности изображения структуры $V_{12}(\text{СВС})$ для разных значений толщины при дефокусировке, равной -5.4 нм. Линия, вдоль которой собирались профили, показана на вставке.

Профили интенсивности для структур $V_{12}(\text{ССС})$, $V_{12}(\text{СВС})$, $V_{12}(\text{СВВ})$ и $V_{11}\text{C}(\text{ВВВ})$, построенные вдоль цепочек из трех атомов (рис. 5), демонстрируют более заметные различия. Цепочка ССС (кривая 1) показывает три пика равной интенсивности. $V_{12}(\text{СВС})$ (кривая 2) имеет два практически симметричных плеча, а интенсивность центрального пика ниже на 15%. Максимум интенсивности крайнего атома углерода в цепочке (СВВ) (кривая 3) показывает значение на 13% больше, чем для атомов бора. Цепочка ВВВ (кривая 4) имеет три одинаковых пика, как и ССС, однако их интенсивность меньше на 11%. Интенсивности от экваториальных атомов и центров икосаэдров практически идентичны для всех случаев. Таким образом, каждая из четырех возможных цепочек имеет уникальное распределение интенсивности и может быть идентифицирована в эксперименте.

Профили, показанные на рис. 6 для структур $V_{12}(\text{ССС})$, $V_{11}\text{C}(\text{СВС})$, $V_{11}\text{C}(\text{СВВ})$ и $V_{11}\text{C}(\text{ВВВ})$, проходят через полярные атомы икосаэдров. Отметим, что при замене атомов бора в полярном положении на атомы углерода направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$ становятся неэквивалентными, и углерод может располагаться на изображениях как в центре, так и на периферии плоских проекций икосаэдров. Если предположить, что замена происходит вдоль направления $[100]$, то на изображениях, полученных вдоль него, атомы углерода будут находиться в центрах проекций икосаэдров, и такие колонки будут иметь чередующийся порядок атомов В и С, что осложнит расчет интенсив-

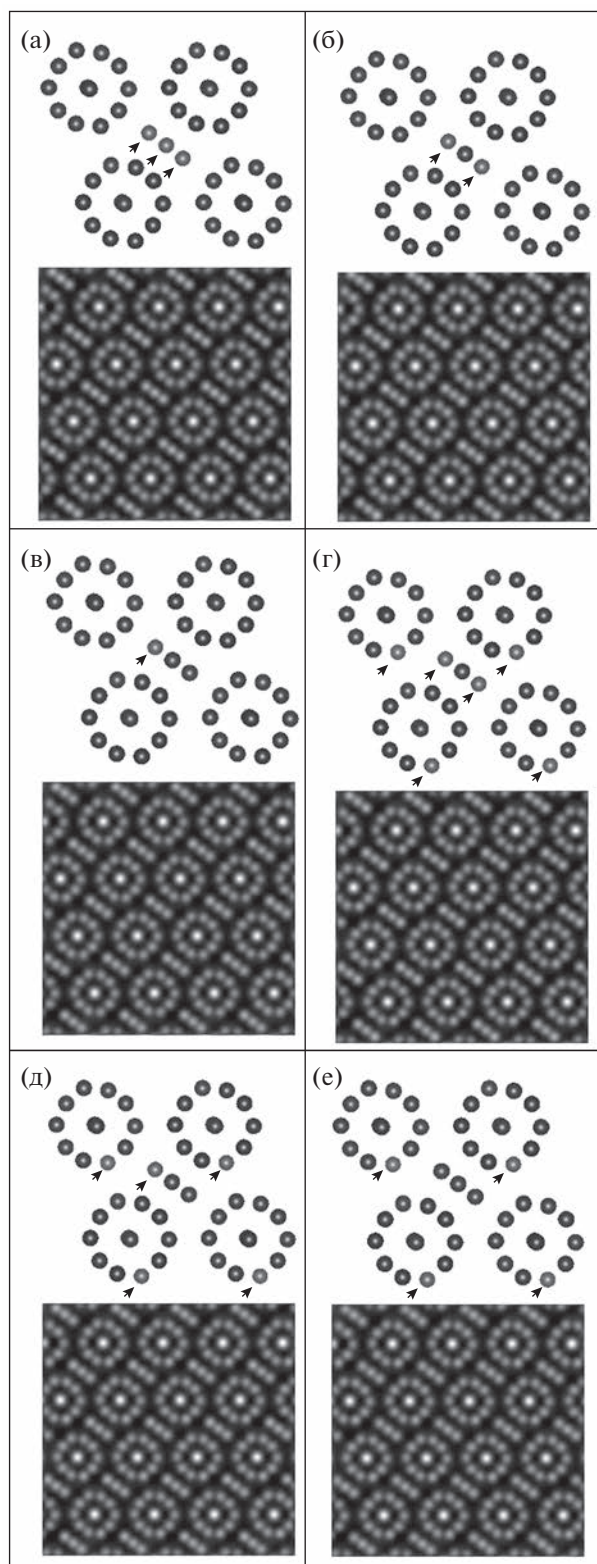


Рис. 4. Элементарные ячейки структур: а – $B_{12}(\text{CCC})$, б – $B_{12}(\text{CBC})$, в – $B_{12}(\text{CBB})$, г – $B_{11}\text{C}(\text{CBC})$, д – $B_{11}\text{C}(\text{CBB})$, е – $B_{11}\text{C}(\text{BBB})$, и соответствующие им моделированные ИДФК-изображения. Атомы бора обозначены черными сферами, углерода – серыми и отмечены стрелками.

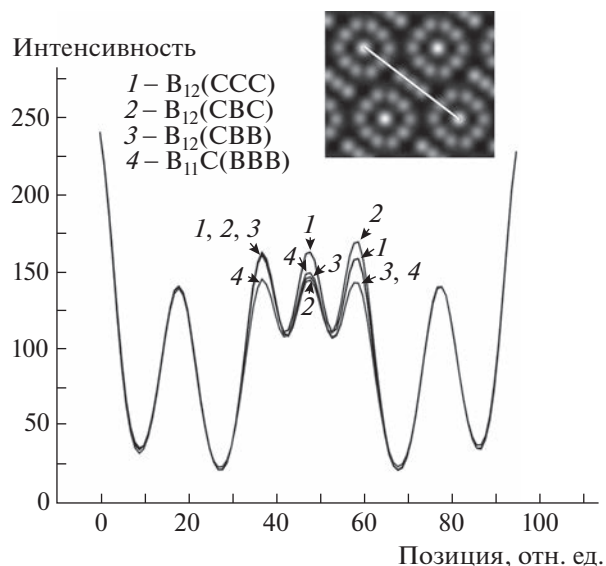


Рис. 5. Профиль интенсивностей структур $B_{12}(\text{CCC})$, $B_{12}(\text{CBC})$, $B_{12}(\text{CBB})$ и $B_{11}\text{C}(\text{BBB})$, построенный вдоль линии, показанной на вставке к рисунку.

ностей для этих колонок. В связи с этим моделирование осуществлялось для ориентации вдоль направления $[001]$ или $[010]$ (эти два направления останутся эквивалентными). Таким образом, атом углерода оставался на периферии проекций икосаэдров, и такие колонки полностью состояли из углерода. В эксперименте поиск такого направления может быть осложнен ограничениями возможностей поворота на относительно большие углы и приготовлением поперечных сечений для анализа в ПЭМ. Все показанные структуры, кроме $B_{12}(\text{CCC})$, идентичны и демонстрируют асимметрию, так как интенсивность правого плеча, соответствующего атому углерода, больше левого, относящегося к бору, на 12%. Таким образом, распределение интенсивности, соответствующее атому С в полярном положении, не зависит от типа цепочки и легко может быть распознано по асимметрии относительно центра икосаэдра.

Графики на рис. 5, 6 позволяют сделать качественную оценку, однако для количественного расчета этого недостаточно. Причина заключается в том, что они отображают интенсивность вдоль одной линии, в то время как на изображениях интенсивность, соответствующая конкретному атому, распределена по площади. Кроме того, такой подход не учитывает искажения, вносимые электронной оптикой микроскопа в наблюдаемые изображения.

Рассмотрим подробнее моделированные изображения политипов $B_{12}(\text{CCC})$ и $B_{11}\text{C}(\text{CBC})$ и сформулируем более точный подход к анализу ИДФК-изображений. Для этого сравним полные интенсивности рассеянных электронов колонка-

ми С и В в центрах цепочек двух структур, а также колонок В и С в полярных положениях.

Указанные величины определяются параметрами пространственного распределения интенсивности рассеяния электронов, непосредственно связанной с пространственным распределением яркости на изображении кристаллов. В предположении, что распределение интенсивности рассеяния электронов колонкой атомов описывается двумерной функцией Гаусса, для наблюдаемого распределения получим

$$I(r) = a_0 + \sum_{n=1}^N \left(a_n \exp \left(-\frac{(x-x_{0n})^2 + (y-y_{0n})^2}{2\sigma_n} \right) \right), \quad (1)$$

где a_0 — значение интенсивности фона, N — количество колонок, включенных в рассмотрение, a_n — амплитуды распределения интенсивности в колонках, x_{0n} и y_{0n} — координаты центров колонок, σ_n — их дисперсии. При этом выражение для полной интенсивности рассеяния электронов колонкой с номером n имеет вид

$$V_n = 2\pi a_n \sigma_n^2. \quad (2)$$

Входящие в выражение (1) интенсивность фона и параметры гауссианов найдены путем подгонки нелинейным методом наименьших квадратов [41] теоретического распределения (1) к экспериментально наблюдаемому распределению яркости изображения [42, 43].

Как упоминалось ранее, получаемые изображения содержат искажения, связанные с электронной оптикой микроскопа, а выражение (1) не учитывает искажений. Перед началом процедуры подгонки параметров из экспериментального изображения необходимо выделить составляющую, не зависящую от настроек аппаратуры. В настоящей работе анализировали изображения, полученные в результате моделирования с известными параметрами микроскопа. Это позволило использовать для предварительной “очистки” изображения метод фильтрации по Тихонову [44].

Расчеты полных интенсивностей рассеяния электронов для политипов $B_{12}(CCC)$ и $B_{11}C(CBC)$ для двух положений колонок атомов представлены в табл. 1.

Согласно [2, 11, 12] иДФК должен отображать линейную связь контраста получаемых изображений от зарядового числа атомов Z . В таком случае отношение V_C/V_B должно быть равным отношению $Z_C/Z_B = 1.2$. Однако полученные результаты для двух разных позиций меньше на 7 и 10% соответственно. Как было отмечено во введении, иДФК является всего лишь приближением метода ЦМ и подобные искажения могут быть связаны с недостаточной точностью в определении отклонения ЦМ. Улучшения этого параметра можно достичь за счет использования для иДФК

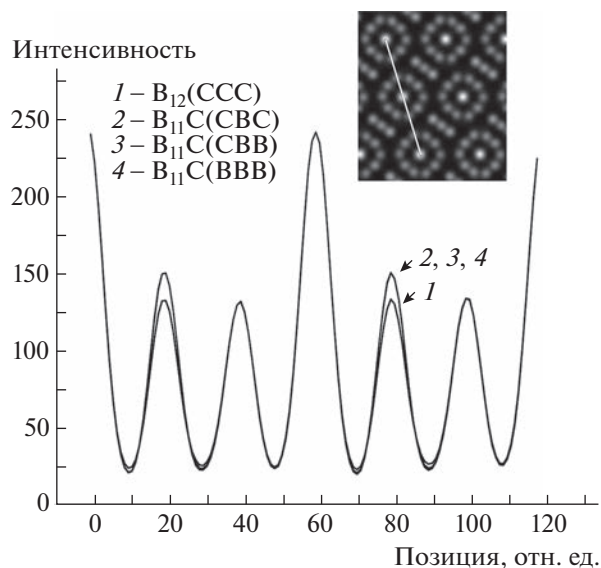


Рис. 6. Распределение интенсивности вдоль линии, показанной на вставке для структур $B_{12}(CCC)$, $B_{11}C(CBC)$, $B_{11}C(CBB)$ и $B_{11}C(BBB)$.

пиксельных детекторов вместо четырехсегментных. Такие детекторы широко используются в ПЭМ, однако из-за ограничений вычислительных мощностей пока не применяются для формирования иДФК [2].

Результаты показывают, что иДФК позволяет различить колонки, содержащие бор и углерод. Однако количественная разница между ними ниже той, которую можно ожидать от метода. Несмотря на то что при формировании иДФК-изображений шум частично подавляется, полного его отсутствия добиться практически невозможно. При этом на поверхности образца всегда присутствуют нарушенный слой и различные аморфные загрязнения из окружающей среды. Все это способствует отклонению интенсивностей от теоретических значений и может нивелировать разницу между интенсивностями рассеяния колонок бора и углерода.

Таким образом, могут быть сформулированы несколько рекомендаций для анализа не только политипов карбида бора, но и любых материалов, содержащих легкие элементы, методом иДФК:

— толщина образца должна быть менее 10 нм;

Таблица 1. Результаты расчета отношения полных интенсивностей рассеяния электронов колонками атомов В и С для политипов $B_{12}(CCC)$ и $B_{11}C(CBC)$

Положение колонки	Отношение V_C/V_B
Центр цепочки	1.12
Полярное	1.08

– требования к очистке поверхности образца от нарушенного слоя и загрязнений должны быть очень высокими;

– увеличение количества сегментов детектора может повысить точность метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере различных политипов карбида бора исследованы перспективы использования метода ИДФК для точного структурного анализа материалов, состоящих из легких элементов. Было выполнено моделирование ИДФК-изображений для политипов $B_{12}(CCC)$, $B_{12}(CVC)$, $B_{12}(CVB)$, $B_{11}C(CVC)$, $B_{11}C(CVB)$ и $B_{11}C(BVB)$. Профили распределения интенсивности показали различие изображений, формируемых колонками бора и углерода, хотя расчет полных интенсивностей рассеяния свидетельствует о том, что формируемый контраст немного отклоняется от линейной зависимости от Z . Отметим, что количественный анализ может быть осложнен естественным загрязнением образца. Одним из путей повышения точности может являться увеличение количества сегментов детектора, используемых для формирования ИДФК-изображений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams D.B., Carter C.B. The transmission electron microscope. Berlin: Springer, 1996. 757 p.
2. Lazić I., Bosch E.G.T. // Adv. Imaging Electron Phys. 2017. V. 199. P. 75. <https://doi.org/10.1016/bs.aiep.2017.01.006>
3. Hetherington C. // Mater. Today. 2004. V. 7. P. 50. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00571-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00571-1)
4. Rosenauer A., Gries K., Müller K. et al. // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 1171. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.05.003>
5. Molina S.I., Sales D.L., Galindo P.L. et al. // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.10.008>
6. LeBeau J.M., Findlay S.D., Allen J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 206101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.206101>
7. Dwyer C., Maunders C., Zheng C.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 191915. <https://doi.org/10.1063/1.4711766>
8. Yücelen E., Lazić I., Bosch E.G.T. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 2676. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20377-2>
9. Dekkers N.H., De Lang H. // Optik (Stuttg). 1974. V. 41. P. 452.
10. Shibata N., Kohno Y., Findlay S.D. et al. // J. Electron Microsc. (Tokyo). 2010. V. 59. P. 473. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfq014>
11. Lazić I., Bosch E.G.T., Lazar S. // Ultramicroscopy. 2016. V. 160. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.10.011>
12. Waddell E.M. // Optik (Stuttg). 1979. V. 54. P. 83.
13. Bosch E.G.T., Lazić I. // Ultramicroscopy. 2015. V. 156. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.02.004>
14. Thévenot F. // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. V. 6. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
15. Domnich V., Reynaud S., Haber R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 3605. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>
16. Chen M., McCauley J.W., Hemker K.J. // Science. 2003. V. 299. P. 1563. <https://doi.org/10.1126/science.1080819>
17. Ghosh D.S., Ghatu S., Tirumalai S.R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 1850. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01652.x>
18. Madhav R.K., Guo J.J., Shinoda Y. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 1052. <https://doi.org/10.1038/ncomms2047>
19. Reddy K., Liu P., Hirata A. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2483. <https://doi.org/10.1038/ncomms3483>
20. Brook R.J., Cahn R.W., Bever M.B. Concise encyclopedia of advanced ceramic materials. N.Y.: Pergamon Press, 1991. 592 p.
21. Ashbee K.H.G. // Acta Metall. 1971. V. 19. P. 1079. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90040-X)
22. Bai H., Ma N., Lang J. et al. // Mater. Des. 2013. V. 46. P. 740. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.053>
23. Sankaranarayanan S., Sabat R.K., Jayalakshmi S. et al. // Mater. Des. 2014. V. 56. P. 428. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.031>
24. Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. С. 432.
25. Clark H.K., Hoard J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 2115. <https://doi.org/10.1021/ja01251a026>
26. Ekbohm L.B., Amundin C.O. // Sci. Ceram. 1981. V. 11. P. 237.
27. Beauvy M. // J. Less Common Met. 1983. V. 90. P. 169. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90067-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90067-X)
28. Silver A.H., Bray P.J. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 247. <https://doi.org/10.1063/1.1730302>
29. Lee D., Bray P.J., Aselage T.L. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 4435. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/22/314>
30. Mauri F., Vast N., Pickard C.J. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 855061. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.085506>
31. Lazzari R., Vast N., Besson J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 3230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3230>
32. Hoard J.L., Hughes R.E. // Chem. Boron Its Compd. 1967. P. 26.

33. *Morosin B., Mullendore A.W., Emin D. et al.* // AIP Conference Proceedings. 1986. V. 140. P. 70.
<https://doi.org/10.1063/1.35589>
34. *Larson A.C.* // AIP Conference Proceedings. 1986. V. 140. P. 109.
<https://doi.org/10.1063/1.35619>
35. *Kwei G.H., Morosin B.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 8031.
<https://doi.org/10.1021/jp953235j>
36. *Walters K.L., Green G.L.* Thes. speech. Los Alamos Natl. Lab. "Adv. Plutonium Fuels", Los Alamos, 1970. P. 14.
37. *Kirfel A., Gupta A., Will G.* // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 1052.
<https://doi.org/10.1107/s0567740879005562>
38. *Emin D.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 6041.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6041>
39. *Yakel H.L.* // Acta Cryst. B. 1975. V. 31. P. 1797.
<https://doi.org/10.1107/S0567740875006267>
40. *Fujita T., Guan P., Madhav Reddy K. et al* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 021907.
<https://doi.org/10.1063/1.4861182>
41. *Демиденко Е.З.* Линейная и нелинейная регрессия. М.: Финансы и статистика, 1981. 304 с.
42. *Van Aert S., Verbeeck J., Erni R. et al.* // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. P. 1236.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.05.010>
43. *Бондаренко В.И., Васильев А.Л.* Тез. докл. XXVIII Рос. конф. по эл. микр. "Количественный анализ изображений точечных дефектов в ПРЭМ", Черноголовка 2020. С. 24.
44. *Гонзалес Р., Вудс Р.* Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2005. 1072 с.

ЛАБОРАТОРНЫЙ КОНУСНО-ЛУЧЕВОЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОТОМОГРАФ

© 2023 г. Ю. С. Кривоносов^{1,*}, А. В. Бузмаков¹, М. Ю. Григорьев¹, А. А. Русаков¹,
Ю. М. Дымшиц¹, В. Е. Асадчиков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: Yuri.S.Krivosov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработан опытный образец лабораторного конусно-лучевого рентгеновского микротомографа. Микротомограф собран на базе микрофокусного источника рентгеновского излучения, работающего в диапазоне ускоряющих напряжений 30–80 кВ. Проведена автоматизация работы микротомографа, создано программное обеспечение для реконструкции трехмерных изображений. Продемонстрированы результаты томографических исследований нескольких тестовых объектов с разрешением менее 10 мкм.

DOI: 10.31857/S0023476123010149, EDN: DPCSPN

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе технологического развития рентгеновская микротомография является востребованным инструментом для широкого круга научных и прикладных исследований. Высокая проникающая способность излучения рентгеновского диапазона позволяет применять томографические методы для изучения материалов, сильно различающихся по коэффициенту поглощения, включая мягкие ткани и элементы скелета животных и человека [1, 2], изделия медицинских технологий [3], керамики [4], металлы [5], изделия микроэлектроники [6] и т.д. Отметим, что с точки зрения существующей классификации под термином рентгеновская микротомография обычно понимают томографические измерения с разрешением на уровне от 1 до 50 мкм на образцах размером от 1 до 100 мм. Наилучшее качество рентгеновских микротомографических измерений в настоящее время достигается на источниках синхротронного излучения. Благодаря высокой интенсивности и уникальным характеристикам пучка синхротронные источники позволяют реализовать как простейшие оптические схемы, так и использовать дополнительные оптические элементы, повышающие разрешение до субмикронного уровня. Кроме этого, именно на синхротронных источниках созданы наилучшие условия для фазоконтрастной рентгеновской микротомографии [7].

Наряду с использованием синхротронных источников важным направлением развития при-

борной базы для микротомографии в течение последних десятилетий стало создание лабораторных рентгеновских микротомографов, доступных для широкого круга пользователей. Использование микрофокусных источников рентгеновского излучения также делает возможным получать фазовый контраст наряду с абсорбционным, при этом по имеющимся данным оптическое разрешение лучших лабораторных микротомографов становится сопоставимо с микротомографией на синхротронных станциях [8], в том числе, за счет применения современных нанофокусных рентгеновских источников с фокусным пятном субмикронного размера [9, 10].

Задачей настоящей работы было создание опытного образца лабораторного рентгеновского микротомографа для проведения научных исследований. При разработке конструкции микротомографа была взята за основу конусно-лучевая схема томографии. В отличие от параллельной томографической схемы, в которой разрешение определяется размером пикселя системы регистрации [11], конусно-лучевая схема позволяет осуществлять съемку исследуемого объекта с необходимым проекционным увеличением, что, в свою очередь, повышает разрешение системы. Ограничение по разрешению в конусно-лучевой схеме определяется, в первую очередь, размером источника. В отличие от медицинской томографии, где объект исследования неподвижен в процессе эксперимента, в конструкции лабораторных томографов обычно используют схему полу-

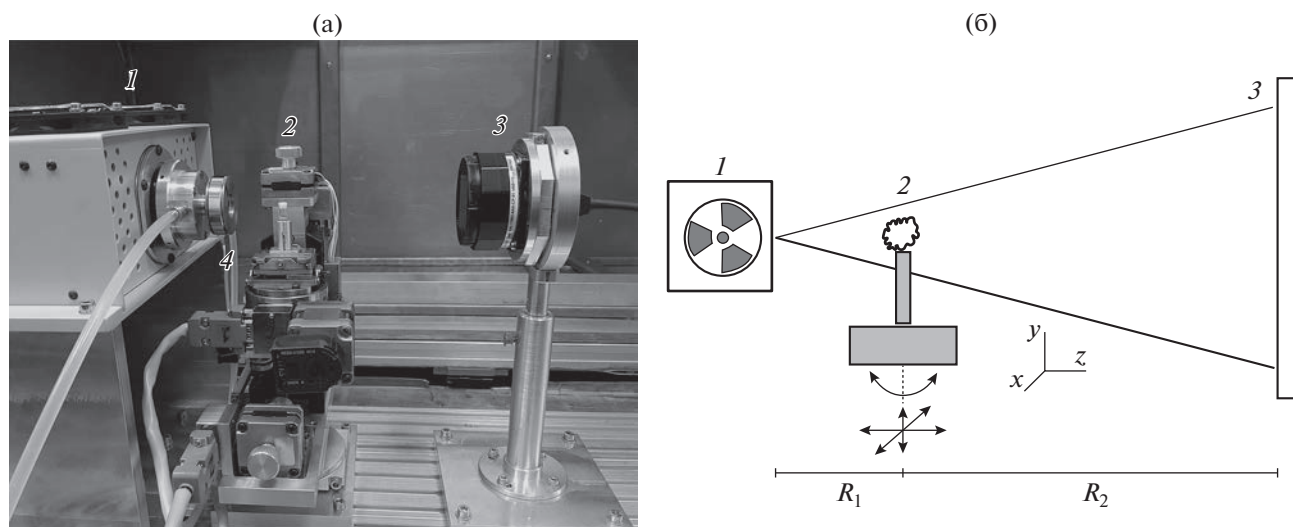


Рис. 1. Фотография (а) и принципиальная схема рентгенооптической части микротомографа (б): 1 – рентгеновский микрофокусный источник РАП-100; 2 – координатно-гониометрическая платформа для крепления исследуемого образца; 3 – рентгеновский детектор XIMEA; 4 – узел водяного охлаждения анодной пролетной трубы рентгеновской трубки с установленным фокусирующим магнитом.

чения теневых проекций, в которой источник и детектор статичны, а исследуемый образец вращается. Такая схема эксперимента дает возможность существенно снизить затраты на проектирование и комплектующие, уменьшить габариты томографа, а также обеспечить наилучшую механическую стабильность.

КОНСТРУКЦИЯ МИКРОТОМОГРАФА

Фотография и принципиальная схема рентгенооптической части микротомографа представлены на рис. 1. Все элементы оптической системы смонтированы на поверхности лабораторного стола. Источник, образец и детектор располагаются на оптической скамье с возможностью продольного перемещения. Максимально возможное расстояние между анодом рентгеновской трубки и плоскостью детектора составляет 560 мм. Проекционное увеличение оптической системы определяется соотношением $M = (R_1 + R_2)/R_1$, где R_1 – расстояние между источником и образцом, R_2 – расстояние между образцом и детектором (рис. 1б). Элементы рентгенооптической системы установки закрыты биологической защитой на основе свинца толщиной 3–4 мм. Такая защита эффективно экранирует рентгеновское излучение с энергией до 80 кэВ. Предусмотрен доступ к рентгенооптическим элементам микротомографа через две боковые дверцы для настройки эксперимента. Кроме этого, предусмотрено полное автоматическое откидывание колпака биологической защиты с помощью электрического линейного привода. Для прокладки управляющих

коммуникаций в корпусе биологической защиты предусмотрены рентгенозащитные каналы.

Источник рентгеновского излучения. Для генерации рентгеновского излучения выбран высоковольтный источник РАП-100 (производства ЗАО “ЭЛТЕХ-Мед”, г. Санкт-Петербург) с диапазоном ускоряющих напряжений 30–80 кВ. В источнике установлена микрофокусная рентгеновская трубка БС6 (производства АО “СВЕТЛАНА-РЕНТГЕН”, г. Санкт-Петербург) с анодом протекательного типа. Для получения необходимого спектра зондирующего излучения есть возможность применять данные трубки с анодами из таких материалов, как медь, молибден либо рений. Для стабилизации температуры анодного узла трубки в конструкции источника используется принудительное водяное охлаждение анодной пролетной трубы (4 на рис. 1а). Данная мера позволяет исключить возможные изменения линейных размеров пролетной трубы вследствие температурного расширения, а также повысить мощность на мишени анода. Максимальная мощность трубки в непрерывном режиме работы с системой водяного охлаждения составляет 8 Вт. Важным параметром, обеспечивающим разрешение в конусно-лучевой схеме, является размер фокусного пятна источника. По оценкам, представленным в работе [12], минимальный линейный размер a элементов, обнаруживаемых в структуре объекта, примерно равен половине размера s фокусного пятна источника ($a \geq s/2$). Для трубок БС6, по данным завода-изготовителя, номинальный размер фокусного пятна составляет 100 мкм. При использовании дополнительной магнитной фокусировки размер фокусного пятна можно умень-

шить до 20 мкм. В конструкции источника РАП-100 магнитная фокусировка реализована с помощью постоянного магнита (4 на рис. 1а). Настройка фокусного пятна трубки проводится посредством изменения положения постоянного магнита на оси пролетной трубы. Отметим, что эффективный размер фокусного пятна источника будет больше, чем размер пучка электронов на аноде трубки вследствие диффузного рассеяния электронов в материале мишени. Площадь возбуждения рентгеновского излучения также будет увеличиваться при увеличении ускоряющего напряжения трубки [13]. В настоящей работе для измерения эффективного размера фокусного пятна источника использовали методику косвенных измерений, известную в литературе, как “метод края”. Методика основана на определении величины геометрической нерезкости изображения на границе тестового объекта [14, 15]. Были проведены измерения размеров эффективного фокусного пятна источника во всем диапазоне ускоряющих напряжений. Результаты измерений представлены на рис. 2. Согласно полученной зависимости линейные размеры фокусного пятна постепенно увеличиваются с 17.5 до 23.5 мкм по мере роста ускоряющего напряжения.

Характеристики детектора рентгеновского излучения. Для регистрации рентгеновского излучения в конструкции микротомографа использован детектор XIMEA MH110XC-KK-FA (<https://www.ximea.com>) с размером пикселя 9 мкм и полем зрения $36 \times 24 \text{ мм}^2$. Диапазон рабочих энергий детектора составляет 7–100 кэВ. В детекторе установлена 11 мегапиксельная CCD-матрица модели KA1011002 размером 4032×2688 пикс². Для охлаждения матрицы используется элемент Пельтье. Фронтальным чувствительным элементом детектора является скинтиллятор GadOx:Eu толщиной 22 мкм и размером зерна 2.5 мкм, который преобразует рентгеновские кванты в видимый свет. Максимальная частота кадров детектора составляет 2.1 кадр/с. Подключение детектора к компьютеру осуществляется с помощью интерфейса IEEE1394A Firewire.

Узел крепления исследуемого образца. Для крепления образца разработана автоматизированная координатно-гониометрическая платформа (КГП) (2 на рис. 1). Исследуемый образец устанавливается на гониометрическое устройство КГП, которое обеспечивает вращение вокруг вертикальной оси в диапазоне 360° . Позиционирование гониометрического устройства в плоскости, перпендикулярной оптической оси пучка, осуществляется с помощью горизонтального и вертикального перемещений. В конструкции КГП установлены три шаговых двигателя, обеспечивающих дискретность вращения гониометра 0.01° и дискретность вертикального и горизонтального

Размер фокусного пятна, мкм

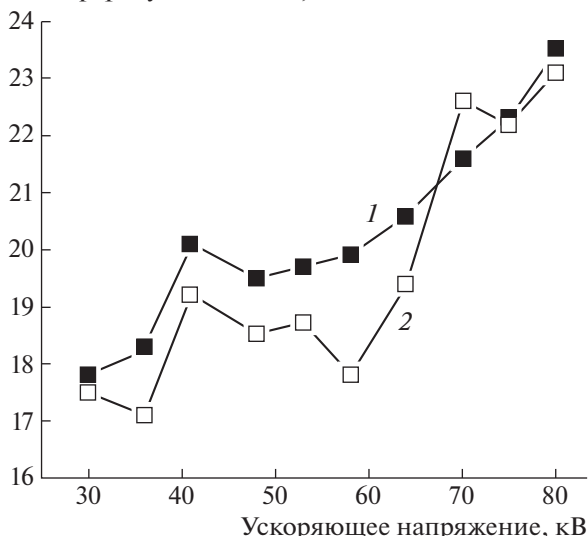


Рис. 2. Зависимость размеров эффективного фокусного пятна источника от ускоряющего напряжения: 1 — вертикальное направление; 2 — горизонтальное направление. Измерения проведены на трубке с медным анодом.

перемещений 0.0025 мм. Для совмещения исследуемого образца с осью вращения на верхней плоскости гониометрического устройства установлены два взаимно перпендикулярных линейных перемещателя.

Система автоматизации микротомографа. Для проведения экспериментов разработана полностью автоматизированная система управления микротомографом. С ее помощью возможно задавать параметры эксперимента, осуществлять сканирование исследуемого образца и мониторинг в процессе эксперимента, проводить сбор и хранение первичных томографических данных. Пользовательский интерфейс системы управления реализован в виде интернет-страницы, расположенной на основном томографическом сервере ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Подключение может осуществляться как из локальной сети, так и через сеть Интернет.

ОБРАБОТКА ТОМОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе микротомографического эксперимента собираются три набора данных. Во-первых, регистрируются проекции “темнового тока” детектора I_{DARK} — сигнал детектора в отсутствие рентгеновского излучения, обусловленный тепловой генерацией заряда в полупроводниковой матрице. Во-вторых, проводится измерение проекций зондирующего пучка I_{EMPTY} в отсутствие образца, для чего образец выдвигается из поля

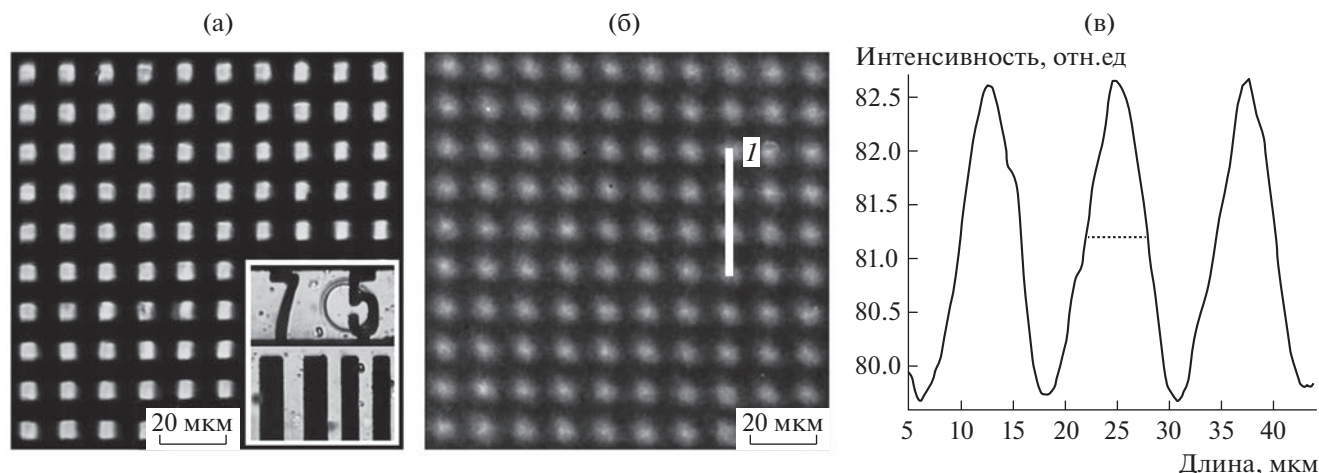


Рис. 3. Двумерная проекция золотой сетки с размером стенки 6 мкм и периодом 12 мкм: измерение с помощью оптического микроскопа (а); измерение на микротомографе (б) (материал анода Re, ускоряющее напряжение 35 кВ, проекционное увеличение $M = 25.6$); профиль интенсивности вдоль линии 1 (в).

зрения детектора. Далее проводится съемка теневых проекций исследуемого образца I_{DATA} в диапазоне углов $0-360^\circ$ с шагом 0.5° . Стандартный расчет нормированных проекций проводили согласно выражению

$$I_{\text{NORM}} = (I_{\text{DATA}} - I_{\text{DARK}}) / (I_{\text{EMPTY}} - I_{\text{DARK}}).$$

На следующем этапе предварительной обработки данных выполняли проверку и коррекцию инварианта Радона методом, описанным в [16]. Условие коррекции заключалось в том, что интегральная интенсивность нормированной и логарифмированной проекции должна сохраняться для всех угловых положений объекта (выполнение радоновского инварианта). Далее проводили поиск оси вращения объекта, а также проверку углового отклонения оси вращения от вертикали в плоскости, перпендикулярной оптической оси. Томографическую реконструкцию выполняли с помощью алгоритма FDK [17] с использованием программного пакета “ASTRA-TOOLBOX” [18].

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С целью проверки работы созданного микротомографа провели измерения различных тестовых образцов. В первую очередь для оценки разрешения рентгенооптической системы микротомографа была исследована регулярная сетка из золота с размером стенок в плоскости объекта 6 мкм и периодом 12 мкм. На рис. 3а показано изображение сетки, полученное с помощью оптического микроскопа LOMO БИОЛАМ М-1. Проекция сетки, измеренная с помощью микротомографа, представлена на рис. 3б. На основе измеренной томографической проекции вычисляли размер перегородок сетки, для этого строи-

ли профиль их интенсивности, как показано на рис. 3в. За размер перегородки принимали значение ширины ее профиля на полувысоте, усредненное по нескольким измерениям. Размер перегородки золотой сетки, измеренный таким образом, составил 6.1 мкм. На основании проведенных измерений золотой сетки можно считать, что предельно возможное разрешение оптической системы созданного микротомографа находится на уровне 6 мкм.

Была сделана томография трехмерного матрикса из биodeградируемого полимера. Данные матриксы относятся к классу перспективных материалов для решения задач регенеративной медицины. Они находят широкое применение при восстановлении целостности и функций тканей и органов с использованием биоискусственных тканеинженерных конструкций. Образец был изготовлен методом сверхкритической флюидной пластификации D,L-полилактида марки Purasorb PDL-05 и его последующего вспенивания в цилиндрических пресс-формах [19]. Особенностью данного образца является наличие развитой пористой структуры с размерами пор и перегородок в широком диапазоне длин от единиц микрон до миллиметров. Результаты томографии полимера PDL-05 представлены на рис. 4. Была сделана оценка толщин тонких перегородок полимерного матрикса. Для этого, так же как описано выше, по томографическому изображению строили профиль перегородки и измеряли его ширину на полувысоте. Измеренные таким образом толщины нескольких наиболее тонких перегородок оказались в диапазоне 8–11 мкм.

В качестве биологического образца с большим коэффициентом поглощения была выбрана плечевая кость монгольской песчанки. Данный об-

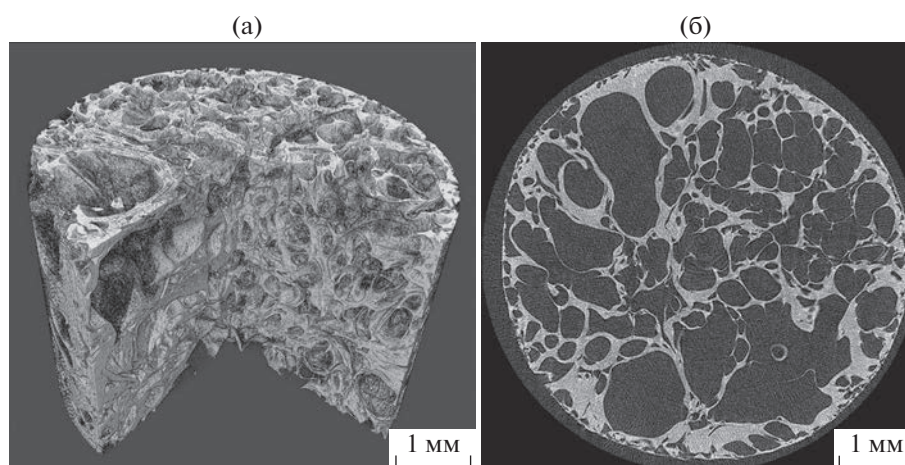


Рис. 4. Трехмерное томографическое изображение с вырезанным сегментом (а) и аксиальное томографическое сечение (б) образца пористого полилактидного матрикса PDL-05 (материал анода Re, ускоряющее напряжение 35 кВ, проекционное увеличение $M = 4.0$).

разец является перспективным объектом для изучения влияния космической невесомости на элементы скелета амниот [20]. Трехмерное томографическое изображение плечевой кости представлено на рис. 5. Следует отметить, что использование полихроматического тормозного спектра рентгеновского излучения и сильное поглощение костной ткани приводят к “ужесточению пучка” по мере прохождения через образец и появлению “эффекта чаши” на восстановленных томографических изображениях. Для компенсации “эффекта чаши” в оптическую схе-

му дополнительно устанавливали Al-фильтр толщиной 140 мкм между источником и образцом, а также выполняли процедуру автоматической коррекции синограмм по алгоритму, описанному в [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны первые экспериментальные результаты, полученные на опытном образце лабораторного рентгеновского микротомографа, созданного в ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Микротомограф работает в конусно-лучевой томографической схеме, диапазон ускоряющих напряжений микрофокусного источника рентгеновского излучения составляет 30–80 кВ. Проведен полный цикл томографического эксперимента, включая получение первичных томографических данных, математическое восстановление трехмерного изображения объекта и визуализация полученных результатов. На ряде тестовых объектов продемонстрировано оптическое разрешение микротомографа менее 10 мкм.

Авторы выражают благодарность В.К. Попову, С.В. Савельеву, В.И. Гулимовой за образцы, предоставленные для измерений, Е.Н. Потрахову — за консультации при выполнении работы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (по работам “проведение микротомографических исследований”) и по Соглашению № 075-15-2021-136 от 12.10.2021 г. (по работам “конструирование микротомографа с микрофокусным источником”).



Рис. 5. Трехмерное томографическое изображение (сагитальное сечение) проксимальной части плечевой кости монгольской песчанки (материал анода Re, ускоряющее напряжение 65 кВ, проекционное увеличение $M = 4.6$, Al-фильтр толщиной 140 мкм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.A., Windmill J.F., Tanner K.E. et al. // Bone Reports. 2020. V. 12. P. 100233.
<https://doi.org/10.1016/j.bonr.2019.100233>
2. Bikis C., Thalmann P., Degrugillier L. et al. // J. Neurosci. Methods. 2018. V. 294. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.jneumeth.2017.11.005>
3. Cresswell-Boyes A.J., Barber A.H., Mills D. et al. // J. Microsc. 2018. V. 272. № 3. P. 207.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12725>
4. Machado A.S., Oliveira D.F., Gama Filho H.S. et al. // X-Ray Spectrom. 2017. V. 46. № 5. P. 427.
<https://doi.org/10.1002/xrs.2786>
5. Lame O., Bellet D., Michiel M.D. et al. // Nucl. Instrum. Methods. B. 2003. V. 200. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/s0168-583x\(02\)01690-7](https://doi.org/10.1016/s0168-583x(02)01690-7)
6. Carlton H.D., Elmer J.W., Li Y. et al. // JoVE (Journal of Visualized Experiments). 2016. V. 110.
<https://doi.org/10.3791/53683>
7. Wilde F., Ogurreck M., Greving I. et al. // Am. Inst. Phys. Conference Proc. 2016. V. 1741. № 1. P. 030035.
<https://doi.org/10.1063/1.4952858>
8. Migga A., Schulz G., Rodgers G. et al. // J. Med. Imaging. 2022. V. 9. № 3. P. 031507.
<https://doi.org/10.1117/1.JMI.9.3.031507>
9. Sasov A., Pauwels B., Bruyndonckx P. // Developments in X-Ray Tomography VII. — SPIE. 2010. V. 7804. P. 225.
<https://doi.org/10.1117/12.860340>
10. Nachtrab F., Hofmann T., Speier C. et al. // J. Instrum. 2015. V. 10. № 11. P. C11009.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/10/11/C11009>
11. Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>
12. Мазуров А.И., Потрахов Н.Н. // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2019. Т. 22. № 3. С. 53.
<https://doi.org/10.32603/1993-8985-2019-22-3-x-x>
13. Гоулдстейн Дж., Яковиц Х., Ньюбэри Д. и др. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. М.: Мир, 1978. 656 с.
14. ГОСТ 22091.9-86, Приборы рентгеновские. Методы измерения размеров эффективного фокусного пятна X-ray devices. The methods of measuring effective focus spot size. 1986
15. European Standard EN 12543-5:1999 “Non-destructive testing Characteristics of focal spots in industrial X-ray systems for use in non-destructive testing — Measurement of the effective focal spot size of mini and micro focus X-ray tubes”. 1999
16. Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Известия РАН. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 2. С. 194.
<https://doi.org/10.1134/S0367676519020066>
17. Feldkamp L.A., Davis L.C., Kress J.W. // J. Opt. Soc. Am. 1984. V. 1. P. 612.
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.1.000612>
18. Van Aarle W., Palenstijn W.J., Cant J. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. № 22. P. 25129.
<https://doi.org/10.1364/OE.24.025129>
19. Bogorodskii S.E., Vasilets V.N., Krotova L.I. et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2013. V. 4. № 5. P. 448.
<https://doi.org/10.1134/S2075113313050043>
20. Krivonosov Y.S., Gulimova V.I., Buzmakov A.V. et al. // Frontiers Physiol. 2021. V. 12. P. 2161.
<https://doi.org/10.3389/fphys.2021.752893>
21. Ingacheva A.S., Chukalina M.V. // Math. Problems Eng. 2019. V. 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2019/1405365>

НЕКРОЛОГИ

*Уходят люди... Их не вернуть.
Их тайные миры не возродить.
И каждый раз мне хочется опять
от этой невозвратности кричать.*
Е. Евтушенко

ЛЕВ АБРАМОВИЧ ФЕЙГИН.

Портрет на фоне эпохи (17.04.1928–15.05.2022)

DOI: 10.31857/S0023476123010174, EDN: DQDADL



В мае 2022 г. ушел из жизни один из выдающихся отечественных кристаллографов — Лев Абрамович Фейгин, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации.

В яркой биографии Льва Абрамовича во многом отразилась история нашей страны, отечественной науки. Подростком он пережил Великую Отечественную войну, в трудные послевоенные годы учился на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. В МГУ на способного студента Л. Фейгина обратил внимание его будущий научный руководитель прославленный физик А.И. Шальников, который стал активно привлекать его к научным исследованиям в своей лаборатории в Институте физических проблем АН СССР. Именно

там Л. Фейгин познакомился с А.П. Александровым и сохранил глубокое уважение к этому легендарному человеку на всю жизнь.

В 1950 г. Лев Фейгин с отличием окончил физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, начался его путь в большую науку. Это десятилетие было насыщенным самыми разными событиями: от окончания борьбы с космополитизмом, XX съезда КПСС, Всемирного фестиваля молодежи и студентов в Москве, до старта гражданской атомной энергетики, первого в мире искусственного Спутника Земли, первого в мире атомного ледокола «Ленин».

Очень важным стало это десятилетие и в судьбе Л.А. Фейгина. В знаменитом шуточном противостоянии физиков и лириков того времени Лев Абрамович успешно представлял обе стороны. Он блестяще владел русским языком, тонко чувствовал его, любил искать одинаковые корни в словах, казалось бы, непохожих, угадывая их лингвистическую связь. Всю свою жизнь Лев Абрамович оставался знатоком литературы, очень любил слушать произведения А.С. Пушкина, М.И. Цветаевой, А.А. Ахматовой, И.А. Бродского в исполнении Михаила Казакова. Он сам часто читал друзьям Н.В. Гоголя, М.А. Булгакова и особенно пролог к роману “Жизнь господина де Мольера”. Льву Фейгину легко давались и иностранные языки: немецкий, английский, французский и последнее увлечение — итальянский.

Широчайшая эрудиция Л. Фейгина, его восприимчивость и интерес ко всему новому в науке, безусловно, способствовали успешному продвижению молодого ученого, в том числе на пути к защите кандидатской диссертации, которая состоялась в 1958 г. в Институте физической химии АН СССР на тему “Рентгеноструктурное исследование тонкого диспергирования и влияние адсорбции на этот процесс”.

1959 г. стал одним из самых важных в судьбе Льва Фейгина. Он пришел в Институт кристаллографии АН СССР, в котором проработал более 50 лет, до последнего дня. Это был период бурного развития нового научного направления — белковой кристаллографии. В нашей стране у его истоков стоял Б.К. Вайнштейн, добившийся в последующие годы выдающихся успехов в этой междисциплинарной области. Лев Абрамович на протяжении многих лет был одним из самых ярких ученых, занимавшихся изучением структуры белков в отечественной науке. Именно его идея об исследованиях по изучению структуры белковых макромолекул не в кристаллах, а в растворах, т.е. в условиях, приближенных к естественным, — по природоподобным образцам, дала старт развитию в Институте кристаллографии нового перспективного направления — малоуглового рентгеновского рассеяния.

Л.А. Фейгин очень тщательно подбирал сотрудников, четко определяя творческие и деловые качества каждого, сначала в Сектор, а затем и в организованную под его руководством Лабораторию малоуглового рассеяния. Не случайно в последующие годы исследования коллектива ученых и инженеров его лаборатории во многом определили развитие этого метода практически во всех аспектах: были разработаны элементы теории малоуглового рассеяния, развиты алгоритмы как первичной обработки данных рассеяния, так и программ структурной интерпретации. В лаборатории под руководством Л.А. Фейгина были спроектированы и построены малоугловые многофункциональные дифрактометры с позиционно-чувствительными детекторами, которые в то время не имели мировых аналогов, да и сейчас отвечают самым высоким требованиям к установкам такого типа.

Нельзя не вспомнить, что Лев Абрамович был не только прекрасным руководителем по всем научным, организационным аспектам, но и очень отзывчивым человеком. Он вникал в житейские проблемы своих коллег, помогал им от всего сердца не только добрым советом, но и делом.

В 1975 г. Лев Абрамович защитил докторскую диссертацию “Рентгеновское малоугловое исследование структуры биополимеров в растворе”. Его книга “Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние” по сей день является теоретическим и практическим руководством для нескольких поколений исследователей.

Также очень важной стала в биографии Л. Фейгина середина 1980-х годов, когда под его руководством была создана группа молекулярного конструирования, основанного на методе Ленгмюра–Блоджетт. В ней был выполнен ряд интереснейших исследований по созданию мно-

гокомпонентных и многослойных тонких органических пленок, проведен их структурный анализ с помощью рентгеновской и нейтронной рефлектометрии, электронной дифракции. В этих первых экспериментах с ленгмюровскими пленками и другими нанобиообъектами начиналось изучение биологических и биоорганических объектов в нативном состоянии — предтеча мощного теперь междисциплинарного направления, олицетворяющего сближение органического и неорганического миров. Таким образом, Л.А. Фейгин был одним из первопроходцев в отечественной науке в области нано- и биотехнологий.

Примерно в это же время Л. Фейгин начал сотрудничество с молодым руководителем только что созданной Лаборатории рентгеновской оптики и синхротронного излучения Михаилом Ковальчуком, активно развивавшим в Институте кристаллографии это новое для отечественной науки направление. Несмотря на большую разницу в возрасте, у них нашлось много общих научных интересов, в основе которых лежало прежде всего понимание важности для следующего этапа науки изучения образцов природоподобия, в том числе в области когерентного взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, использования синхротронного излучения для широкого спектра материаловедческих задач, в частности биологического материаловедения — значимости биоорганических ленгмюровских пленок и процессов самоорганизации. Их дружеское и научное общение продолжалось долгие годы.

С 1985 г. Лев Абрамович Фейгин бессменно руководил общемосковским междисциплинарным семинаром “Ленгмюровские пленки и ансамбли амфифильных молекул”, принять участие в котором почитали за честь многие видные российские и зарубежные ученые. В течение многих лет Л.А. Фейгин был членом редколлегии журналов “Кристаллография” и “Molecular Materials”, почетным членом Венгерского биофизического общества.

За свои научные достижения Л.А. Фейгин был удостоен Международной премии в области нанотехнологий RUSNANOPRIZE в 2010 г., в 2012 г. ему была присуждена премия имени Е.С. Федорова Российской академии наук за цикл работ “Структурообразование и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии”, а в 2019 г. он был награжден медалью ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени.

Можно еще долго перечислять научные достижения Льва Фейгина. Но еще больше в его яркой и творческой личности привлекали к нему людей всех поколений его человеческие качества. Одной из неопенимых его черт было умение слушать со-

беседника, эмоционально сопереживать, советовать и помогать. Исключительное человеческое обаяние Льва Абрамовича, его деликатный и уважительный стиль взаимодействия с людьми располагали к нему и юных студентов, и светила науки. Под руководством Л.А. Фейгина успешно защитилось множество дипломников различных московских ВУЗов и кандидатов наук. При его поддержке было написано и несколько докторских диссертаций.

Нельзя забыть его низкий глубокий голос, блестящий дар рассказчика, острый юмор, что делало его замечательным собеседником и душой лю-

бого общества — от научной конференции до дружеского круга.

Лев Абрамович Фейгин, несмотря на возраст, работал практически до самого последнего момента, ему была интересна жизнь во всех ее проявлениях. Поэтому его уход стал потрясением для всех друзей, коллег и учеников. Мы понесли тяжелую потерю. Светлая память о выдающемся ученом и замечательном человеке Льве Абрамовиче Фейгине навсегда сохранится в сердцах и умах его благодарных учеников, соратников, близких людей.